

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

Genie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Conception et realisation d'un appareil
de mesure de la tension de vapeur et de
calcul de la chaleur de vaporisation
Contribution à des courbes de type
Cox. chart pour différents hydrocarbures.*

Proposé par :

P^r S. E. CHITOUR

Etudié par :

M. ZAIR

Dirigé par

P^r S. E. CHITOUR

PROMOTION
Juillet 1993

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

Genie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Conception et realisation d'un appareil
de mesure de la tension de vapeur et de
calcul de la chaleur de vaporisation
Contribution à des courbes de type
Cox. chart pour different hydrocarbures.*

Proposé par :

P^r S. E. CHITOUR

Etudié par :

M. ZAIR

Dirigé par

P^r S. E. CHITOUR

PROMOTION

Juillet 1995

يسمح بقياس ضغط البخار.

موضوع: يمثل البحث في دراسة وإنجاز جهاز يسمح بقياس دقيقا لضغط بخار الأجسام الصافية، مجموعة الأجسام الصافية والأجزاء البترولية.

في المرحلة الثانية، نقارنا نتائجنا المتحصل عليها التجريبية تطابقها مع النتائج النظرية وبوسائل تجريبية أخرى وقد قيمنا أيضا حرارة التبخر لمختلف الأجسام الصافية، مجموعة الأجسام الصافية، والأجسام البترولية. وقد استغلنا في مرحلة أخرى بيانات من نوع «كولس شارت»، لحساب ضغط البخار لمختلف الأجسام الصافية، مجموعة الأجسام الصافية والأجزاء البترولية.

sujet: Conception et réalisation d'un appareil de mesure de la tension de vapeur.

Resumé: il s'agit de concevoir et de réaliser un appareil permettant de mesurer les tensions de vapeur de corps purs, mélanges de corps purs et des fractions pétrolières. Dans un second temps, nous avons comparé les résultats obtenus expérimentalement avec ceux calculés par différentes corrélations et par d'autres méthodes citées dans la littérature. Nous avons aussi calculé les chaleurs de vaporisation pour les différentes familles de corps purs, de mélanges de corps purs et des fractions pétrolières. Dans une autre partie de ce travail, nous avons tracé et utilisé des abaques de type « Cox-chart » pour déterminer la tension de vapeur des différents hydrocarbures.

Subject: Conception and realization of vapor pressure measurement system.

summary: IT'S about conception and realization of apparatus wich may help us to measure The vapor pressure of pur corps, Combination of pur corps and finally of pétroleum fraction. THEN we have cheked (compared) The results obtaned by experiance with those obtaned with differents Correlations and other methods. we have also tended to calculate the heat of vaporisation for pur corps, combination of pur corps and for a fractions of pétroleum.

MEMBRES DE JURY

PRESIDENT : M^r Ahmed Zaid : maitre assistant à L'ENP

EXAMINATEURS :- M^r Benidir : maitre assistant à L'ENP

- M^r Ben youcef : maitre assistant à L'ENP

- M^{me} Haddoum : maitre assistante à L'ENP

PROMOTEUR : - M^r S.E. Chitour : professeur à L'ENP

DEDICACE

- *A mes tres chers parents qui
ont tant sacrifies et tant soufferts pour moi .*
- *A mon cher pere regrette .*
- *A ma chere mere .*
- *A tous ceux qui sont chers*

Je dédie ce modeste travail

Mustapha ZAIR

REMERCIEMENTS

Je tiens a transmettre mes sinceres remerciements a Mr le Pr S. E. CHITTOUR , pour ces multiples et precieux conseils qui ont permis la realisation de ce projet .

J'exprime ma sincere reconnaissance a *Mr Ahmed Zaid maitre Assistant a l'ENP* pour l'honneur *qu'il* me fait de presider le jury .

Mes remerciements vont aussi a tous les membres de jury pour me faire l'honneur de juger mon travail .

Je remercie egalement tous les enseignants qui ont contribue a l'aboutissement de ma formation .

J'exprime mes sinceres remerciements a toutes les personnes qui m'ont aide et soutenus pendant la duree de mon travail .

Mustapha ZAIR

TERMES UTILISES

P : pression

t , T : Température

P_v (T_v) : pression (tension) de vapeur

Δv : variation de volume

V_g : volume du gaz

V_L : volume du liquide

T_c , P_c : température et pression critique

w : facteur acentrique

T_r , P_r : température et pression critique

Z : facteur acentrique

T_{eb} : température d'ébullition normale

T_{ebr} : température d'ébullition reduite

T_{pc} , P_{pc} : température et pression pseudo critique

R : constante des gaz parfaits

P_a : pression atmosphérique

T_{vv} : tension de vapeur vraie

T_{vr} : tension de vapeur REID

ΔH_v : chaleur latente de vaporisation

x_i : fraction molaire

Hg : mercure

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE

I- PREMIER CHAPITRE :

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TENSION DE VAPEUR

I.1- Tension de vapeur d'un corps pur	4
1.1.1- Définition	4
1.1.2- Relation thermodynamique entre la tension de vapeur et température : Equation de CLAPEYRON	5
I.1.3- Calcul de la tension de vapeur à partir des correlations	8
1.1.3.1- Equation d'ANTOINE	8
1.1.3.2- Equation de CALINGEART DAVIS	9
1.1.3.3- Correlation CHITOUR DERMOUNE	10
I.1.4- Calcul de la tension de vapeur à partir des équations empiriques	12
I.1.4.1- Equation de RIEDEL	12
I.1.4.2- Equation de KALKWARF	12
I.1.4.3- Expression de tension de vapeur en coordonnées critiques	12
I.1.4.4- Equation de PITZER	13
I.1.4.5- Expression de RANKINE	14
I.1.4.6- Expression de KIRCHOFF	14
I.1.4.7- Expression d'UNWIN	15
I.1.4.8- Les équations de THODOS	15

I.1.5-	Calcul de la tension de vapeur à partir des abaques Utilisation d'un corps pur de référence : abaque de cox-othmer	15
I.1.6-	Utilisation de la nomographie pour la détermination de la tension de vapeur des corps purs et des fractions pétrolières ...	17
I.2-	Tension de vapeur d'un mélange de corps purs	18
I.3-	Tension de vapeur d'une fraction petroliere	18
I.3.1-	Estimation de la tension de vapeur REID à partir des points 5 % et 20 % ASTM	20
I.3.2-	tension de vapeur des gasolines (essences)	20

II DEUXIEME PARTIE :

L'ENTHALPIE DE VAPORISATION

II.1-	Definition de l'enthalpie de vaporisation	21
II.2-	Enthalpie de vaporisation d'un corps pur	22
II.2.1-	Règle de MAXWELL	22
II.2.2-	Méthode de calcul	23
II.2.3-	Calcul de l'enthalpie de vaporisation à partir des corrélations	26
II.2.3.1-	Corrélation de PITZER	26
II.2.3.2-	Corrélation de CHEN	27
II.2.3.3-	Corrélation de RIEDEL	27
II.2.3.4-	Corrélation de WATSON-THESSON	27
II.2.3.5-	Equation de CLAPEYRON	28
II.2.3.6-	Corrélation basée sur la loi des états correpondants	29
II.2.3.7-	Règle de TROUTON	29
II.2.3.8-	Regle de KISTIAKOWSKY	30
II.2.3.9-	Equation de HAGGNMACHER	30

II.2.3.10- Corrélation sur le ΔH_v pour les hysrocarbures légers	31
II.3- Chaleur latente de vaporisation d'une fraction pétrolière	32
II.4- Variation de la chaleur latente de vaporisation avec la température	33

PARTIE CALCUL

I- Introduction	34
II- Tracé des abaques	34
III- Vérification de la validité des abaques	52
III.1- Vérification pour les corps purs	52
III.2- Vérification mixte	65
III.3- Vérification pour les fractions pétrolières	68
IV- Conclusion	71

PARTIE EXEPRIMENTALE

1- Description de l'appareillage	72
2- Mode opératoire	73
3- Substances étudiées	75
3.1- Etude expérimentale des tensions de vapeur des corps purs	75
3.2- Etude expérimentale des mélanges de corps et de fraction pétrolière	75
4- Méthode de calcul	76
5- Tableaux de courbes des essais	77
6- Etude comparative des tensions de vapeur et chaleur de vaporisation expérimentale et théoriques	96
6.1- Etude de la tension de vapeur	96

6.2- Commentaire des resultats	101
6.3- Etude comparative de la chaleur de vaporisation	102
6.4- Calcul de la chaleur de vaporisation	103
6.5- Commentaire des résultats	106
CONCLUSION GENERALE	107
BIBLIOGRAPHIE	109
ANNEXE	111

INTRODUCTION

L'industrie du raffinage dans le monde, met en oeuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut une gamme de produits commerciaux allant du gaz jusqu'au coke . Ces produits commerciaux doivent répondre à des spécifications internationales bien définies pour qu'ils soient commercialisés .

Parmi ces spécifications; la tension de vapeur (pression de vapeur) qui joue un rôle important dans la détermination de la qualité des produits légers issus de la distillation du pétrole notamment les essences et tous les carburants et combustibles à moteurs .

Les spécifications de tension de vapeur des essences, imposent un maximum à ne pas dépasser; de 0,8 bar du 1er octobre jusqu'au 31 mars et de; 0,65 bar du 1er avril jusqu'au 30 septembre .

Pour les essences, les éléments volatils favorisent le démarrage à froid en hiver, mais risquent de provoquer le givrage du carburateur pendant la mise en température du moteur par suite de l'humidité atmosphérique .

On remédie à cet inconvénient, en limitant la tension de vapeur et en ajoutant des additifs antigivres .

De même en été; une trop proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation de "bouchon de

vapeur" .

La tension de vapeur conditionne directement les pertes au cours du stockage et de la manutention . Les ennuis causés par la variation anarchique de la tension de vapeur nous imposent son étude, afin de délimiter le domaine, dans lequel doit se situer la tension de vapeur des produits pétroliers .

Plusieurs raffineurs du pétrole prévoient que la qualité des essences dans les années 1990 devra subir une variation de la pression REID à 37,8 °C (100°F) .

Cette variation au futur est due à l'élargissement de la coupe de distillation, ce qui entraîne une diminution de la tension de vapeur, afin d'avoir un rendement plus élevé en essences sur les bruts .

Vue l'importance de la connaissance de tension de vapeur des produits pétroliers, notre travail, a pour objet la conception et la réalisation d'un appareil à l'échelle laboratoire à partir d'éléments simples, permettant la mesure avec une relative bonne précision des tensions de vapeur , de corps purs , mélanges de corps purs et des fractions pétrolières .

Ce travail comportera trois parties principales . Dans une première partie théorique , le point sera fait sur l'étude thermodynamique de la tension de vapeur , utiliser et comparer les différentes corrélations et abaques proposés pour le calcul de la tension de vapeur des différents corps purs , mélanges de corps purs et fractions pétrolières .

Vue la relation thermodynamique qui existe entre la tension de vapeur et la chaleur de vaporisation nous procéderons aussi à l'étude thermodynamique de la chaleur de vaporisation .

Dans une deuxième partie de calcul ; le point sera fait sur les méthodes graphiques pour la détermination de la tension de vapeur , en traçant plusieurs abaques de, cox-chart en prenant des différents corps de référence , permettant de calculer la tension de vapeur à n'importe quelle température .

Dans la 3ème partie , nous procéderons à la mesure expérimentale des tensions de vapeur des corps purs , mélanges de corps purs et des fractions pétroliers , après avoir bien sur élaboré l'appareil de mesure .

Après cela , il s'agira pour nous d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus pour les comparer avec ceux de la théorie et pour calculer la chaleur de vaporisation pour les différentes familles d'hydrocarbures purs , mélanges d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières et ce en traçant les courbes donnant la variation de la pression de vapeur en fonction de la température et les courbes donnant $\log P$ en fonction de $1/T$.

CHAPITRE I

ETUDE THERMODYNAMIQUE
DE LA TENSION DE VAPEUR

I.1- TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR :

I.1.1- Définition :

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

On peut dire aussi que la tension de vapeur (pression de vapeur) est la pression au dessus d'un liquide à une température donnée . ce liquide est en équilibre avec sa vapeur .

La tension de vapeur est une fonction croissante de la température et elle est spécifique pour chaque corps pur .

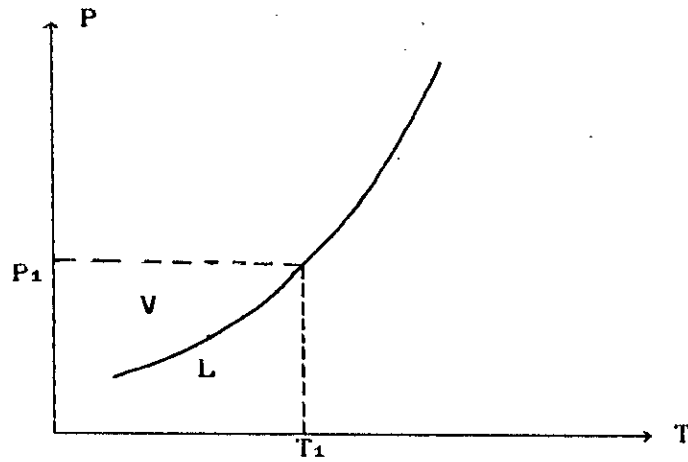


FIG 1.1 COURBE DE VARIATION DE TENSION DE VAPEUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Il existe de nombreux diagrammes représentant les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures jusqu'à 8 ou 10 atomes de carbones .

1.1.2- Relation thermodynamique entre la tension de vapeur et la température : Equation de CLAPEYRON :

L'équation de CLAPEYRON est donnée sous la forme :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T (V_g - V_L)} \quad (1)$$

où : P : tension de vapeur .

T : température en °K .

$V_g - V_L$: variation de volume .

ΔH_v : chaleur de vaporisation moléculaire .

Généralement le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur , et en assimilant la vapeur à un gaz parfait , on aura alors :

$$V_L \ll V_g \rightarrow V_g - V_L = V_g, \quad \text{avec } V_g = RT / P .$$

En remplaçant dans l'équation (1) , on obtient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v \cdot P}{R T^2} \quad (2)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$d(\ln P) = \frac{-\Delta H_v}{R} d(1/T) \quad (3)$$

On intègre cette équation, en admettant que ΔH_v est constant (ne varie pas avec la température) ; on aura :

$$\ln P = \frac{-\Delta H_v}{R} \frac{1}{T} + \text{Cste} \quad (4)$$

Toutes les approximations faites précédemment ne sont acceptables que si on se trouve loin du point critique ; en effet au point critique $\Delta H_v \longrightarrow 0$ et $V_g - V_L \longrightarrow 0$.

D'après l'équation (4), la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ est linéaire, donc la représentation graphique de $\ln P = f(1/T)$ donne une droite de pente $-\Delta H_v / R$.

L'enthalpie de vaporisation est relativement plus importante pour les aromatiques que pour les naphtés, que pour les paraffines. La pente sera donc plus faible pour les paraffines que pour les naphtés que pour les aromatiques. (voir figure 1.2)

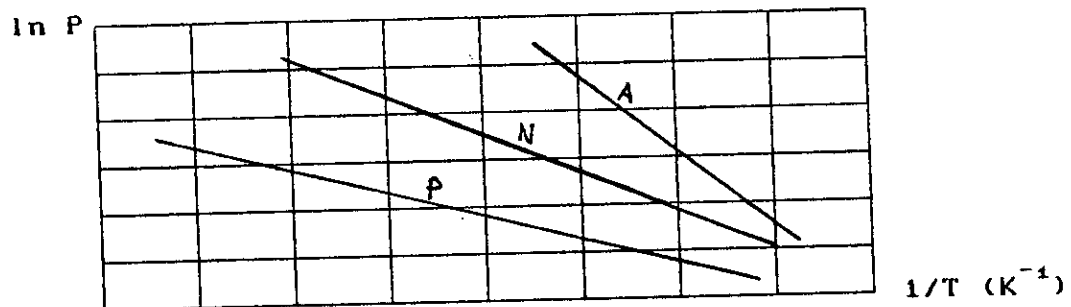


FIG 1.2 VARIATION DE $\ln P$ EN FONCTION DE $1/T$

Cependant par effet de compensation, la relation (4) conduit à une bonne représentation de la courbe de la tension de vapeur, dans un

très vaste domaine de pression et de température .

EXEMPLE : Cas du pentane

Dans la courbe $\ln P = f(1/T)$, les points expérimentaux sont à la précision du graphique prés -alignés et ce depuis la température d'ébullition sous pression atmosphérique jusqu'au point critique T_c .

On définit une droite d'interpolation qui permet un calcul approximatif de la tension de vapeur , l'erreur relative n'excède pas 2 % .

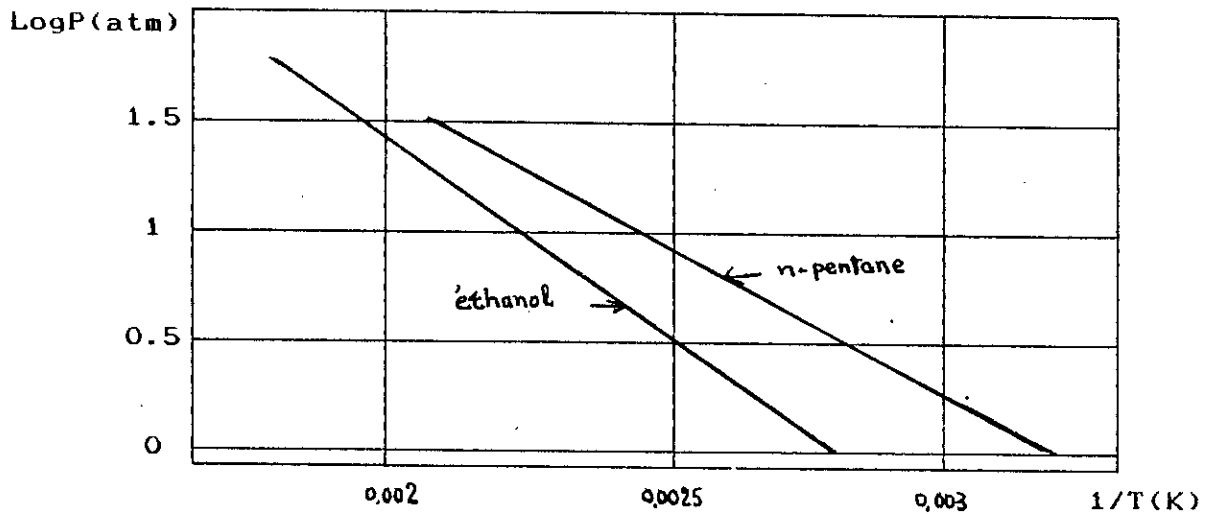


FIG. I-3 RELATION DE CLAPEYRON INTEGREE

FIG 1.3 RELATION DE CLAPEYRON INTEGREEE

1.1.3- Calcul de la tension de vapeur
à partir des correlations :

1.1.3.1- Equation d'ANTOINE :

$$\ln P = \frac{- \Delta H_v}{T^{\circ}(C) + 273,16} + Cste \quad (5)$$

On peut conserver cette forme (5) en substituant à ΔH_v et à T des constantes obtenues par ajustement aux résultats expérimentaux . On aboutit ainsi à l'équation d'ANTOINE dans laquelle les tensions de vapeur sont exprimées en mm de Hg et les températures en °C .

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{C + T} \quad (6)$$

A, B et C sont des constantes spécifiques pour chaque hydrocarbure connaissant trois valeurs de la température et leur pression correspondante , il est possible de calculer les paramètres A, B et C pour n'importe quel hydrocarbure . (Tableau N°1)(voir annexe)

L'équation (6) permet de représenter la courbe de tension de vapeur en fonction de la température avec une excellente précision , dans le domaine des faibles pressions (10 à 150 mmHg) et peut être employée même pour les pressions plus élevées .

EXEMPLE DE CALCUL :

PARAFFINES : n-Pentane C_5H_{12}

A = 6,85221 ; B = 1064,63 ; C = 232 .

$$\text{d'où : } \log P = 6,85221 - \frac{1064,63}{232 + T}$$

à $T = T_{eb}$ de pentane = 36°C , on aura :

$$\text{Log } P = 6,85221 - \frac{1064,63}{232 + 36} = 2,879$$

$$\Rightarrow P = 758,071 \text{ mmHg} = 0,997 \text{ atm}$$

le pression de vapeur du pentane à sa température d'ébullition est égale à 1 atm , donc l'erreur commise est de 0,25 % .

NAPHTENES : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$

$$A = 6,88676 ; \quad B = 1124,162 ; \quad C = 231,361$$

pour $T = T_{eb} = 49,252^{\circ}\text{C}$, on obtient :

$$\text{Log } P = 6,88676 - \frac{1124,162}{231,361 + 49,252} = 2,880 \Rightarrow$$

$$P = 759,742 \text{ mmHg} = 0,999 \text{ atm} .$$

erreur commise : 0,1 % .

AROMATIQUES : BENZENE C_6H_6

$$A = 6,90565 ; \quad B = 1885,9 ; \quad C = 244,2$$

a. $T = T_{eb} = 80,094^{\circ}\text{C}$:

$$\text{Log } P = 6,90565 - \frac{1885,9}{244,2 + 80,094} = 1,090 \Rightarrow P = 12,309 \text{ mmHg}$$

$$= 0,016 \text{ atm} .$$

1.1.3.2- Equation de CALINGEART - DAVIS :

L'équation de CALINGEART - DAVIS est une forme de l'équation d'ANTUINE en imposant à la constante C , une valeur différente de 273,16 , l'équation obtenue est appelée alors équation de CALINGEART - DAVIS , elle est de la forme suivante :

$$\text{Log}_{10} P = A - \frac{B}{T + 230} \quad (7)$$

Elle donne d'excellents résultats dans un intervalle étroit de température, les constantes A et B sont les mêmes que celles de l'équation d'ANTOINE .

EXEMPLE DE CALCUL :

PARAFFINES : pentane C_5H_{12}

A = 6.85221 ; B = 1064.63 , à T = $T_{eb} = 36.0$ °C on aura :

$$\text{d'où } \text{Log}_{10} P = 6.85221 - \frac{1064.63}{230 + 36} = 2.849 \rightarrow$$

$$707.687 \text{ mm Hg} = 0.931 \text{ atm}$$

erreur commise est de 6.9 % .

NAPHTENES : cyclo pentane C_5C_{10} , $T_{eb} = 49.252$ °C .

A = 6.88676 ; B = 1124.162 à T = T_{eb} on aura :

$$\text{d'où } \text{Log}_{10} P = 6.886676 - \frac{1124.162}{230 + 49.252} = 2.861$$

donc P = 726.105 mm Hg = 0.955 Atm .

erreur commise : 4.5 %

1.1.3.3- Corrélation Chitour-DERMOUNE

C'est une équation qui donne la tension de vapeur d'un corps en fonction de sa température d'ébullition, elle est spécifique pour chaque famille d'hydrocarbures .

a- Paraffines :

$$T_v = - 6.55022746 \text{ E-}10 T_{eb}^5 + 3.95584427294 \text{ E-}5 T_{eb}^4 - \\ 0.009484286 T_{eb}^3 + 1.14955916251 T_{eb}^2 - 72.859327383 T_{eb} \\ + 2025.63012279 \dots (8)$$

b- Naphtènes :

$$T_v = - 6.34327902004 \text{ E-}10 T_{eb}^5 + 6.3443177124 \text{ E-}6 T_{eb}^4 \\ - 0.00241313496574 T_{eb}^3 + 0.4441137711881 T_{eb}^2 \\ - 40.2801238687 T_{eb} + 1476.84559901 \dots (9)$$

c- Aromatiques :

$$T_v = 1.14154487291\text{E-}6 T_{eb}^4 - 0.000757268472053 T_{eb}^3 \\ + 0.191083377499 T_{eb}^2 - 21.854716377 t_{eb} + 961.904410733 \\ \dots (10)$$

Vérification :

Paraffines : n-pentane C_5H_{12} : $T_{eb} = 36 \text{ }^\circ\text{C}$.

$T_{v\text{calculée}} = 512.500 \text{ mm Hg} = 0674 \text{ atm}$.

Naphtènes : cyclopentane : $T_{eb} = 49.252 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{v\text{calculée}} = 317.470 \text{ mm Hg} = 0417 \text{ atm}$

Aromatiques : Benzène : $T_{eb} = 80.094 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$T_{\text{calculée}} = 95.149 \text{ mm Hg} = 0.125 \text{ atm}$.

1.1.4- Calcul de la tension de vapeur à partir des équations empiriques :

Diverses équations empiriques ont été utilisées pour le calcul de la tension de vapeur des différents corps .

1.1.4.1- Equation de REIDEL :

A laquelle on peut appliquer la loi des états correspondants .

$$\ln p = A_1 + A_2/T + A_3 \ln T + D T^6 \quad \dots (11)$$

Si on admet que l'enthalpie de vaporisation est une fonction linéaire de la température et que l'équation d'état de VANDERWALS représente le comportement de la vapeur, le volume du liquide étant pris égal au co-volume, on aboutit à l'équation de FROST KALKWARF.

1.1.4.2- Equation de KALKWARF :

$$\text{Log } P = A + B/T + c \text{ Log } T + DP/T^2 \quad \dots (12)$$

A, B, C et D étant des constantes expérimentales . Cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur avec excellente précision et dans toute son étendue . Cependant elle n'est explicite ni en pression ni, en température .

1.1.4.3- Expression de tension de vapeur en coordonnées critiques :

La tension de vapeur est aussi définie en fonction des propriétés critiques

$$\text{Log } \frac{P}{P_c} = \frac{A (1-T_r)}{T_r} - 10^{B \cdot \omega} (T_r - B)^2 \quad \dots(13)$$

avec : $A = 16.25 - 73.85 Z_c + 90 Z_c^2$

$$B = 1.8 - 6.2 Z_c$$

Z_c : facteur de compressibilité critique .

T_r, P_c : température réduite et pression critique .

On trouve aussi des correlations faisant intervenir le facteur accentrique (ω) pour les phases liquides et vapeurs saturées . La tension de vapeur est donnée par :

$$- \text{Log}_{10} \frac{P}{P_c} = (- \text{Log}_{10} Pr) - \omega \left(\frac{\delta \log Pr}{\delta \omega} \right) \quad \dots(14)$$

ou :

$$- \text{Log}_{10} \frac{P}{P_c} = \left[3.209 - \frac{4.318}{T_r} + \frac{1.454}{T_r^2} - \frac{0.3456}{T_r^3} \right] + \omega \left[0.1175 + \frac{2.008}{T_r} - \frac{2.524}{T_r^2} + \frac{0.3456}{T_r^3} \right] \dots(15)$$

Les valeurs des différents termes sont données dans le tableau 2 (annexe)

En l'absence des données propres à la substance étudiée, la formule ci-dessous permet un calcul de la tension de vapeur avec une précision acceptable (2 à 3% d'erreur) .

$$\text{Log}_{10} \frac{P^s}{P_c} = - \frac{7}{3} (1 + \omega) (1/T_r - 1) \quad \dots(16)$$

Remarque :

La facteur de compressibilité critique Z_c et le facteur accentrique des hydrocarbures sont liés par la relation suivante :

$$Z_c = 0.291 - 0.07 \omega \quad \dots(17)$$

1.1.4.4- Equation de PITZER :

L'équation de PITZER donne la tension de vapeur en fonction de la température, la température critique, et le facteur acentrique ω .

$$P_v = \text{EXP} (f_A + \omega f_B) \quad \dots(18)$$

avec :

$$f_A = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (19)$$

$$f_B = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (20)$$

T_r : température réduite = T / T_c

ω : facteur acentrique

1.1.4.5- Expression de RANKINE (1851) :

L'expression proposée par RANKINE est de la forme :

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad \dots(21)$$

Les coefficients A, B et C sont les constantes de RANKINE.

1.1.4.6- Expression de KIRCHOFF (1858) :

L'expression de KIRCHOFF est basée sur l'intégration de l'équation :

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)}$ en admettant que $\frac{\Delta H_v}{(V_g - V_l)}$ varie linéairement avec la température, KIRCHOFF aboutit à l'équation suivante :

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad \dots(22)$$

où Les coefficients A,B et C sont les constantes de KIRCHOFF .

1.1.4.7- Expression d'UNWIN (1886) :

L'expression d'UNWIN modifie l'équation $\ln P = A + \frac{B}{T}$ en donnant un exposant à T , d'où

$$\ln P = A + \frac{B}{T^n} \quad \dots (23)$$

où Les coefficients A,B et C sont les constantes d'UNWIN .

1.1.4.8- Les équations de THODOS :

En étudiant la région complète d'existence de la vapeur le long de la courbe $\ln P = f(1/T)$, le renversement brusque de courbure amena THODOS à ajouter le terme DT^n dans l'expression de RANKINE, et proposer les équations suivantes :

$$\ln Pr = \alpha + \beta/Tr + \gamma/Tr^2 + \delta Tr^n \quad \dots (24)$$

$$\ln Pr = \varepsilon + \varepsilon/Tr + \eta \ln Tr + \delta Tr^n \quad \dots (25)$$

$$\ln Pr = a + b/Tr^m + d Tr^n \quad \dots (26)$$

$$\ln Pr = Ct f/Tr - g + h T_r^k \quad \dots (27)$$

La détermination des constantes de THODES se fait expérimentalement .

1.1.5- Calcul de la tension de vapeur à partir des abaques
utilisation d'un corps pur de référence :
abaque de "coxothmer"

Si on écrit l'équation de CLAPEYRON pour le corps étudié et pour un corps de référence dont la tension de vapeur et l'enthalpie de vaporisation sont désignées par P' et $\Delta H_v'$, on aura :

pour le corps étudié : $d \ln P = - \Delta H_v / R d(1/T)$,

pour le corps de référence : $d \ln P' = - \Delta H_v' / R d(1/T)$,

par élimination de la température, on obtient la relation :

$$d \ln P = \Delta H_v / \Delta H_v' d \ln P'$$

que l'on peut intégrer en admettant que le rapport des enthalpies reste constant avec la température . .

$$\ln P = \Delta H_v / \Delta H_v' \ln P' + Cste .$$

Ainsi, les courbes de tension de vapeur seront, en fonction de la tension de la vapeur d'un composé de référence, représentées par un faisceau de droites, de pentes $\Delta H_v / \Delta H_v'$.

L'échelle $\ln P'$ est en général convertie en température, et on dispose ainsi d'une représentation valable dans un large domaine. Ce réseau de droites est connu sous le nom de diagramme "COX-CHART". Le corps de référence est l'hexane. (voir abaque) (fig 1.4)

Cette représentation universelle a été établie pour les hydrocarbures paraffiniques ($K_{uop} = 12$) dont les courbes de tension de vapeur sont limitées aux points critiques.

Cet abaque est également valable pour les hydrocarbures naphténiques ou aromatiques qui sont représentés par des courbes se plaçant régulièrement à l'intérieur du réseau paraffiniques mais dépassant le lieu des points critiques.

Une formule de correction est proposée par MAXWELL pour des hydrocarbures ayant un K_{uop} différent de 12 :

$$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = 1,39 (K_{uop} - 12) \text{Log } P_2 / P_1 \quad (28)$$

Dans le cas le plus défavorable , la correction de la température apportée aux paraffines ne dépasse pas 10°C pour :

$$K_{uop} = 10 \quad \text{et} \quad P_2/P_1 = 10\ 000$$

Cette représentation représente de part sa définition un caractère approximatif , alors on préfère tracer des courbes repères pour les points d'ébullition normaux fictifs ; régulièrement échelonnés , en établissant la notion de continuité entre les hydrocarbures purs réels . Il est donc possible de tracer le diagramme de cox-chart en changeant le corps de référence .

Pour une fraction pétrolière , ce type d'abaques peut être utilisé , il suffira de substituer au normal Boling point la T_{mev} .

1.1.6- Utilisation de la nomographie pour la détermination de la tension de vapeur des corps purs et des fractions pétrolières :

La méthode d'utilisation et de construction des nomogrammes pour la détermination de la tension de vapeur des corps purs et des fractions pétrolières est décrit dans l'annexe .

I.2- TENSION DE VAPEUR D'UN MELANGE DE CORPS PURS :

La tension de vapeur est une propriété additive, Cette additivité de tension de vapeur vraie met en cause des molécules ; par conséquent , il faut pondérer cette propriété en fonction du pourcentage moléculaire de chaque constituant comme le prévoit la loi de RAOULT pour les solutions idéales .

$$(T_{vv})_m = \frac{\sum (T_{vv})_i X_i}{\sum X_i} \quad (29)$$

$(T_{vv})_m$: tension de vapeur vraie du mélange à la température T .

$(T_{vv})_i$: tension de vapeur vraie du constituant i à la température T .

X_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange .

I.4- TENSION DE VAPEUR D'UNE FRACTION PETROLIERE :

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

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

En réalité , on mesure cette tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide par un essai plus simple et qui donne la tension de vapeur REID ou TVR .

La valeur de TVR à 100°F (37,8°C) est la somme des tensions de vapeur partielles des hydrocarbures et la pression partielle de l'air . Il est donc possible d'établir une corrélation entre la TVR et la tension de vapeur vraie du mélange .

Pour l'estimation de la tension de vapeur des hydrocarbures purs (quand on dispose pas de données sur les propriétés critiques) et pour les fractions pétrolières d'ébullition étroites , nous avons l'expression suivante :

$$\text{Log } P = \sum_{i=0}^6 A_i (X^i) \quad (30)$$

P = pression de vapeur en pound / m² absolu

$$A_0 = 5,32159$$

$$A_1 = - 4615,5003$$

$$A_2 = 2,6174539 \text{ E } + 6$$

$$A_3 = - 1,6013485 \text{ E } +9$$

$$A_4 = 4,32664211 \text{ E } +11$$

$$A_5 = - 5,2576461 \text{ E } +13$$

$$A_6 = 2,2744129 \text{ E } +15$$

$$X = \frac{\frac{T'_{eb}}{T} - 0,0002867 T'_{eb}}{748,1 - 0,2145 T'_{eb}} \quad (31)$$

T'eb : température normale d'ébullition corrigée à K = 12 en °R.

T : température absolue en °R .

$$\delta T = T_{eb} - T'_{eb} = 2,5 f (K - 12) \text{ Log } P/14,7 \quad (32)$$

Teb : température d'ébullition normale en °R .

f : facteur de correction .

$f = 1$ pour $T_{eb} > 400$ °F

$f = 0$ pour $T_{eb} < 400$ °F

$$f = \frac{T_{eb} - 659,7}{200} \text{ pour } 200 < T_{eb} < 400$$

K : facteur de caractérisation de WATSON .

1.3.1- Estimation de la tension de vapeur Reid à partir des points 5 % et 20 % ASTM :

Il est possible d'estimer la tension de vapeur REID d'une fraction pétrolière connaissant les points 5 % et 20 % de la courbe de distillation ASTM (voir fig 1.5) (annexe) .

1.3.2- Tension de vapeur des gasolines (essences) :

Il existe une corrélation entre la tension de vapeur REID (TVR) et la tension de vapeur vraie (T_{vv}) des essences ; cette corrélation , permet le calcul de tension de vapeur vraie (T_{vv}) d'une essence à une température donnée ; connaissant sa tension de vapeur REID (TVR) et la pente de la courbe A.S.T.M (voir fig 1.6 Annexe) .

La pente "S" de la courbe A.S.T.M peut être calculée comme suit :

$$S = \frac{T_{15} - T_5}{10} \quad \text{°C / \%} \quad (33)$$

avec :

T₁₅ : température du pourcentage distillé 15 % .

T₅ : température du pourcentage distillé 5 % .

CHAPITRE II

L'ENTHALPIE DE VAPORISATION

II.1- DEFINITION DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION :

L'enthalpie de vaporisation est la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser un liquide donné saturé à une pression et une température donnée .

On la définit aussi comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur saturée et l'enthalpie du liquide saturé du composé considéré à T constante .

Elle s'exprime en (cal/kg) ou en (cal/mole)

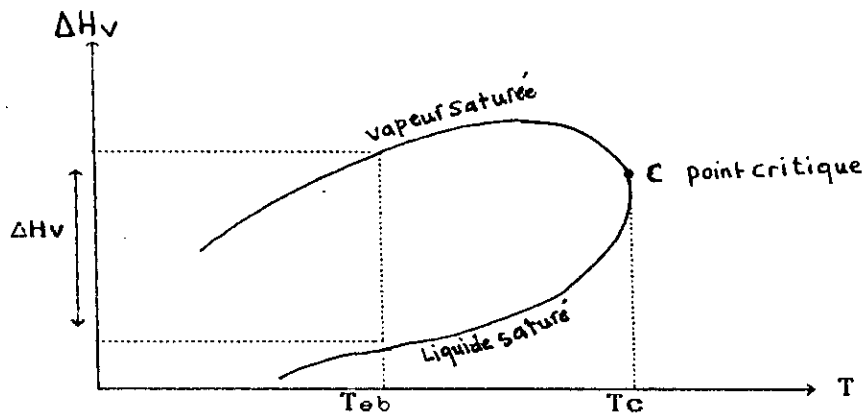


FIG II.1

II.2- ENTHALPIE DE VAPORISATION D'UN CORPS PUR :

On admet d'une façon générale que si le domaine de

température est faible, la chaleur de vaporisation (enthalpie de vaporisation) est constante .

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation de liquide en vapeur s'effectue à pression et température constantes ; alors que pour les mélanges , elle peut se réaliser selon deux voies .

- Soit à pression constante et à température variable, ce qui est le cas le plus fréquent .
- Soit à température constante et à pression variable .

La chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs est fonction de la température ou encore de la pression , c'est à dire de la tension de vapeur à la température considérée .

11.2.1- Règle de MAXWELL :

Pour les hydrocarbures non paraffiniques, MAXWELL propose une règle basée sur l'équivalence des chaleurs latentes molaires .

" L'enthalpie de vaporisation est calculée en utilisant la proportionnalité entre les enthalpies de vaporisation de deux hydrocarbures à la même pression réduite " .

Pour les composés à bas point d'ébullition, on prend comme référence des composés telsque, l'éthane, le propane etc ...

Donc, la méthode de MAXWELL consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en

multipliant la pression réduite de la paraffine .

La même méthode peut être appliquée aux fractions pétrolières ayant un $K_{uep} \neq 12$ (non paraffinique) en prenant la T_{moy} (température moyenne pondérée) comme point d'ébullition normale, et la pression pseudo réduite comme pression réduite .

11.2.2- Methode de calcul :

Connaisant la température d'ébullition T_{eb} , la pression P , la pression critique P_c ainsi que le poids moléculaire M du corps considéré, on peut calculer l'enthalpie de vaporisation ΔH_v .

Le diagramme $M = f(T_{eb})$ donne le poids moléculaire M de la paraffine normale , ayant la temperature d'ébullition T_{eb} (voir fig 1 annexe) ;

On calcule $P_r = P/P_c$ et on se réfère à l'abaque "critique pressure of normale paraffine" (voir fig 2 annexe) .

P_r doit être la même que celle de la paraffine, donc la pression de paraffine sera : $P = P_r.P_c$.

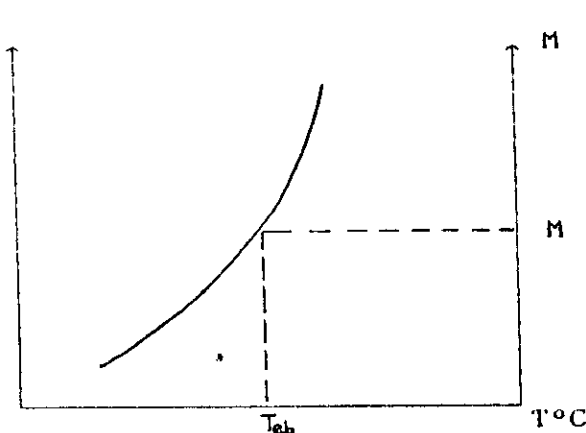


Fig 11.2

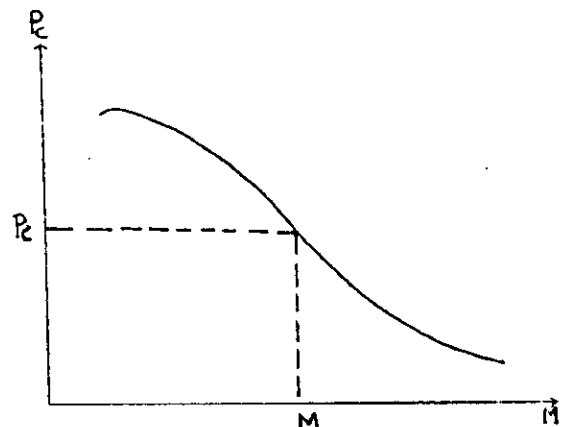


Fig 11.3

L'abaque "Latent heat of vaporisation of paraffin of hydrocarbon" (voir fig 3 annexe) nous donne la chaleur de vaporisation pour P de la paraffine soit ΔH_v paraffine .

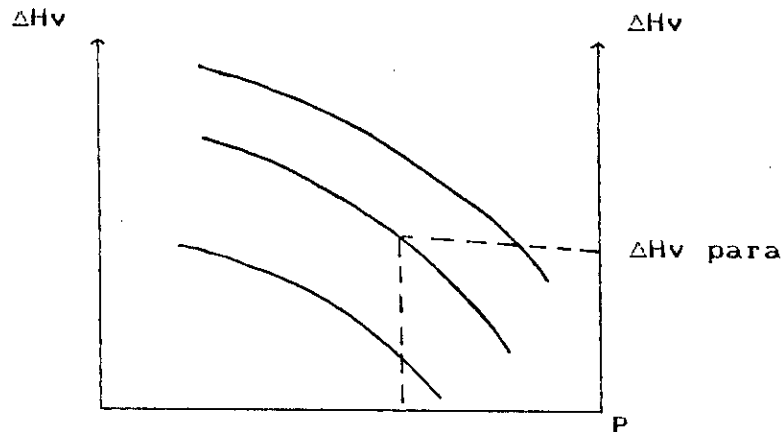


FIG 11.4

Cette chaleur latente molaire de vaporisation sera la même pour le corps considéré soit , $\Delta H_v C = \Delta H_v \text{ para} / M_c$

L'approximation faite donne des résultats satisfaisants .

EXEMPLE DE CALCUL :

On calcul la chaleur latente de vaporisation du benzène sous une atmosphère , sa température normale d'ébullition étant de 80°C et sa pression critique de 47,9 atm .

Le diagramme de Kuop donne le poids moléculaire de la paraffine normale ayant une température d'ébullition de 80°C , soit $M = 91,5 \text{ g}$.

L'abaque "critical pressure of normal paraffin" donne $P_c = 28,3 \text{ atm}$ pour la pression critique .

On calcule la pression réduite du benzène , soit :

$$P_r = P / P_c = 1 / 47,9 = 0,0209$$

P_r doit être la même que celle de la paraffine , donc la pression de la paraffine sera :

$$P = P_r \cdot P_c = 0,0209 \cdot 28,3 = 0,59 \text{ atm}$$

L'abaque "latent heat of vaporisation of paraffin hydrocarbons" (Maxwell) donne alors la chaleur de vaporisation pour $P = 0,59 \text{ atm}$ et $T_{\text{eb}} = 176,2 \text{ }^\circ\text{F}$

$$\Delta H_v = 146 \text{ BTU / lb} = 196 \cdot 91,5 \cdot 10^{-3} = 13,360 \text{ BTU / mole}$$

Cette chaleur latente de vaporisation est $78 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ d'où :

$$\Delta H_v (\text{benzene}) = 13,360 / 78 \cdot 10^{-3} = 171 \text{ BTU / lb}$$

la valeur exacte est de $169,4 \text{ BTU/lb}$ (ecart $0,9 \%$) .

L'enthalpie de vaporisation ΔH_v ne varie pas avec la pression dans un domaine étroit de température et à partir de $T = 0,7 T_c$ commencement de variation de l'enthalpie de la vapeur saturée avec la pression, donc à partir de ce point il faudra tenir compte la valeur de la pression de la vapeur saturée pour calculer l'enthalpie de vaporisation .

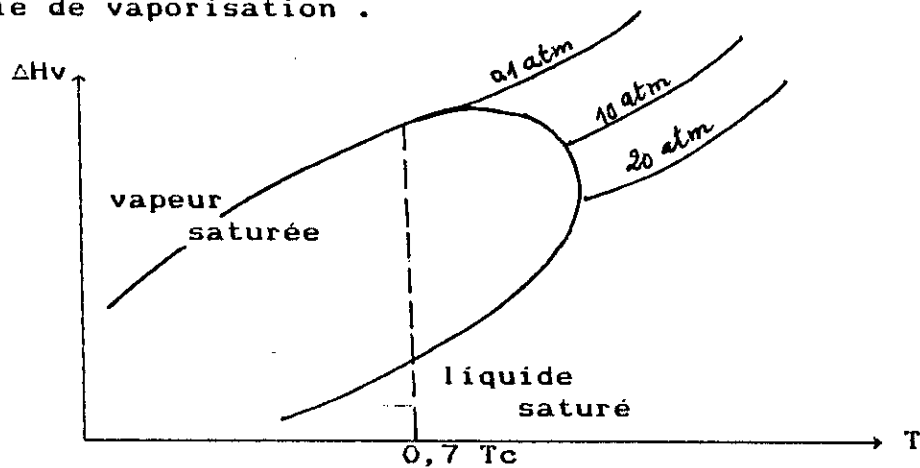


FIG 11.5

Remarque : L'enthalpie du liquide saturé ne dépend pas de la pression .

11.2.3- Calcul de l'enthalpie de vaporisation à partir des correlations :

11.2.3.1- Correlation de PITZER :

Elle fait intervenir le facteur acentrique w :

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7,08 (1 - Tr)^{0,354} + 10,95 w (1 - Tr)^{0,456} \quad (34)$$

avec :

Tr : température réduite .

w : facteur acentrique .

Le facteur acentrique peut être donné en fonction des coordonnées réduites :

$$w = \frac{3}{7} \frac{Tr}{1 - Tr} \text{Log } Pc - 1 \quad (35)$$

EXEMPLE DE CALCUL :

Calcul de l'enthalpie de vaporisation du propionaldelyde à 48°C la valeur expérimentale est 6760 cal/mole , et on donne :

$$T_c = 496 \text{ } ^\circ\text{K} ,$$

$$T = 48 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$w = 0,313$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{RT_c} &= 7,08 \left(1 - \frac{321}{496} \right)^{0,354} + 10,95 \cdot 0,313 \left(1 - \frac{321}{496} \right)^{0,456} \\ &= 7,008 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H_v = 7,008 RT_c \text{ d'où } \Delta H_v = 7,008 \cdot 1,987 \cdot 496 = 6907 \text{ cal/gmole}$$

L'erreur comise est de $(6907 - 6760)/6760 \cdot 100 = 2,1 \%$

11.2.3.2- Correlation de CHEN :

$$\Delta H_{\text{reb}} = \frac{(R T_c \cdot T_{\text{br}} \cdot 3,978) - 3,938 - 1,555 \ln P_c}{1,07 - T_{\text{br}}} \quad (36)$$

T_c, P_c : étant les température et pression critiques .

T_{br} : la température réduite rapportée à la température d'ébullition $T_{\text{br}} = T_{\text{cb}} / t_c$

11.2.3.3- Correlation de RIDEL :

$$\Delta H_{\text{vb}} = 1,093 R T_c \left[T_{\text{ebr}} \frac{\ln P_c - 1}{0,930 - T_{\text{br}}} \right] \quad (37)$$

ΔH_{vb} est prise à la température d'ébullition . L'erreur varie de 1 à 4 % selon la famille d'HC considérée .

11.2.3.4- Corrélation de WATSON THESSEN :

Elle décrit la variation de ΔH_v avec la température . La chaleur de vaporisation décroît avec la température et s'annule au point critique .

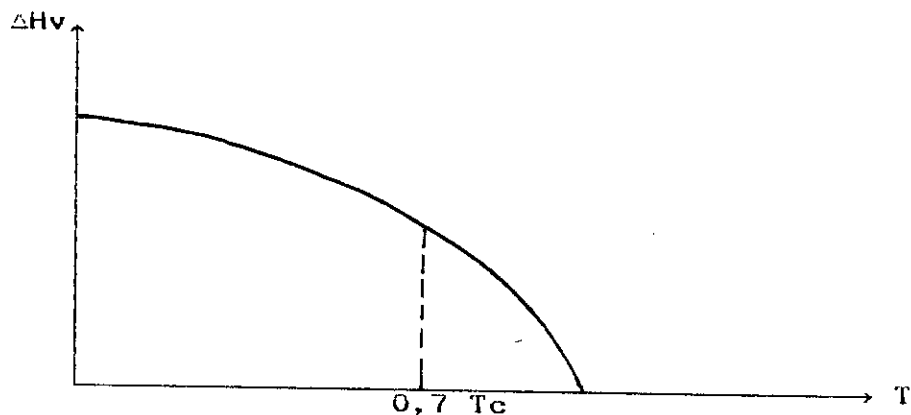


FIG 11.6

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left[\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right]^n \quad (38)$$

En général , on prend : $n = 0,38$;

Certains auteurs font varier n en fonction de la température sous la forme d'un polynôme .

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

EXEMPLE DE CALCUL :

Estimer la chaleur de vaporisation du chlorométhane (CH_3Cl) à $40^\circ C$; on donne :

$$T_c = 143,1^\circ C = 416,3^\circ K ; \quad T = 40^\circ C = 313,2^\circ K$$

$$\Delta H_{v1} = 102,2 \text{ cal/g pour } T_1 = 249,4 \text{ K}$$

$$\text{d'où } \Delta H_{v_{40^\circ C}} = 102,2 \left[\frac{416,3 - 313,2}{416,3 - 249,34} \right]^{0,38} = 85,10 \text{ cal/g .}$$

11.2.3.5 - Equation de CLAPEYRON :

La relation de CLAPEYRON sous sa forme différentielle permet en principe le calcul de l'enthalpie de vaporisation si on dispose des données nécessaires , expressions représentantes de manière précise la tension de vapeur et les volumes des phases saturées , en fonction de la température quand les approximations citées au paragraphe 1.1.2 (équation de tension de vapeur) sont raisonnables , c'est à dire que le volume gazeux est trop grand devant celui du liquide .

L'équation (3) permet un calcul approché de l'enthalpie de vaporisation si on connaît la tension de vapeur pour 2 températures

$$\Delta H_v = R \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad (39)$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{R} \Delta H_v d(1/T)$$

$$\text{Log } P_1/P_2 = -\Delta H_v/2,3R [1/T_1 - 1/T_2]$$

$$\rightarrow \Delta H_v = 2,3 R \text{ Log } P_1/P_2 \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (40)$$

11.2.3.6- Correlation basée sur la loi des états correspondants :

Il est possible d'estimer l'enthalpie de vaporisation en faisant appel à la loi des états correspondants .

$$\frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} = - \frac{\Delta H_v}{R T_c} \cdot \frac{1}{\Delta Z_v} \quad (41)$$

où : P_r : pression de vapeur réduite .

ΔZ_c : increment .

L'enthalpie réduite - $\Delta H_v / R T_c$ est une fonction de :
 $d \ln P_r / d(1/T_r)$ et de ΔZ_v .

11.2.3.7- Règle de TROUTON (1860) :

TROUTON observa que la chaleur de vaporisation était généralement reliée à la température absolue d'ébullition par l'équation : $\Delta H_v = 21 T_b \text{ cal/mole}$.

Elle implique d'abord qu'un graphique comme la figure ci-dessous possède une même ordonnée à l'origine pour tous les liquides .

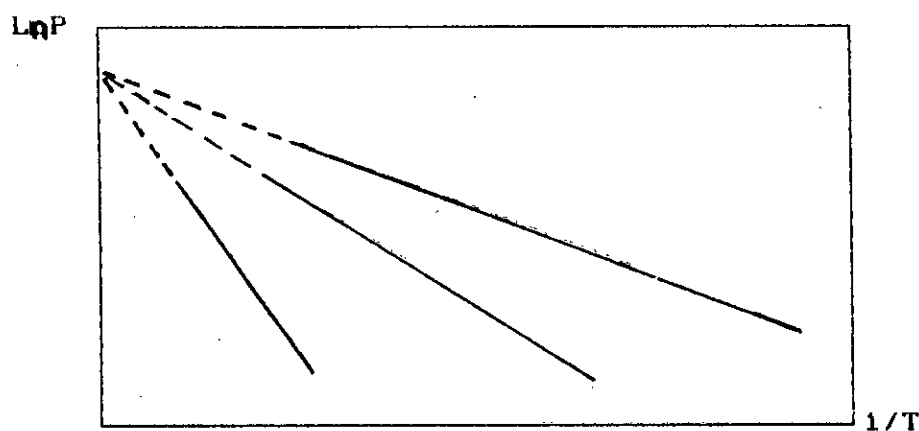


FIG 11.7 FAISCEAU DE DROITES DE TROUTON

Ceci permet souvent d'avoir une valeur assez exacte de la constante avec $\ln P = 0 \rightarrow Cste = 21 / R = 10,5$, même lorsque la règle de TROUTON ne s'applique pas exactement, il est reconnu que pour les liquides de constitution voisine (homologues d'une même série organique par exemple), la constante reste sensiblement la même quoique pas nécessairement égale à 10,5.

11.2.3.8- Règle de KISTIAKOWSKY :

$$\frac{\Delta H_v}{T} = 8,25 + R \ln T_b \quad (\text{en cal/mole } ^\circ\text{K}) \quad (42)$$

En désignant par la température d'ébullition sous pression atmosphérique comme la règle de TROUTON, cette règle ne s'applique qu'aux substances apolaires.

11.2.3.9- Equation de HAGGNMACHER :

En combinant l'équation d'ANTOINE et de CLAPEYRON ,

HAGGNMACHER propose l'équation suivante :

$$\Delta H_v^0 = \frac{4,576 \cdot B \cdot T^2 \cdot \Delta Z}{(t + C)^2} \quad (43)$$

dans laquelle : T en °K , t en °C .

B et C sont des constantes de l'équation d'ANTOINE ; cette équation est applicable aux composés polaires et non polaires .

W. R. GAMBILL donne la valeur de 230 à C et calcul B avec l'équation :

$$B = (t_1 + 230^\circ\text{C}) (t_2 + 230) \text{Log } P_1/P_2 - (t_1 - t_2) \quad (44)$$

11.2.3.10- Correlation sur le ΔH_v pour les hydrocarbures légers :

$$\Delta H_v = \alpha = A (T_c - T)^{1/3} + B (T_c - T)^{2/3} + C (T_c - T) \quad (45)$$

Cette équation a été proposée par DJERANGE , BREDDY et BASAGE .
Les constantes A, B et C sont tabulées .

HYDROCARBURE	A	B	C
propane	18.494	40778	-0.39275
n. butane	4.9739	6.5987	-0.53030
n. pentane	14.470	2.2980	-0.14569
n. hexane	14.915	1.5513	-0.084998
n. octane	26.600	-2.7428	0.24054
n. decane	27.836	-3.4800	0.28775
cyclohexane	12.555	2.0095	-0.10531
1- butène	18.324	2.1081	-0.14075
1- pentène	8.9282	3.6057	-0.2276

II.3- CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UNE FRACTION PETROLIERE :

Pour une fraction pétrolière , le changement de phase ne s'effectue pas à une température constante , mais dans un intervalle de température ($T_v - T_b$) .

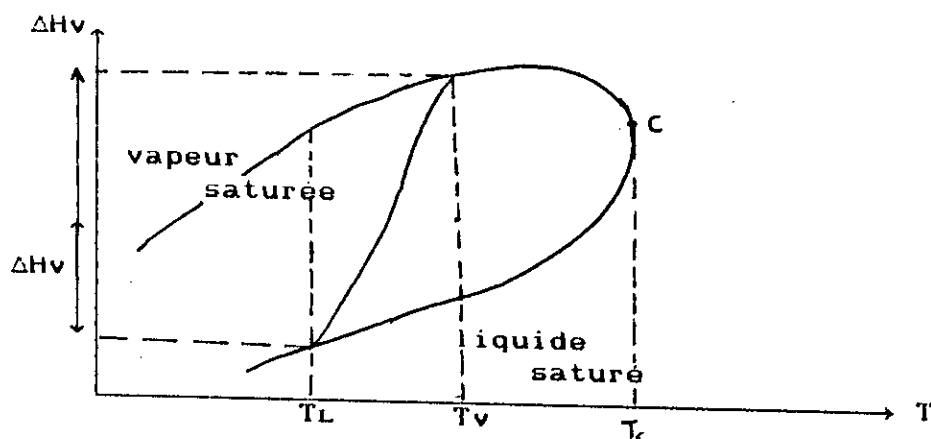


FIG II.8

Si l'on peut calculer ces températures T_b et T_v la chaleur de vaporisation est égale à :

$$\Delta H_v = H_{\text{vap}} - H_{\text{liq}} \quad (46)$$

Une méthode plus simple consiste à dire que la chaleur de vaporisation d'une fraction pétrolière est égale à la chaleur de vaporisation d'un hydrocarbure pur de même poids moléculaire (ou de même T_{moy}) à une température pour laquelle cet hydrocarbure a une tension de vapeur égale à la pression considérée pour la fraction , et on opère de la même façon que pour le corps inconnu (voir paragraphe II.2) .

II.4- VARIATION DE LA CHALEUR DE VAPORISATION AVEC LA TEMPERATURE :

La chaleur de vaporisation décroît avec la température et s'annule au point critique .

$$\text{A } T = T_c \rightarrow \Delta H_v = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right)_c = \infty \quad (47)$$

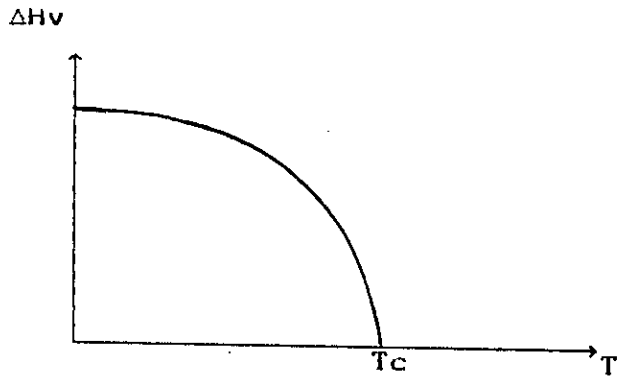


FIG 11.9

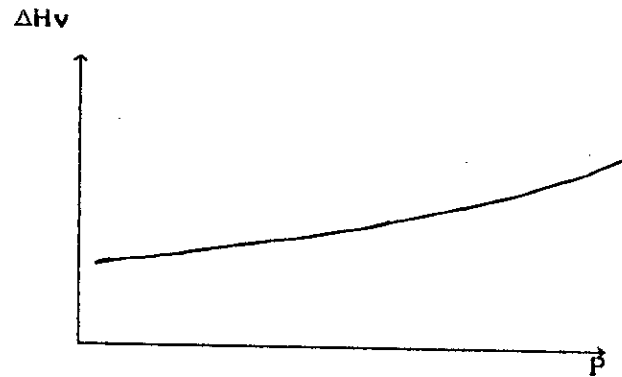


FIG 11.10

PARTIE CALCUL

DETERMINATION DE LA PRESSION DES VAPEURS

PAR METHODES GRAPHIQUES

I/ INTRODUCTION :

A cote des equations theoriques déjà décrites : parfois on pretere determiner les tensions (pressions) des vapeurs des hydrocarbures et des fractions petrolieres par des procedés graphiques et des nomogrammes .

Pour cela , un grand nombre d'abaques ont été proposees , les plus representatives sont celles de cox et othmer .

Ces abaques nous permettent de lire la valeur de tension de vapeur de n'importe quel corps ou fraction pétrolière à n'importe quelle temperature connaissant la température d'ébullition du corps pur ou T_{max} (temperature moyenne pondère) de la fraction petrolière .

II/ TRACE DES ABAQUES :

Notre travail comportera deux parties :

une partie calcul , dans laquelle en nous tracerons , les abaques de Cox et Othmer, en se basant sur des corps de reference differents de l'hexane (choisi par cox-chart) et nous determinons alors les nouvelles abaques; pour quatorze hydrocarbures, a savoir Cinq paraffines (C7 jusqu'a C12); quatre Naphtenes et cinq

aromatiques, données dans le tableau suivant .

Paraffines hydrocarbure $t_{eb}(^{\circ}F)$	Naphtènes hydrocarbure $T_{eb}(^{\circ}F)$	Aromatiques hydrocarbure $t_{eb}(^{\circ}F)$
1-n-héptane 209	6-cyclopentane 120	10-benzène 176
2-n-octane 258	7- cyclohexane 177	11-propylbenzene 318
3-n-décane 345	8-methyl- cyclopentane 161	12-Toluène 231
4-n-Undecane 384	9-propycyclo- hexane 314	13- ethyl- benzène 277
5-n-Dodécane 421		14- butyl- benzène 361

TABLEAU 1

Ce type d'abaques peut servir aussi au calcul de la température d'ébullition normale de n'importe quel corps purs ou fraction pétrolière , si on connaît la température à une pression quelconque .

Voici deux exemples concrets d'utilisation de l'abaque .

Exemple 1 :

La température d'utilisation normale de l'héptane C_7H_{16} est de 200 $^{\circ}F$, quelle est la tension de vapeur à la température 150 $^{\circ}F$.

En utilisant l'abaque de Cox-chart (corps de référence : Hexane) , on trouve $P_v = 0,4 \text{ atm}$.

Exemple 2 :

A la pression de 0,065 atm , une certaine fraction de pétrole brut bout à la température $T = 365 \text{ }^\circ\text{F}$. Quelle serait la température d'ébullition de cette fraction à la pression normale ($p = 1 \text{ atm}$) .

Réponse : tracer une horizontale du point $P_v = 0,065 \text{ atm}$ de l'axe des ordonnées jusqu'à son intersection avec la perpendiculaire élevée du point $T = 365 \text{ }^\circ\text{F}$ de l'axe des abscisses .

Les deux traits se coupent à un point se trouvant sur la droite de $T_{eb} = 530 \text{ }^\circ\text{F}$, poursuivons le mouvement le long de cette droite jusqu'à son intersection avec l'horizontale $P_v = 1 \text{ atm}$ de l'axe des coordonnées , en rapportant ce point sur l'axe des abscisses nous trouvons $T = 525 \text{ }^\circ\text{F}$.

C'est la température recherchée d'ébullition de la fraction de pétrole à la pression atmosphérique .

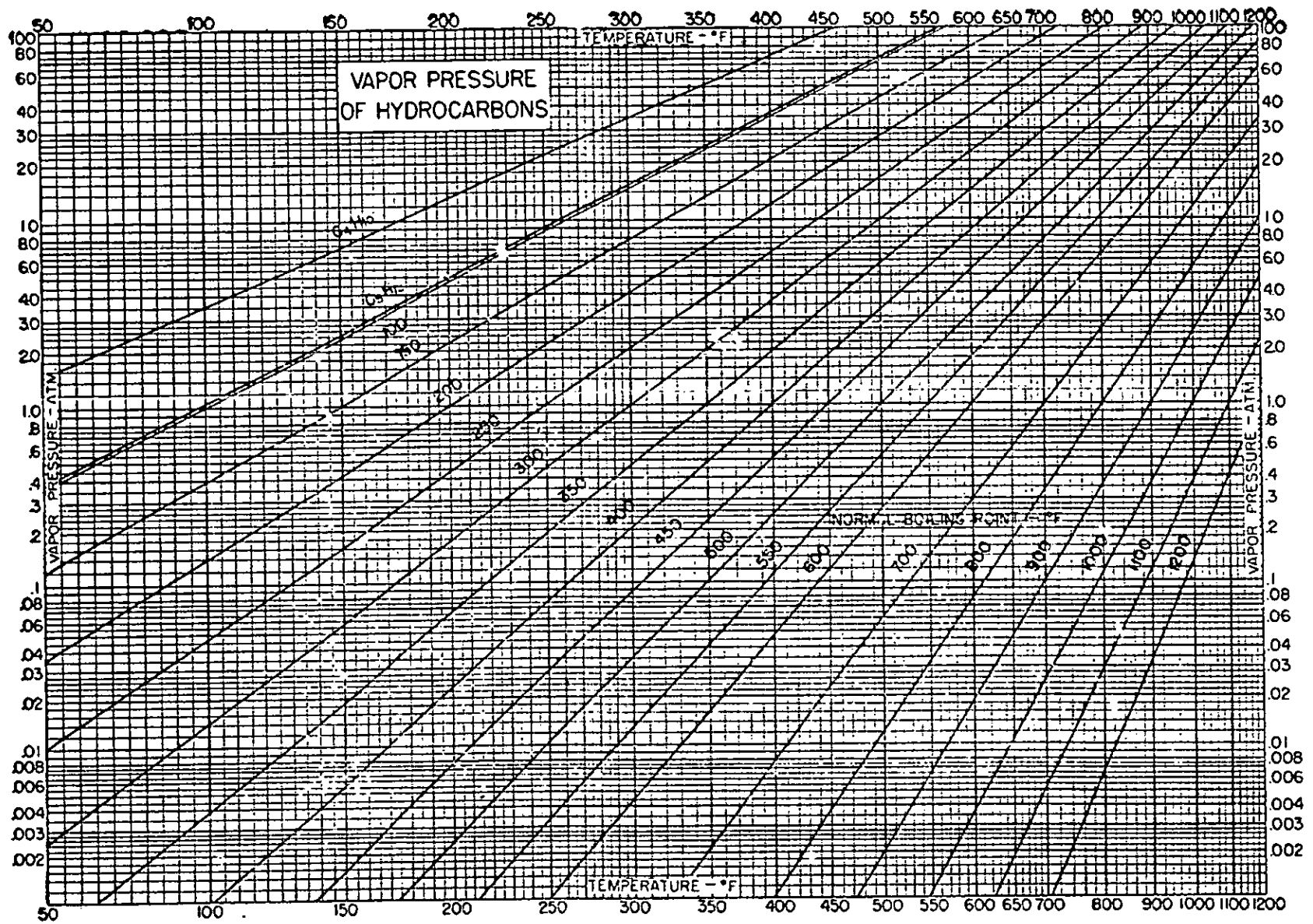
A partir du tracé de ces abaques , dont la méthode est donnée en partie théorique , paragraphe .(1.1.5)

Nous déterminons leur validité en essayant de déterminer les tensions de vapeur et par conséquent les enthalpies de vaporisation de corps purs , de mélanges de corps purs binaires , et ensuite ternaire et enfin d'une fraction pétrolière et ceci à trois températures .

1) La première à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (77°F) , la deuxième à la température d'ébullition normale de l'hydrocarbure ou du mélange (T_{moy}) et de la fraction pétrolière T_{mav} la troisième à la température généralement admise pour les corrélations , c'est à dire $0,7 T_c$ ou $0,7 T_{pc}$ pour le mélange ou la fraction pétrolière , c'est la température pour laquelle , CLAPEYRON a déterminé son équation ,

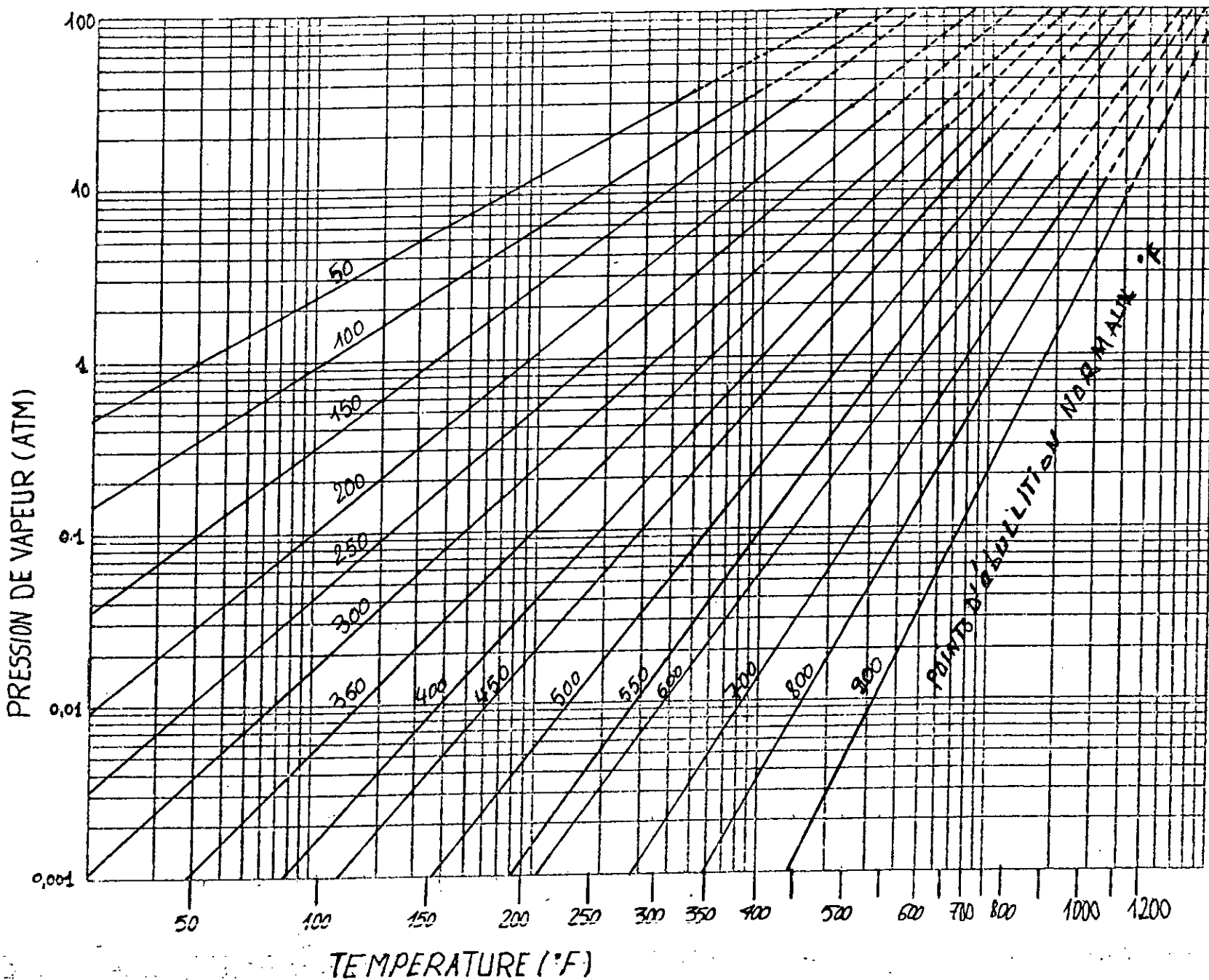
ainsi que d'ailleurs , cox et othmer qui admettent que l'enthalpie de vaporisation jusqu'à $0,7 T_c$ peut être considérée comme indépendante de la température .

FIG. 1.4
abaque de COX - chart



héptane: C_7H_{16}

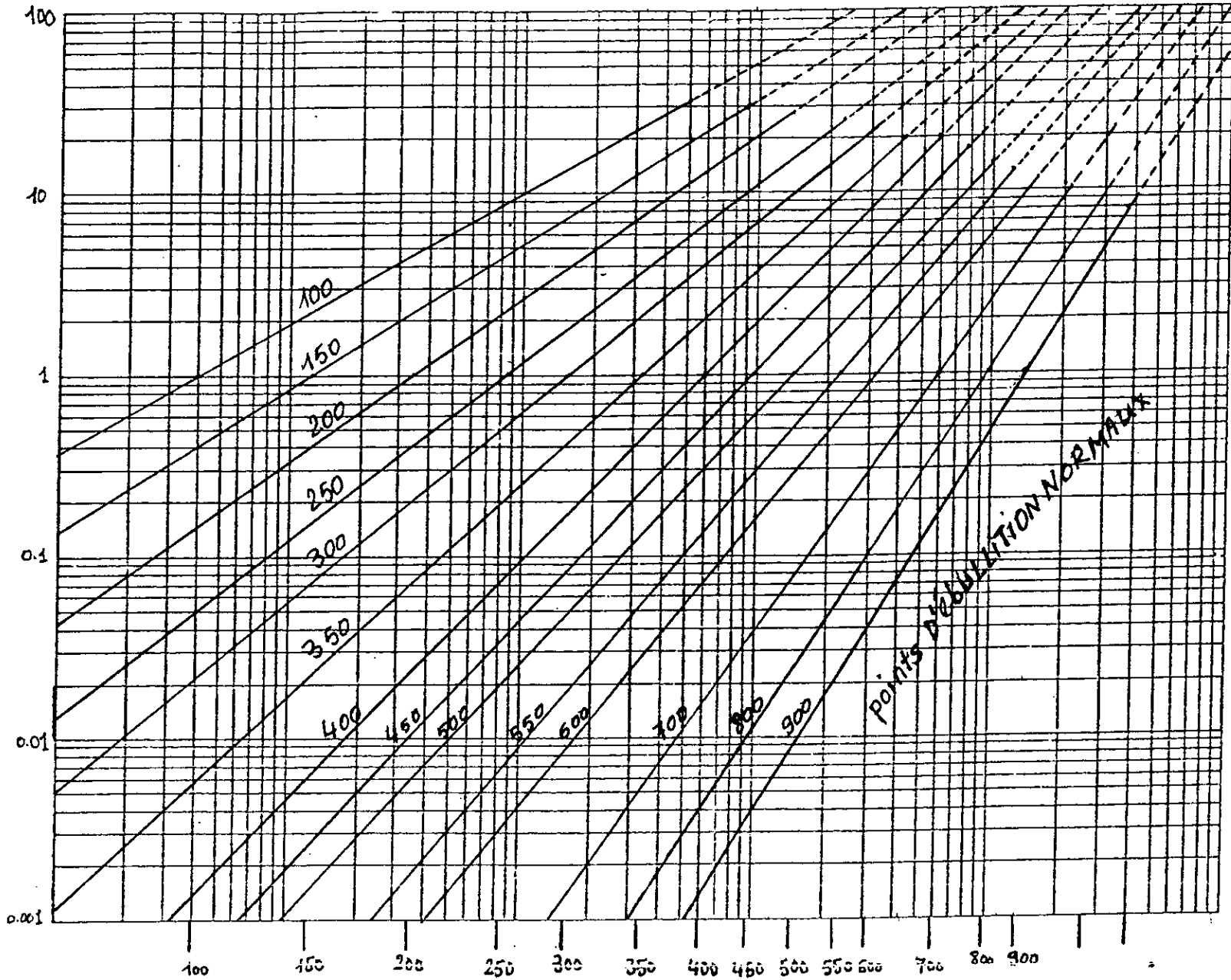
-88-



abaque 1

octane: C_8H_{18}

PRESSION DE VAPEUR (ATM)

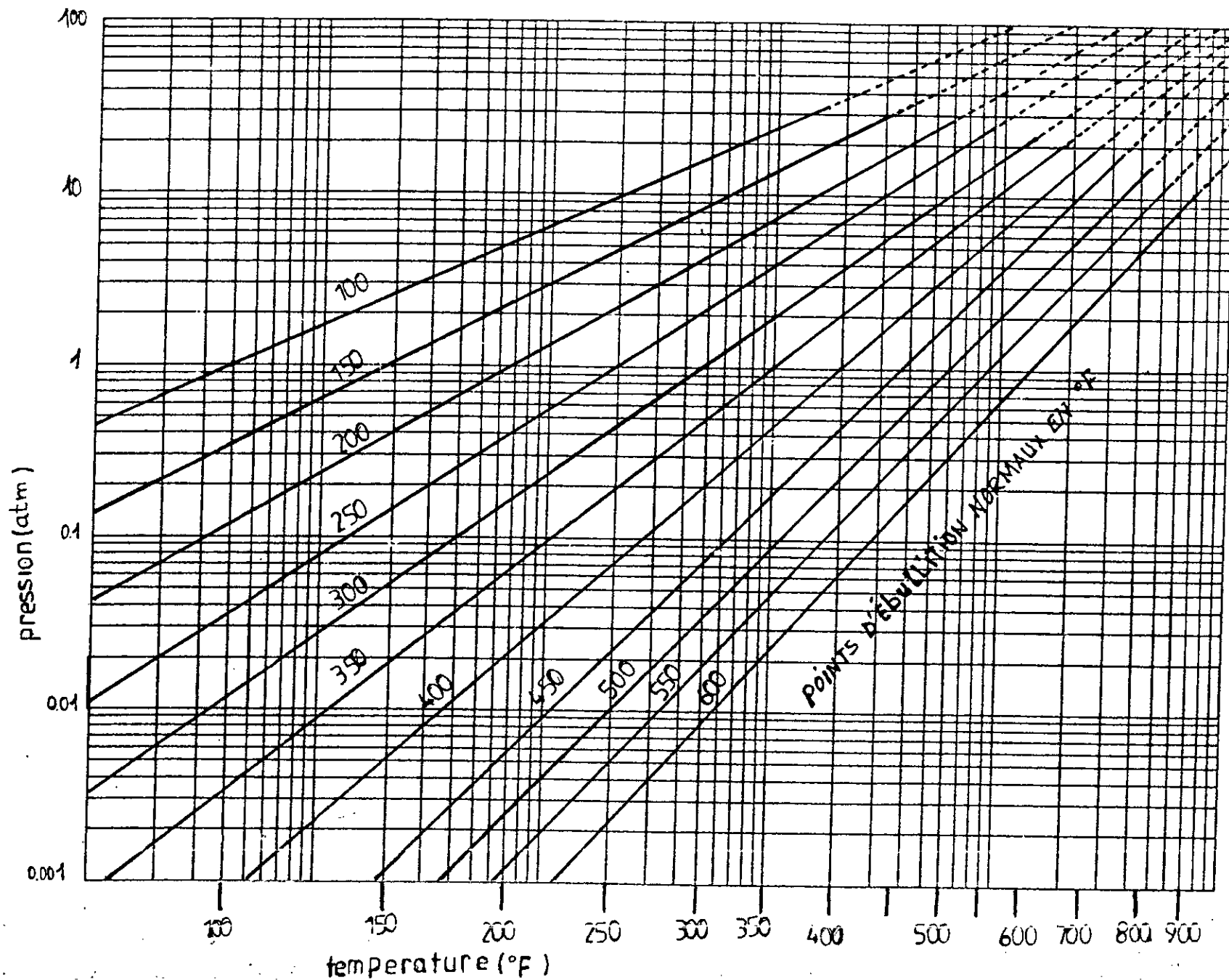


abaque: 2

-39-

TEMPERATURE (°F)

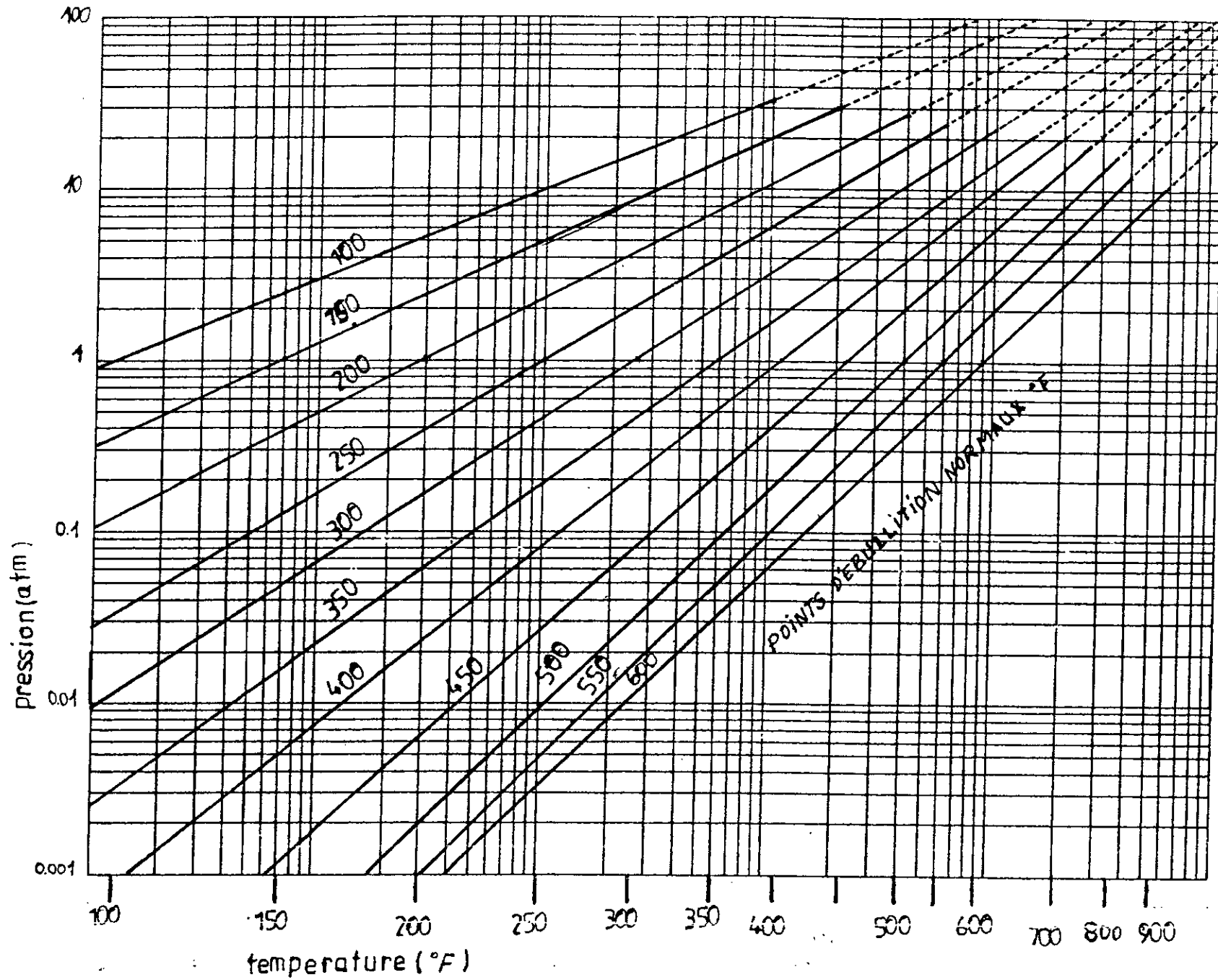
Décane: $C_{10}H_{22}$



abaque: 3

-04-

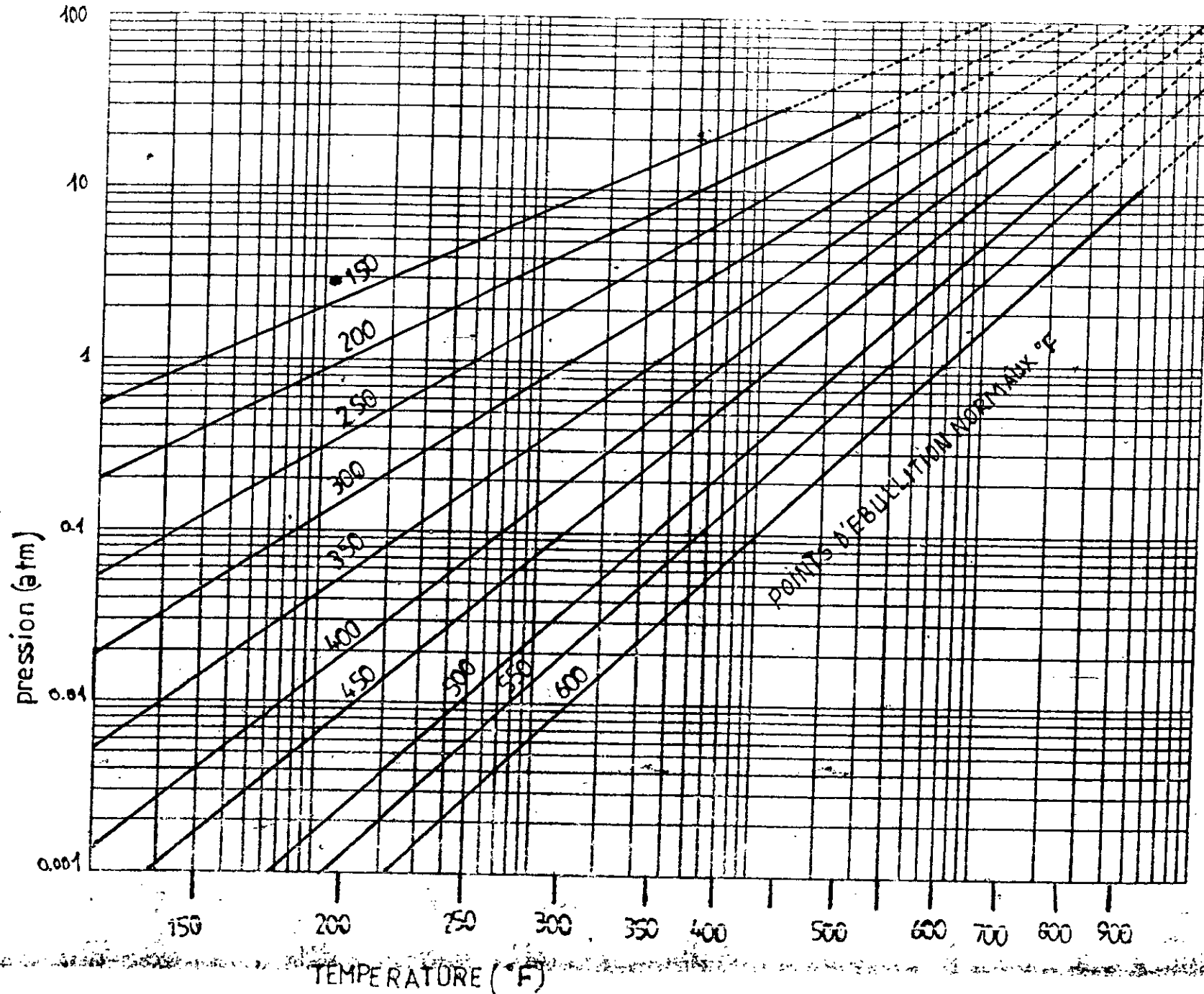
undécane: $C_{11}H_{24}$



abaque 4

1816

DODECANE: $C_{12}H_{26}$

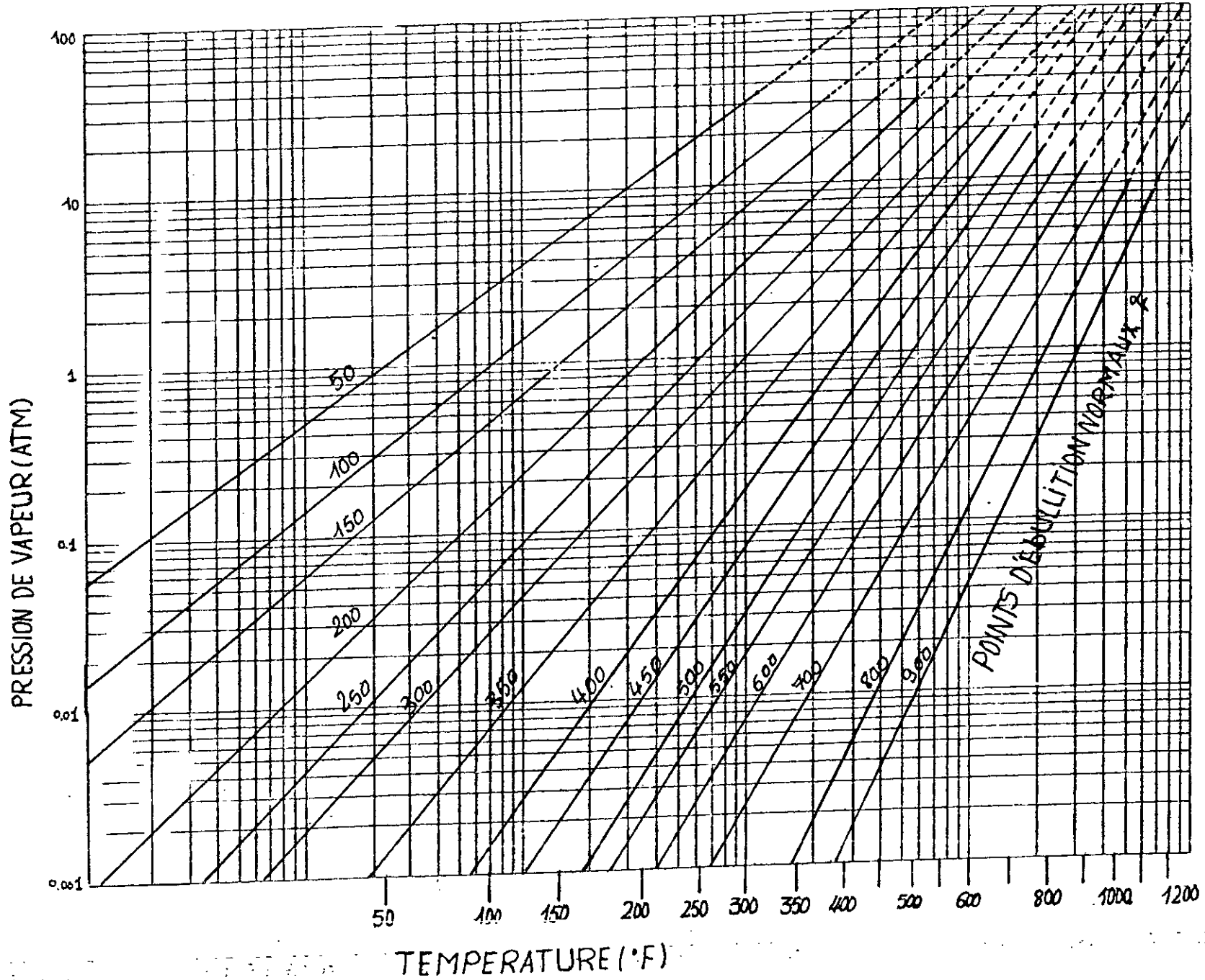


ABAQUE:5

- 42 -

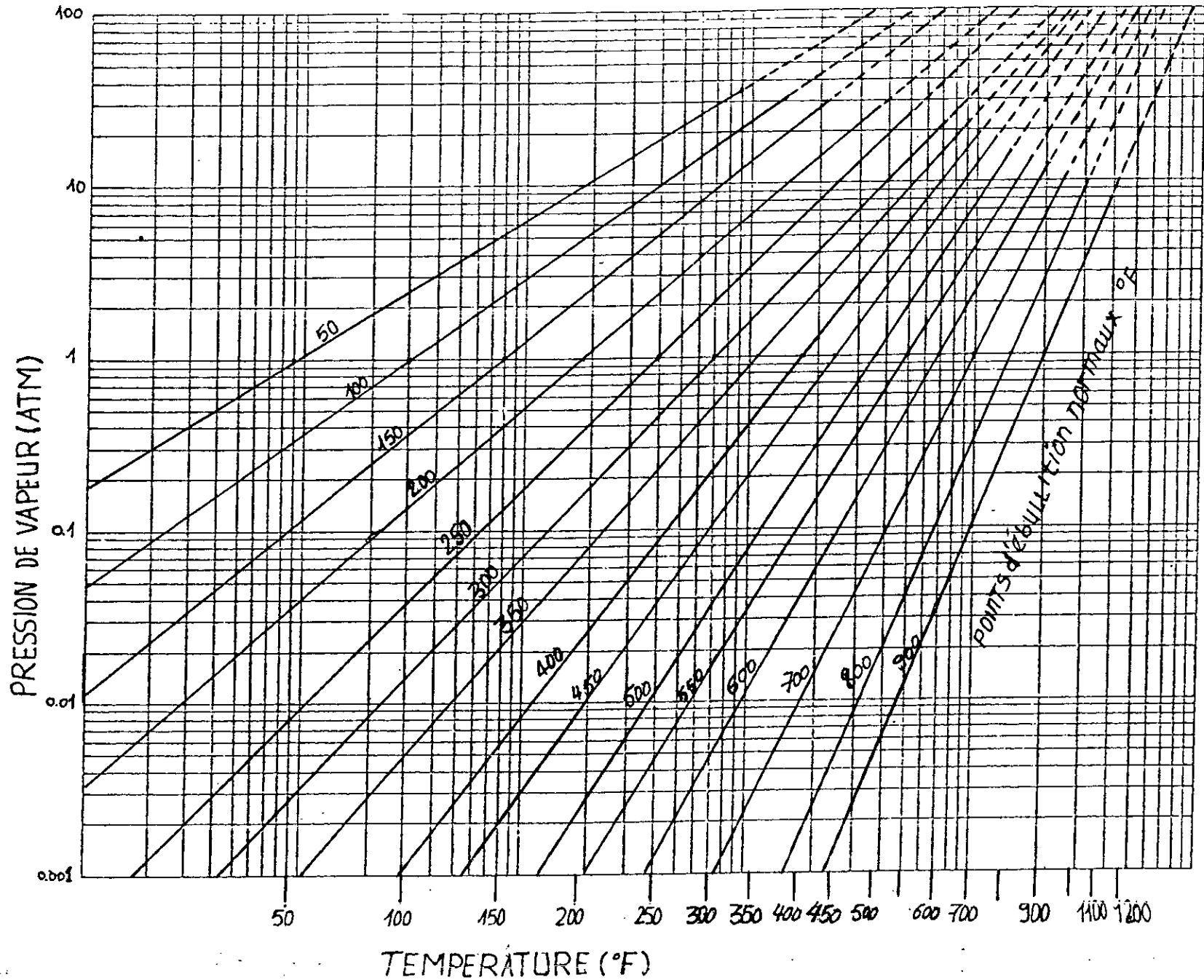
cyclo-pentane : C_5H_{10}

- 43 -



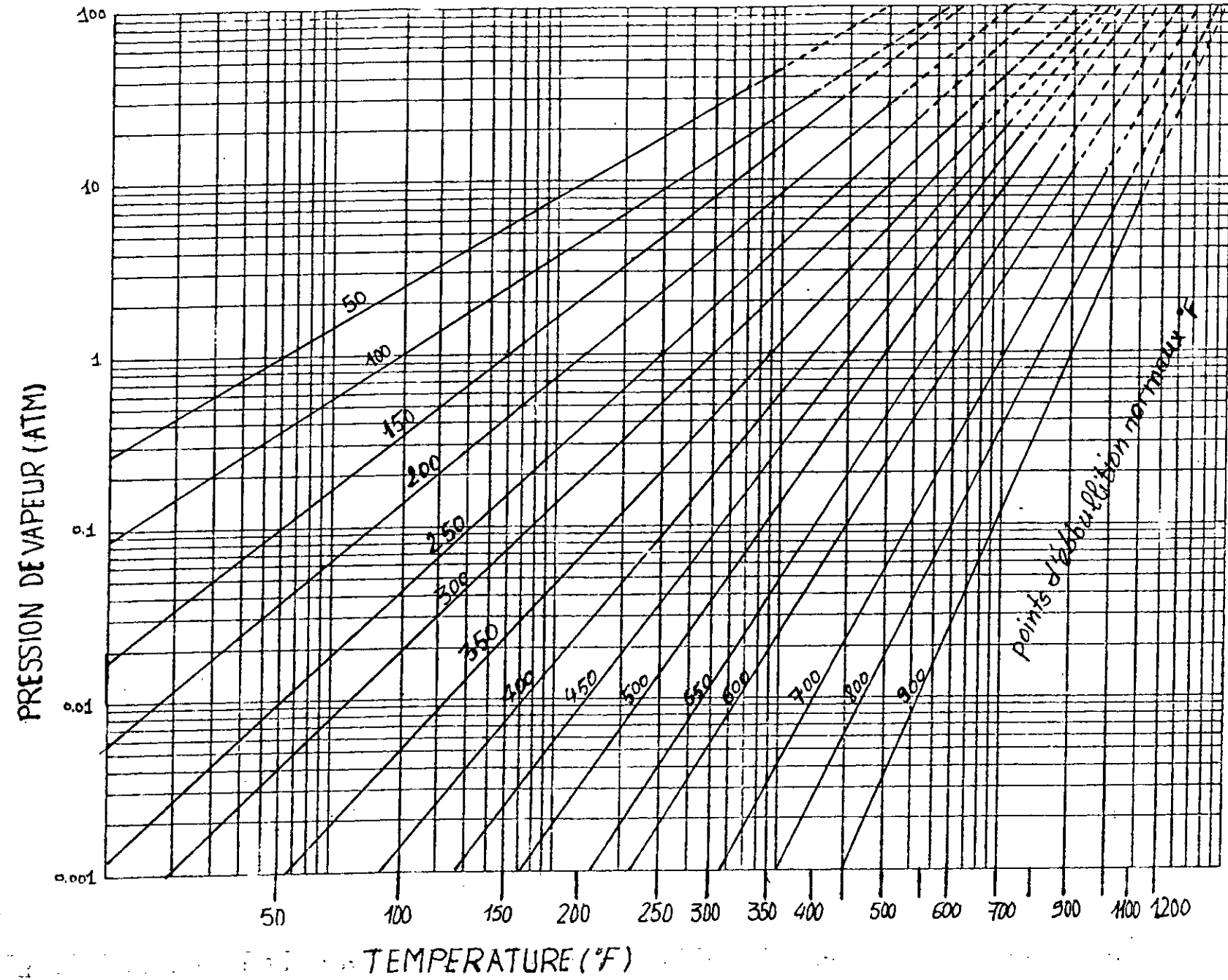
abaque 6

MÉTHYL-CYCLOPENTANE C_6H_{12}



abaque 7

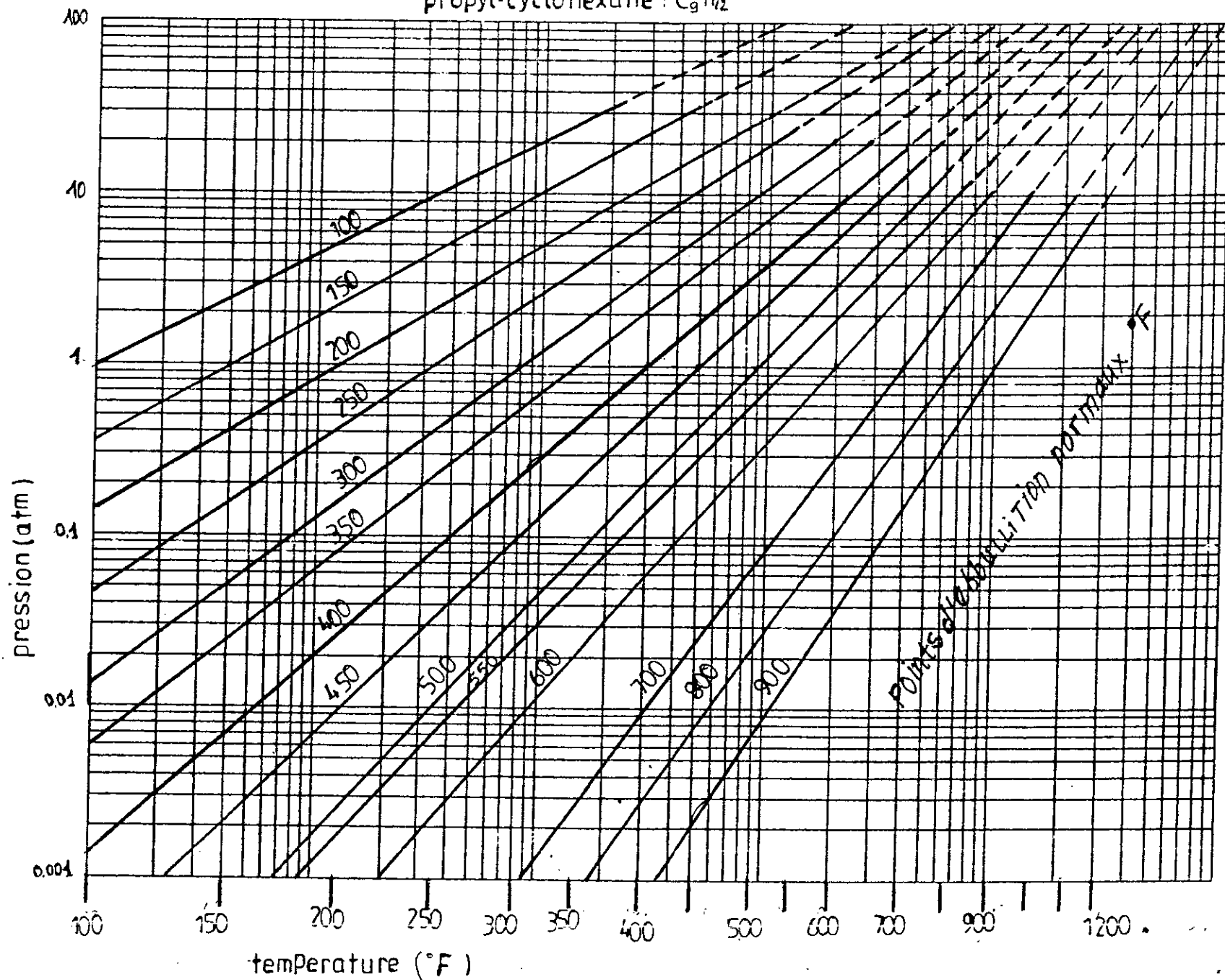
cyclohexane: C₆H₁₂



abaque 8

- 54 -

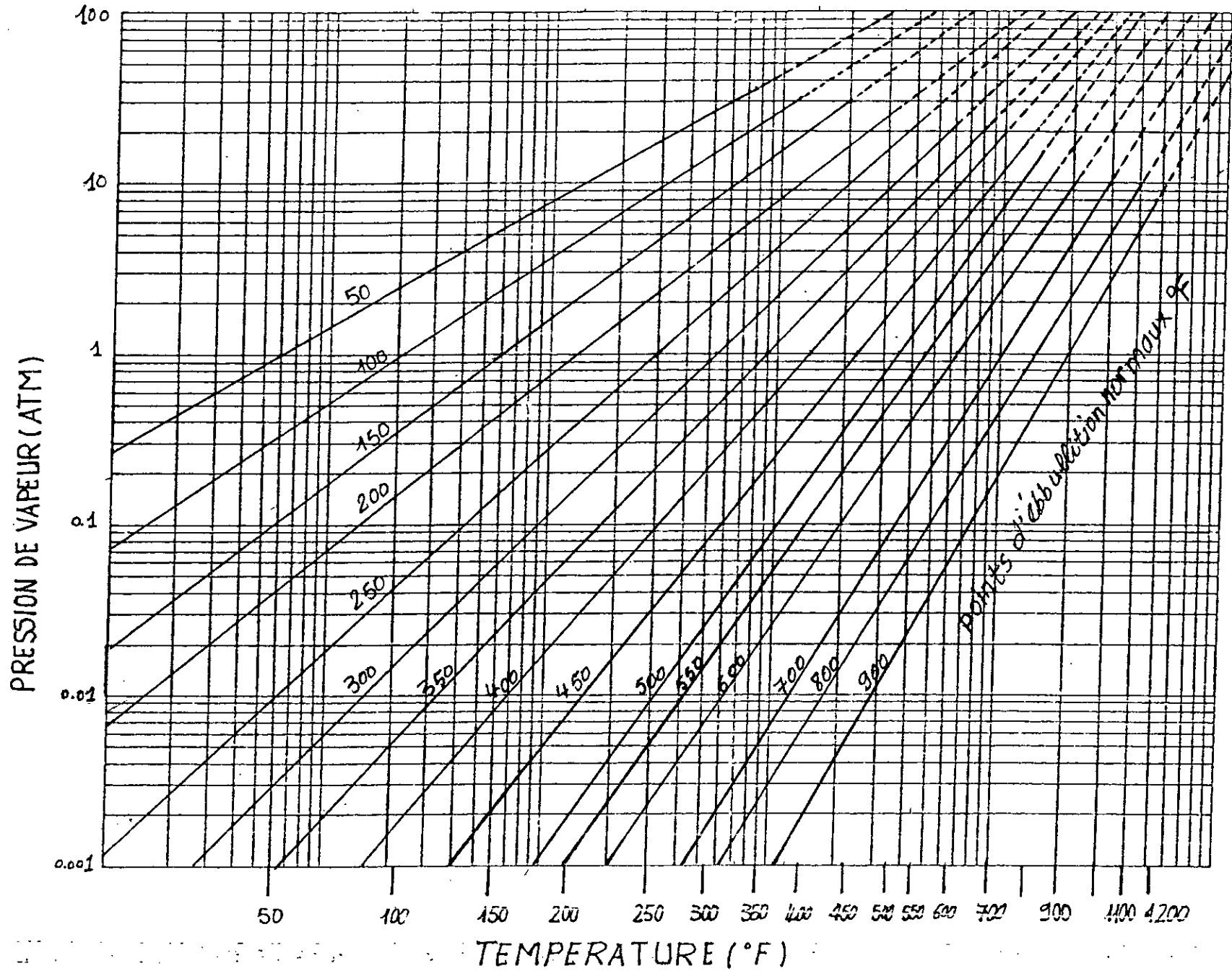
propyl-cyclohexane : C_9H_{12}



abaque: 9

1.2.3.4.

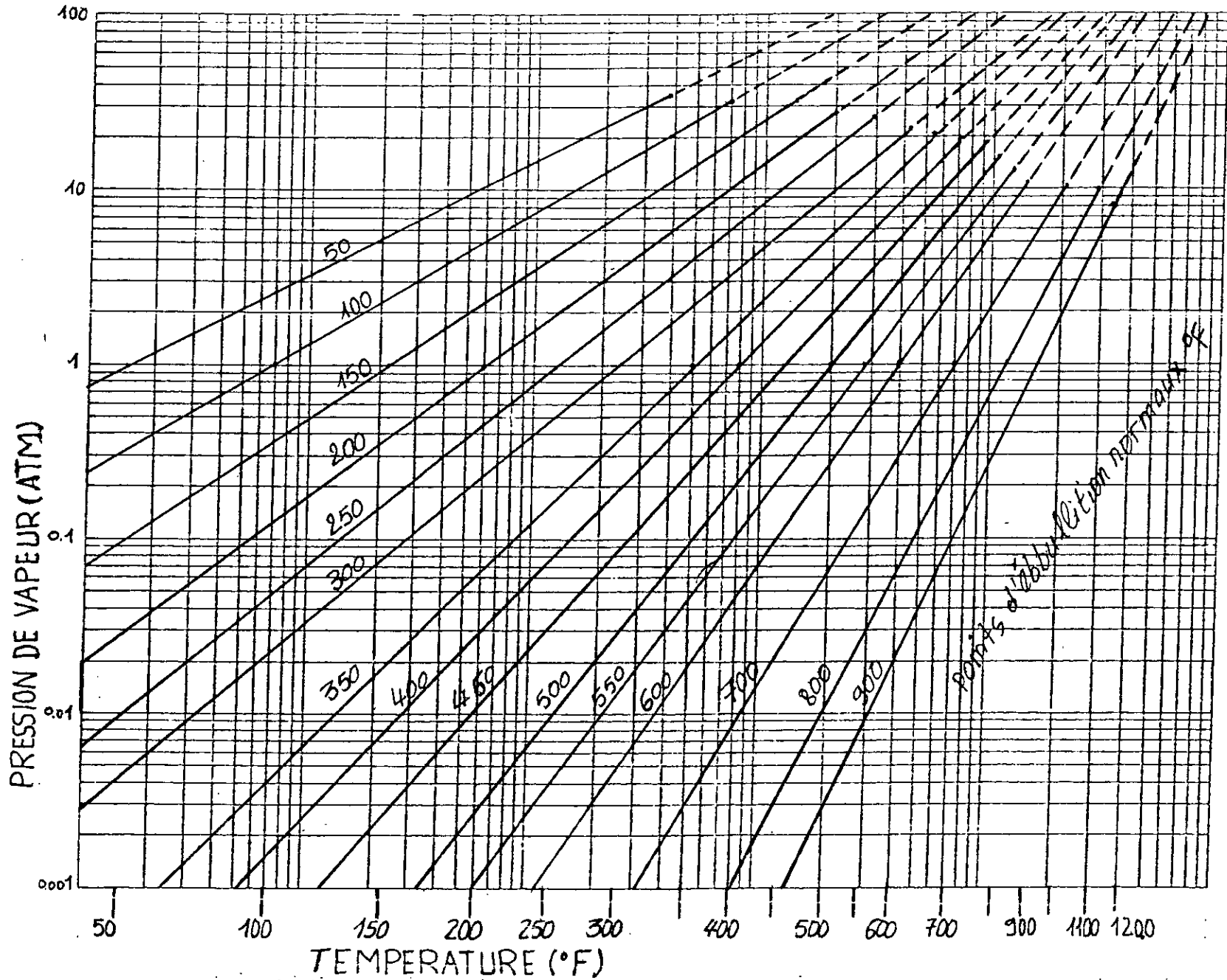
benzene: C_6H_6



abaque 10

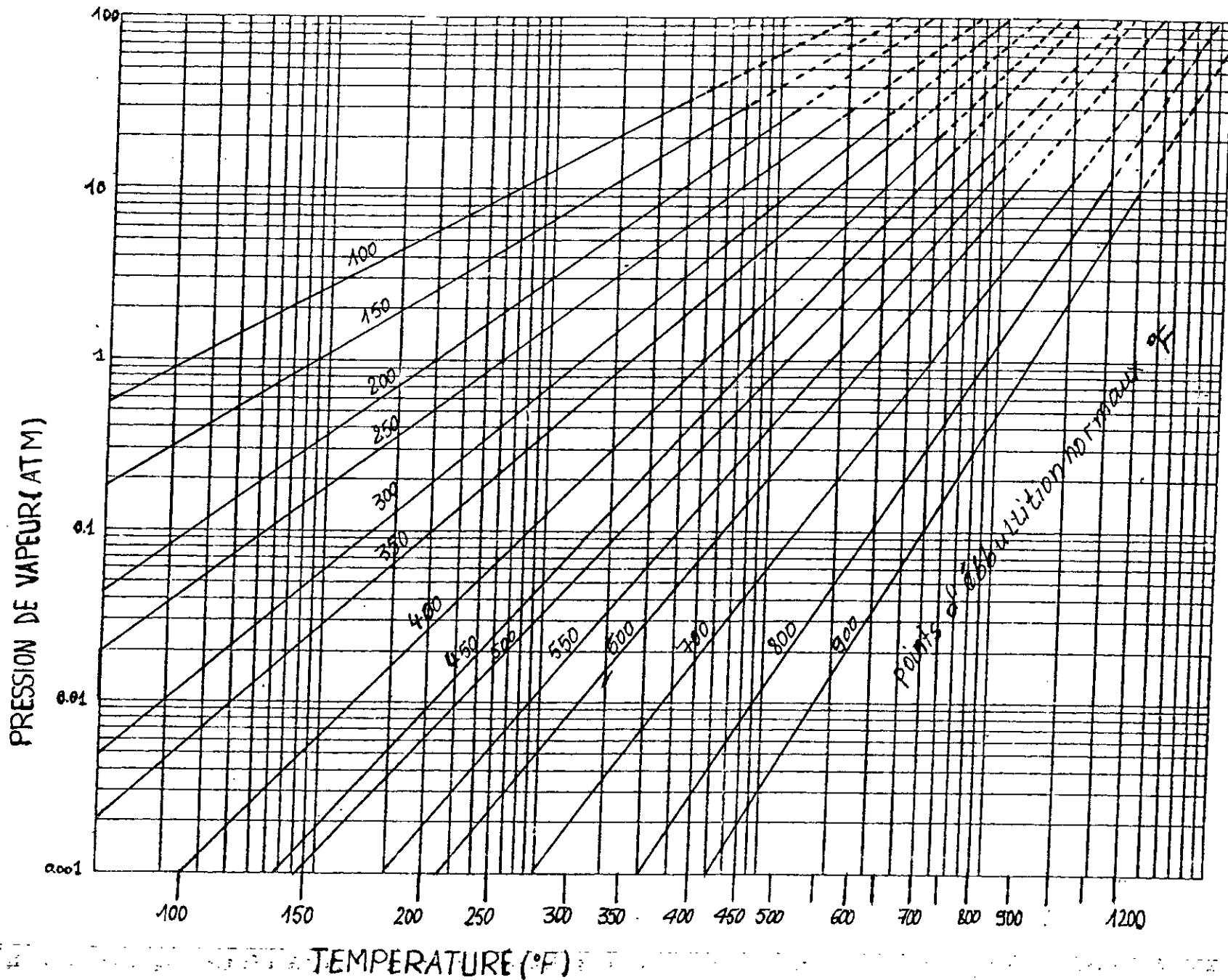
TOLUENE: C7H8

-84-



abaque 11

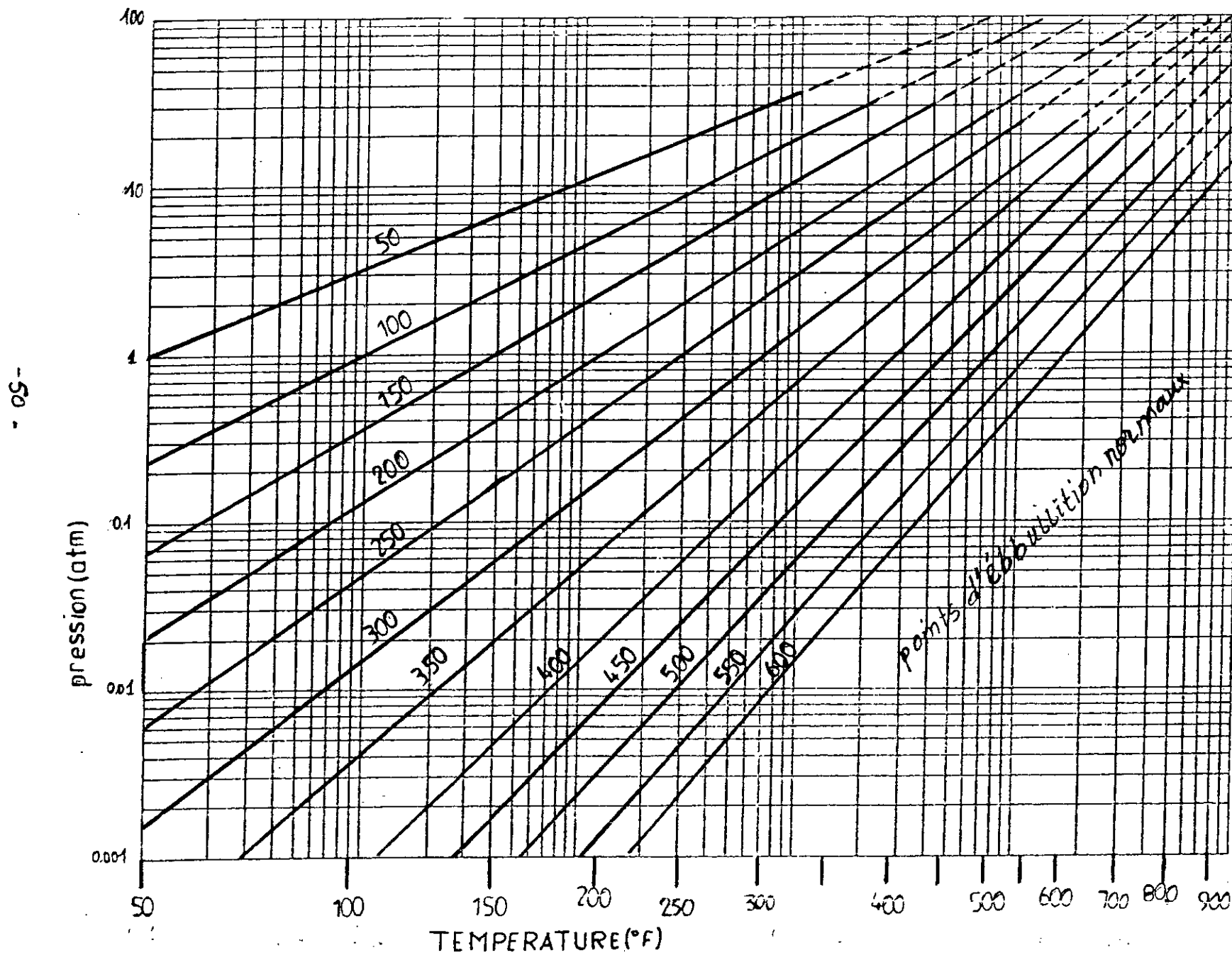
ETYL-BENZENE C₈H₁₀



abaque:12

- 57 -

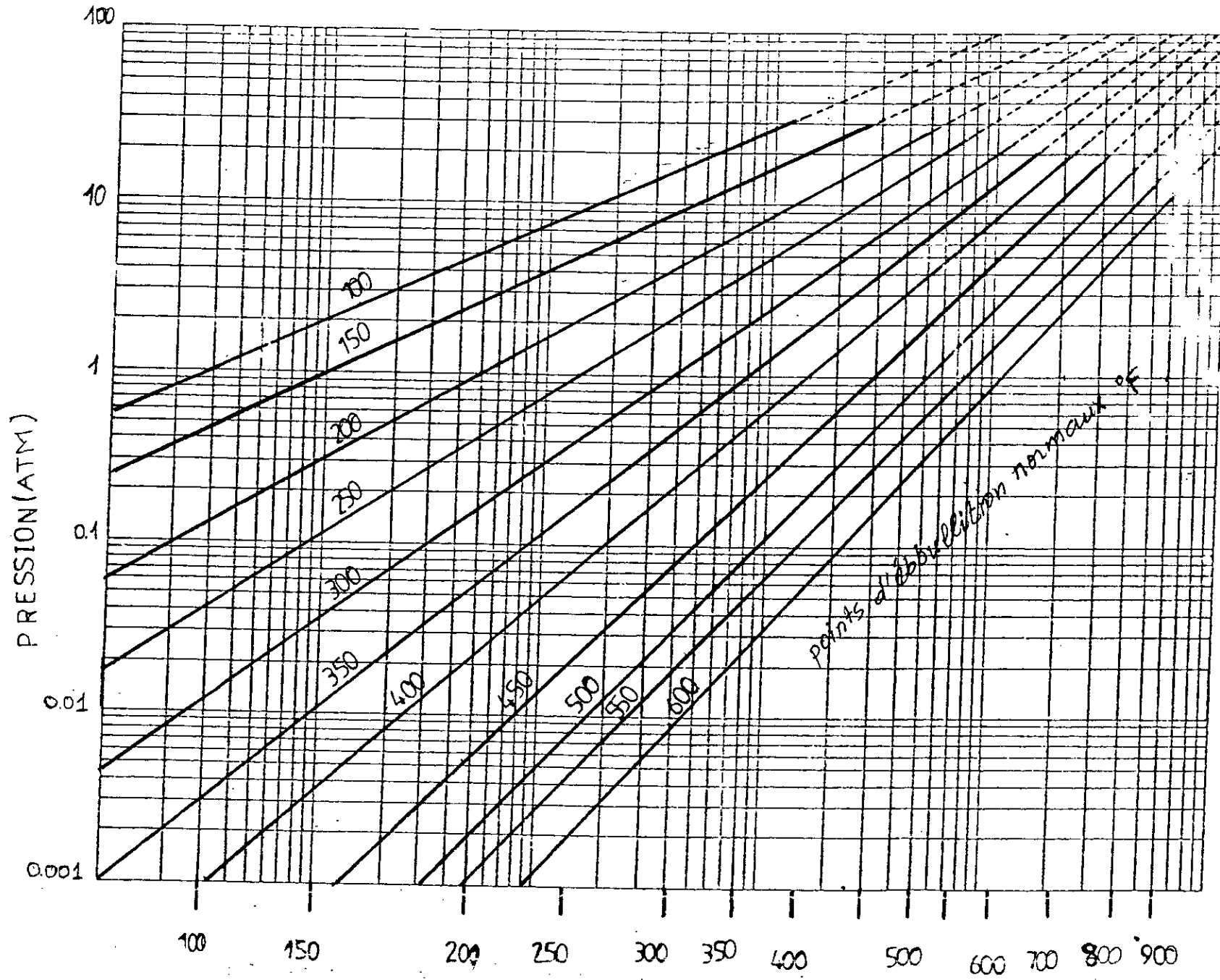
propyl-benzene C_9H_{12}



abaque: 13

BUTYL BENZENE (C₁₀H₁₄)

-51-



due: 14

III- VERIFICATION DE LA VALIDITE DES ABAQUES :

III.1- Vérification pour les corps purs :

Pour vérifier la validité des abaques tracés , on compare les valeurs des tensions de vapeur des corps purs lues sur ces abaques, avec celles lues sur l'abaque de Cox-chart et avec les valeurs calculées par l'équation d'ANTOINE, et éventuellement avec les valeurs expérimentales; et ce pour trois familles d'hydrocarbures ; paraffines , Naphtènes et aromatiques aux températures ; de 25°C (77°F) température d'ébullition de l'hydrocarbure et à 0,7 Tc (Tc : température critique du corps)
dont voici les tableaux de valeurs :

paraffines : tension de Vapeur à 25°C (77°F)

					P _v lues sur les abaques paraffiniques tracés (1, 2, 3, 4 et 5) (en atm)																			
Hydro-carbure	T _{eb} °F	P _v par Cox-chart (atm)	P _v par l'équa. d'ANTOINE (atm)	P _v par expérience (atm)	abaque 1				abaque 2				abaque 3				abaque 4				abaque 5			
					P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃
n-pentane	97	0,75	0,67	0,69	0,7	6,66	4,47	1,44	0,70	6,66	4,47	1,44	0,65	13,33	2,99	5,79	0,70	6,66	4,47	1,44	0,70	6,66	4,47	1,44
n-Hexane	156	0,19	0,20	0,26	0,20	5,26	0,00	23,07	0,25	3,10	25,0	3,84	0,11	3,26	10,00	30,76	0,20	5,26	0,00	23,07	0,20	5,26	0,00	23,07
Heptane	209	0,065	0,06	0,078	0,06	7,60	0,00	23,07	0,06	7,60	0,00	23,07	0,07	7,69	16,66	10,25	0,065	6,00	6,33	16,66	0,06	7,60	0,00	23,07
n-octane	258	0,025	0,020	-	0,022	12,00	10,00	-	0,02	20,0	0,00	-	0,024	4,00	20,00	-	0,02	20,0	0,00	-	0,025	0,00	25,0	-

Tableau 2

P_v = pression de vapeur en (atm)

e₁ : écart par rapport à l'abaque de Cox-Chart en %

e₂ : écart par rapport à l'équation d'ANTOINE (%)

e₃ : écart par rapport à l'expérience en %

T_{eb} : température d'ébullition de l'hydrocarbure en °F

Les Paraffines :

tension de vapeur à $T = T_{eb}$ de l'hydrocarbure.

P_v lues sur les abaques paraffiniques tracés (1, 2, 3, 4 et 5) en atm

HYDROCAR- -BURE	T_{eb} °F	P_v par cox-chart (atm)	P_v par ANTOINE (atm)	P_v par expérience (atm)	abaque 1				abaque 2				abaque 3				abaque 4				abaque 5			
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3
n-pentane	97	1,00	1,00	-	0,90	10,00	10,00	-	0,95	5,00	5,00	-	0,90	10,00	10,00	-	0,90	10,00	10,00	-	-	-	-	-
n-Hexane	156	1,00	1,00	-	0,95	5,00	5,00	-	1,00	0,00	0,00	-	0,95	5,00	5,00	-	0,90	10,00	10,00	-	0,90	10,00	10,00	-
n-Heptane	209	1,00	0,99	-	0,95	5,00	4,00	-	0,90	10,00	9,00	-	0,99	1,00	0,00	-	0,95	5,00	4,00	-	1,00	0,00	1,00	-
n-octane	258	1,00	0,99	-	0,99	10,00	9,00	-	0,90	10,00	9,00	-	1,00	0,00	1,00	-	0,90	10,00	9,00	-	0,95	5,00	4,00	-

Tableau 3

-15-

Les Paraffines:

tension de vapeur à $T = 0.7T_c$ de l'hydrocarbure

P_v lues sur les abaques paraffiniques tracés (1, 2, 3, 4 et 5) en atm

Hydrocar- -bure	$0.7T_c$ OF	P_v lue sur l'abaque de Cox-Chart (atm)	P_v par Equation d'ANTOINE (atm)	P_v par expérience (atm)	abaque 1				abaque 2				abaque 3				abaque 4				abaque 5														
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3											
n-pentane	207,2	6,00	5,50	—	5,00	16,6	9,00	—	5,20	13,33	5,40	—	5,00	16,6	9,00	—	5,20	13,33	5,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
n-Hexane	318,5	9,20	8,72	—	9,00	2,22	3,44	—	8,50	2,60	2,60	—	8,00	13,00	8,24	—	8,50	7,60	2,60	—	8,50	7,60	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
n-Heptane	358,7	7,00	6,87	—	6,50	7,74	5,38	—	7,00	0,00	1,09	—	7,50	7,78	4,70	—	6,50	7,74	5,38	—	6,50	7,74	5,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-octane	395,5	5,00	5,58	—	5,50	10,00	7,40	—	5,00	9,00	10,30	—	5,50	10,0	11,40	—	5,00	7,60	6,80	—	5,00	0,00	3,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tableau 4

COMMENTAIRE :

Les valeurs de tension de vapeur citées dans les tableaux 2,3,4 permettent de conclure que la validité des abaques paraffiniques (1,2,3,4 et 5) est vérifiée pour les hydrocarbures de la même famille (Paraffinique). Les résultats obtenus à partir de ces abaques comparés à ceux obtenus par : l'abaque de COX-CHART ; par l'équation d'ANTOINE ; et même parfois aux résultats expérimentaux sont satisfaisant .

verification pour les naphthenes :

tension de vapeur à $T = 25^{\circ}\text{C}$ (77°F)

P_v lues sur les abaques tracés (6, 7, 8 et 9) en (atm)

Hydrocarbure	T_{eb} $^{\circ}\text{F}$	P_v lue sur l'abaque de Cox-chart (atm)	P_v calculé par l'équation d'ANTOINE (atm)	P_v par expérience (atm)	abaque 6				abaque 7				abaque 8				abaque 9			
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3
methyl. cyclo-pentane	161,6	0,18	0,18	0,16	0,14	11,11	11,11	12,50	0,15	16,66	16,66	6,25	0,20	11,11	11,11	25,00	0,20	11,11	11,11	25,00
cyclo-hexane	177,6	0,13	0,12	0,13	0,15	15,38	25,00	15,38	0,12	7,69	0,00	7,69	0,15	15,38	25,00	16,38	0,14	7,69	15,38	7,69

Tableau 5

Vérification pour les naphtésènes:

Tension de vapeur a $T = T_{eb}$ de l'hydrocarbure

					P_v lues sur les abaques traces (6, 7, 8 et 9) en atm															
Hydrocarbure	T_{eb} °F	P_v lue sur l'abaque de Cox-chart (atm)	P_v calculé par l'equation d'ANTOINE (atm)	P_v par expérience (atm)	abaque 6				abaque 7				abaque 8				abaque 9			
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3
methyl cyclopentane	161,6	1,00	1,00	/	1,00	0,00	0,00	-	0,90	10,00	10,00	-	1,00	0,00	0,00	-	0,95	5,00	5,00	-
cyclohexane	177,6	1,00	1,00	/	0,90	10,00	10,00	-	0,90	10,00	10,00	-	1,00	0,00	0,00	-	0,95	5,00	5,00	-

Tableau: 6

-58-

Les Naphthènes: tension de vapeur à $T = 0.7 T_c$ °F

Hydrocarbure	$0.7 T_c$ (°F)	P_v lue sur l'abaque COX-chart (atm)	P_v par l'équation d'ANTOINE (atm)	P_v par l'expérience (atm)	P_v lues sur les abaques tracés (6, 7, 8 et 9) en (atm)															
					abaque 6				abaque 7				abaque 8				abaque 9			
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3
methyl. cyclo. -pentane $T_{eb} = 161.6$ °F	349.60	10.00	8.45	/	9.00	10.0	6.50	/	11.0	10.0	30.17	/	12.00	20.0	42.0	/	13.0	20.0	42.0	/
cyclo hexane $T_{eb} = 177.6$ °F	375.69	11.00	8.95	/	11.50	4.54	28.4	/	11.50	4.54	28.4	/	12.50	13.63	39.0	/	11.50	4.54	28.4	/

Tableau: 7

P_v = pression de vapeur en (atm)

T_{eb} = Température d'ébullition normale en °F

T_c : Température critique en °F

e_1 : écart par rapport à l'abaque de COX-chart en (%)

e_2 : écart par rapport à l'équation d'ANTOINE (%)

e_3 : écart par rapport à l'expérience (%)

COMMENTAIRE :

Les valeurs de tension de vapeur des corps purs naphéniques lues sur les abaques tracés (6,7,8 et 9) ayant des corps purs de référence naphéniques , sont en concordance avec les valeurs obtenues par : l'abaque de COX-CHART , l'équation d'ANTOINE , ainsi que par l'expérience avec des écarts acceptables .

donc la validité de ces abaques tracés est vérifiée pour des corps purs naphéniques .

vérification pour les aromatiques :

tension de vapeur à 25 °C (77 °F) en atm

					P _v lues sur les abaques (10, 11, 12, 13 et 14) tracés (en atm)																			
HYDROCARBURE	T _{eb} °F	P _v par Cox-chart (atm)	P _v par equation d'ANTOINE (atm)	P _v par expérience (atm)	abaque 10				abaque 11				abaque 12				abaque 13				abaque 14			
					P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃	P _v	e ₁	e ₂	e ₃
Benzène	76.9	0.13	0.12	0.13	0.14	7.69	16.66	7.69	0.12	7.69	0.00	7.69	0.15	15.38	25.00	15.38	0.13	0.00	8.33	0.00	0.12	7.69	0.00	7.69
Toluène	231.1	0.04	0.03	0.04	0.035	16.66	16.66	16.66	0.05	26.00	55.56	25.00	0.03	25.00	0.00	25.00	0.045	29.00	50.00	12.00	0.035	16.66	16.66	16.66
O-xylène	200.5	0.008	0.0087	0.01	0.008	0.00	8.00	20.00	0.009	12.50	3.44	10.00	0.0085	6.29	2.29	15.00	0.0075	6.26	13.79	25.00	0.0085	6.25	2.29	15.00

Tableau: 8

P_v: tension de vapeur de l'Hydrocarbure en atm

e₁: écart par rapport à l'abaque de Cox-chart en (%)

e₂: écart par rapport à l'équation d'ANTOINE en %

e₃: écart par rapport à l'expérience en %

vérification pour les aromatiques :

tension de vapeur à $T = T_{eb}$ de l'hydrocarbure.

Hydrocarbure	T_{eb} °F	P_v lue sur l'abaque de cox-chart (atm)	P_v calculé par equation d'ANTOINE (atm)	P_v calculé par expérience (atm)	P_v lues sur les abaques tracés (10, 11, 12, 13, et 14) en (atm)																			
					abaque 10				abaque 11				abaque 12				abaque 13				abaque 14			
					P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3	P_v	e_1	e_2	e_3
Benzène	176.2	1,00	1,00	—	0,95	5,00	5,00	—	0,90	10,00	10,00	—	0,90	10,00	10,00	—	0,95	5,00	5,00	—	0,95	5,00	5,00	—
Toluène	231.1	1,00	1,18	—	0,90	10,00	23,72	—	0,95	5,00	19,49	—	0,90	10,00	23,72	—	0,95	5,00	19,49	—	0,90	10,00	23,72	—
xylène	292	1,00	1,00	—	1,10	10,00	10,00	—	0,90	10,00	10,00	—	1,00	0,00	0,00	—	0,95	5,00	5,00	—	1,10	10,00	10,00	—

Tableau 9

Vérification pour les aromatiques :

Tension de vapeur à $T = 0.7 T_c$

Hydrocarbure	0,7 T _c °F	P _v lue sur abaque de COX-CHART (atm)	P _v calculé par l'équation d'ANTOINE (atm)	P _v par expérience (atm)	P _v lue sur les abaques tracés (10, 11, 12, 13 et 14) en (atm)																			
					abaque 10			abaque 11			abaque 12			abaque 13			abaque 14							
Benzène T _{c5} = 476,2	386.6	44,00	40.56	-	P _v 13,00	E _v 7.14	E _s 23.10	-	P _v 14,50	E _v 3.57	E _s 37.30	-	P _v 14,00	E _v 0,00	E _s 37,00	-	P _v 13,00	E _v 7.14	E _s 23,10	-	P _v 14,00	E _v 0,00	E _s 37,00	
Toluène T _{c6} = 351,4	423.96	13,00	12.74	-	P _v 10,00	E _v 20,00	E _s 21,50	-	P _v 11,00	E _v 8.33	E _s 13.65	-	P _v 10,00	E _v 20,00	E _s 21,50	-	P _v 10,00	E _v 20,00	E _s 21,50	-	P _v 11,00	E _v 8.33	E _s 13.65	-
xylène T _{c6} = 292,2	674.6	35,00	29.37	-	P _v 38,00	E _v 8.67	E _s 29.38	-	P _v 35,00	E _v 0,00	E _s 17,80	-	P _v 40,00	E _v 14.28	E _s 36.19	-	P _v 35,0	E _v 0,00	E _s 17,80	-	P _v 32,00	E _v 8.67	E _s 8.85	-

Tableau 10

T_c : température critique de l'hydrocarbure.

COMMENTAIRE :

d'après les auteurs cités dans les tableaux 8 , 9 et 10 on constate que les abaques tracés ayant des corps de référence aromatiques , donnent des résultats satisfaisants pour les corps purs aromatiques et ce par rapport aux résultats obtenus par : l'abaque de COX-CHART , la corrélation d'ANTOINE et par l'expérience , ces abaques tracés , sont donc valables et peuvent être utilisés pour calculer la tension de vapeur des corps purs aromatiques .

III-2 VERIFICATION MIXTE :

La vérification mixte ; est faite en calculant les valeurs de tension de vapeur des corps purs paraffiniques à partir des abaques de référence naphténiques , ainsi que pour les abaques de corps purs de référence aromatiques , et vis versa .

Les valeurs lues sur ces abaques , sont comparées avec celles obtenues par :

- Experience .
- Abaque de COX-CHART

dont en évaluant les erreurs commises

Les résultats sont résumés dans le tableau 11 :

99

Corps	T_{eb} (°F)	P_v lue sur l'abaque de Cox-chart (atm)	P_v par expérience (atm)	P_v lue sur les abaques tracés (atm)								
				abaque 1 (Heptane)			abaque 8 (Cyclo-héxane)			abaque 10 (Benzène)		
				P_v	e_1	e_2	P_v	e_1	e_2	P_v	e_1	e_2
n-octane	258	0.025	/	0.024	4	/	0.02	20	/	0.022	12	/
cyclo-héxane	177,6	0.15	0.13	0.16	6.66	23	0.12	20	7.69	0.18	20	38
Benzène	176.2	0.15	0.13	0.15	0.00	15,38	0.17	13,33	30,0	0.14	6,66	7,69

Tableau 11 : pression de vapeur à 25 °C

P_v = pression de vapeur en atm
 T_{eb} : température d'ébullition normale en °F
 e_1 : écart par rapport à Cox-chart (%)
 e_2 : écart par rapport à l'expérience (%)

COMMENTAIRE :

D'après la vérification mixte , faite (tableau 11) , les abaques tracés ayant des corps purs de référence appartenant à une famille d'hydrocarbures , sont valables aussi pour des corps appartenant à une autre famille d'hydrocarbures et vis versa . En constatant que les écarts par rapport à l'expérience sont plus faibles quand on utilise des abaques ayant un corps de référence de même famille que le corps étudié .

III.3 VERIFICATION POUR LES FRACTIONS PETROLIERES :

La vérification de validité des abaques tracés , pour les fractions pétrolières , est faite pour des fractions issues de la distillation d'un nouveau pétrole brut Algérien (HRS 162 de HASSIRMEEL)

Les fractions utilisées sont :

fraction	Ti(°C)	Tf(°C)	T _{max} (°C) = $T_i + T_f / 2$	T _{max} (°F)
5	64	68	66.00	150.8
9	80	84	82.00	179.60
15	104	108	106.00	258.80

TABLÉAU : 12

référence : GOUAL-SKANDER , distillation d'un nouveau pétrole brut Algérien (HRS 162 de HASSI RMEL) , PFE Juillet 93

Les valeurs de la tension de vapeur des différentes fractions sont données dans le tableau suivant

calcul de la tension de vapeur (P_v) à 25°C (77°F)

P _v lues sur les différents abaques tracés en (atm)																														
Fraction	P _v lue sur l'abaque Cox-chart (atm)	abaque 1		abaque 2		abaque 3		abaque 4		abaque 5		abaque 6		abaque 7		abaque 8		abaque 9		abaque 10		abaque 11		abaque 12		abaque 13		abaque 14		
		P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	P _v	e	
5	0,03	0,025	16,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,028	16,66	0,025	16,66	0,022	26,66	-	-	0,025	16,66	0,025	16,66	-	-	0,03	0,00	-	-
9	0,14	0,15	7,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	7,14	0,18	28,5	0,14	0,00	-	-	0,12	14,28	0,15	7,14	-	-	0,15	7,14	-	-
15	0,025	0,03	16,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,028	12,00	0,025	-	0,03	16,66	-	-	0,03	16,66	0,025	0,00	-	-	0,028	12,00	-	-

Tableau 13

P_v : tension de vapeur en atm

e : écart par rapport à l'abaque de Cox-Chart.

COMMENTAIRE :

A partir de ces valeurs , les 14 abaques tracés sont aussi valables pour des fractions pétrolières , et donnent des résultats acceptables par rapport à l'abaque de COX-CHART et par rapport à l'expérience .

IV - CONCLUSION :

La détermination graphique de la tension de vapeur des différents liquides, connue sous le nom de diagramme de COX-CHART est un procédé qui peut servir à la détermination de la tension de vapeur des liquides aux différentes températures .

Dans cette partie de calcul , nous avons procédé au traçage de plusieurs abaques de COX-CHART en changeant à chaque fois le corps purs de référence pour les trois familles d'hydrocarbures à savoir , les paraffiniques , les naphéniques et aromatiques .

Ces abaques précités fournissent des résultats correspondant le mieux aux résultats expérimentaux et aux résultats obtenus par des formules théoriques (équation d'ANTOINE) La vérification de la validité de ces abaques tracés a été faite à 3 températures :

- à la température $T = 25^{\circ}\text{C}$,
- à la température d'ébullition normale du corps ,
- à la température $T = 0,7 T_c$ (T_c : température critique) et ce pour des corps purs et des fractions pétrolières légères .

D'après les résultats obtenus à partir de ces abaques , on peut constater que les écarts par rapport aux résultats expérimentaux et par rapport aux valeurs théoriques sont plus importants à la température $T = 0,7 T_c$, ce que veut dire , ces abaques ne sont pas valables quand on rapproche de la température critique du corps étudié . Nous constatons aussi que les abaques ayant des corps purs de références de même famille d'hydrocarbure que le corps étudié donnent des résultats meilleurs que ceux ayant des corps de référence de famille différente que le corps étudié .

PARTIE EXPERIMENTALE

Comme il a été annoncé dans l'introduction , la partie expérimentale a consisté en :

- La conception et la mise au point d'un appareil permettant de mesurer la tension de vapeur des différentes substances .
- L'utilisation de cet appareil pour la mesure avec une relative bonne précision des tensions de vapeur des corps purs, de mélanges de corps purs et de fractions pétrolières .
- Tracer les courbes de tension vapeur en fonction de température , ces courbes permettent de définir les chaleurs de vaporisation des corps purs, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières.

1- Description de l'appareillage :

l'appareillage mis au point est donnée sur la figure 1 , et se compose :

- D'un manomètre (1) : c'est un tube en U gradué et rempli d'une hauteur de 760 mm Hg .
- D'une pompe à vide (2) de marque Baudouin .
- D'un ballon tricol de 150 ml (3) sur lequel

On a placé un thermomètre gradué de 0 à 200 °C, une ampoule à décanter sert à contenir la substance étudiée .

- D'un piège (4) sert à éviter .
 - * Le retour du mercure quand on fait le vide .
 - * La condensation des hydrocarbures dans le tube en U .
- D'un chauffe ballon (5) .
- D'une réserve à vide de 10 l qui sert à éviter la montée brusque

du mercure (6) pendant l'opération de vide .

- De deux robinets à 2 voies (7) et (8) .
- D'un robinet à 3 voies (9)

Le ballon et le chauffe ballon sont fixés au statif et le manomètre est fixé dans un dispositif annexe .

Le tout est relié par des tubes en verre comme le montre la fig (1) .

2 - MODE OPERATOIRE :

1- On demonte partiellement l'appareil et on élimine toute trace du liquide précédent .

2- On met dans l'ampoule à brome le produit à étudier

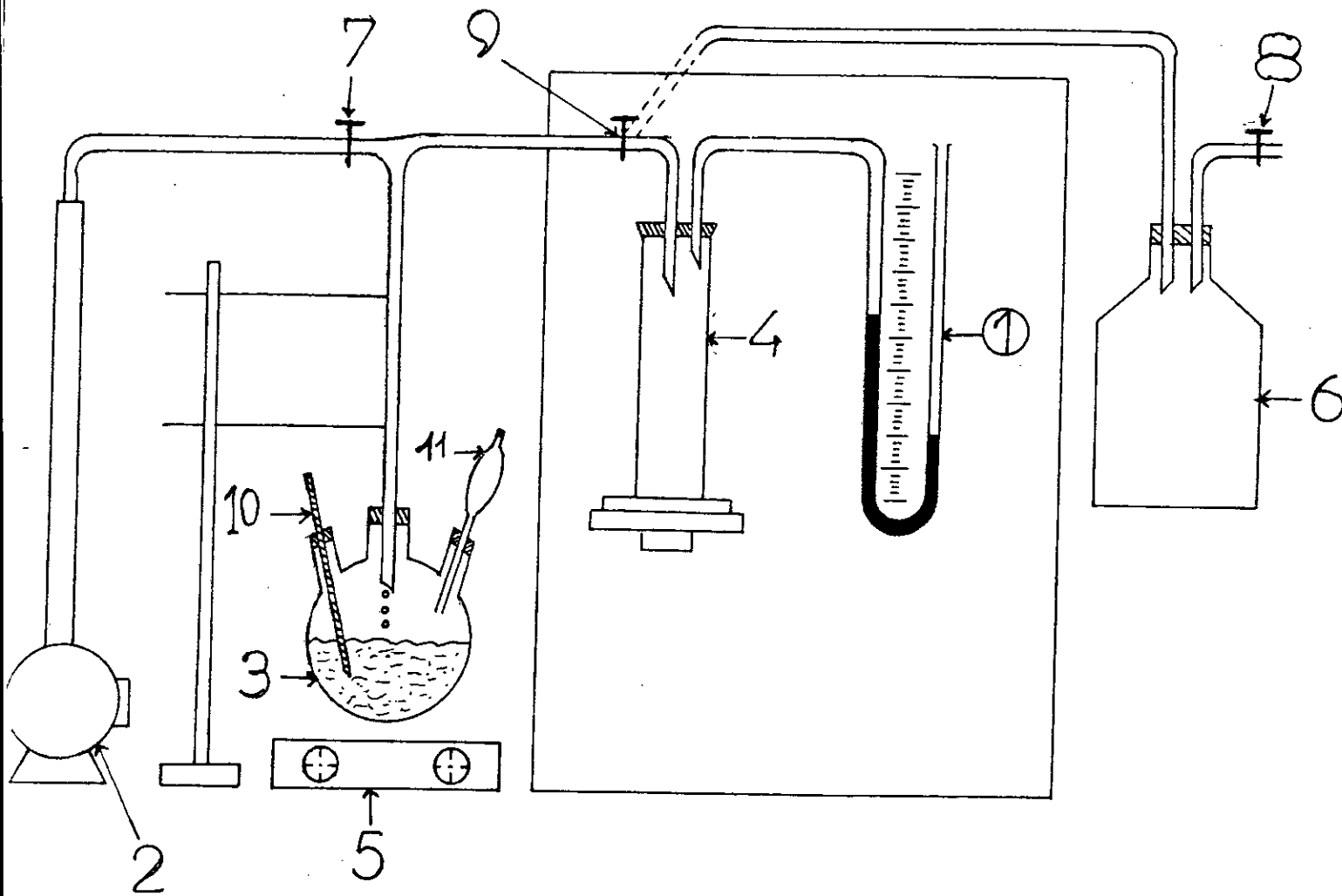
3- A l'aide de la pompe à vide, on fait le vide dans le système le plus poussé possible ; on isole le système en fermant le robinet (7) placé au dessus du ballon et on obture l'accès à la réserve par le robinet à 3 voies (9) .

S'il n'ya pas de fuites , la pression reste constante , dans le cas contraire , on détecte et on élimine les fuites avec la graisse au silicone et on refait le vide .

4- Une fois les fuites éliminées, on allume le chauffe ballon et on laisse le liquide tomber goutte à goutte sur le thermomètre , chaque goutte doit se vaporiser avant que la suivante tombe .

5- Dans un domaine de 10 ou 20°C à la température d'ébullition de la substance pour chaque température on note la pression de vapeur saturante .

6- On refait un 2^e essai pour le même liquide, si les résultats sont reproductibles avec une marge de tolérance , on passe à un autre



LEGENDE

- 1. manomètre à Hg
- 2. POMPE a vide
- 3. ballon tricol
- 4. piège
- 5. chauffe ballon
- 6. Réserve a vide
- 7-8 Robinets a 2 voies
- 9. Robinet à 3 voies
- 10. thermomètre
- 11. ampoule a décanter

FIG1: SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

liquide .

Pour fixer la température dans le ballon à une valeur donnée, on utilise un bain thermostaté .

3- LES SUBSTANCES ETUDIEES :

3.1- ETUDE EXPERIMENTALE DES TENSIONS DE VAPEUR DES CORPS PURS :

Dans un premier temps, nous avons expérimenté notre dispositif sur des substances appartenant aux trois familles d'hydrocarbures :

Les paraffines :

n-pentane

n-héxane

n-héptane

Les naphtènes : -cyclo héxane .

- methyl cyclo hexane .

Les aromatiques :

- Benzène

- Toluène

Xylène

3.2- ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES DE CORPS PURS ET DE FRACTION PETROLIERE :

Dans un second temps, nous avons étudié les mélanges de corps purs.

et on s'arrête à la température d'ébullition de la substance la plus volatile .

Mélange paraffinique : 50% n-hexane + 50% n-heptane en mole

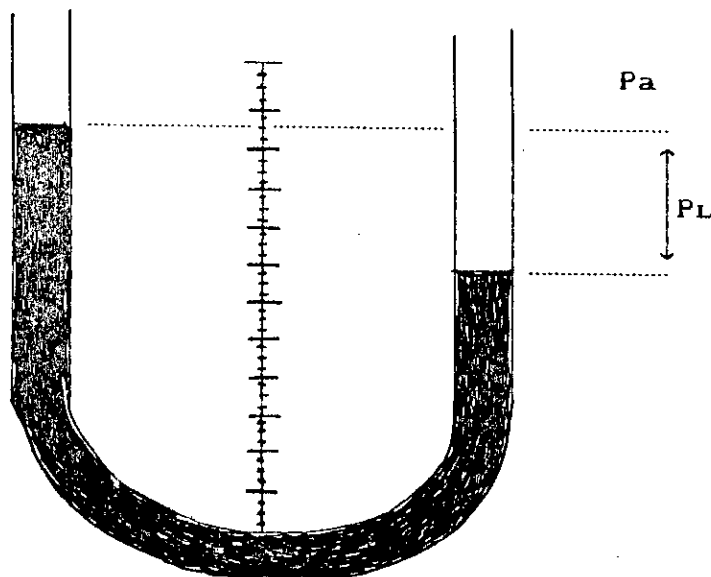
Mélange Naphténique : 50% methylcyclopentane + 50% cyclohexane en mole

Mélange aromatique : 50% benzène + 50% toluène en mole .

Mélange ternaire : 1/3 hexane + 1/3 cyclo hexane + 1/3 benzène en mole .

4- METHODE DE CALCUL :

La pression dans l'appareil est obtenue en soustrayant de la pression barométrique, la pression lue sur le manomètre .



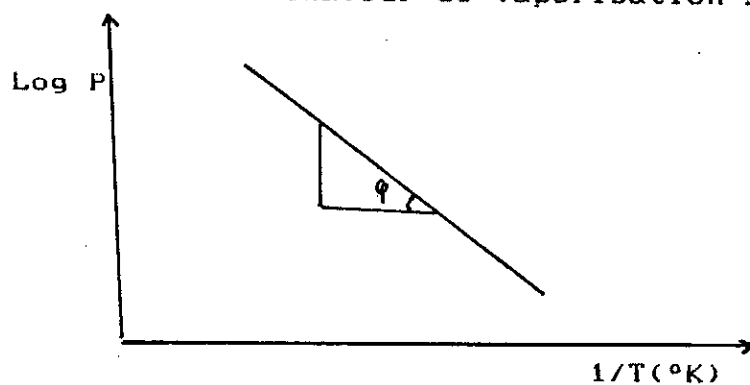
$$P = P_a - P_L.$$

avec P : pression dans l'appareil en mm Hg .

P_a : Pression atmosphérique .

P_L : Pression lue sur le manomètre .

Après avoir calculé P ; on porte les valeurs de tension de vapeur P en fonction de la température T . En utilisant les points convenables sur la courbe, on porte $\log P$ en fonction de $1/T$, selon l'équation de CLAPEYRON intégrée, on obtient une droite, dont la pente est fonction de la chaleur de vaporisation ΔH_v .



$$p : \text{pente} = \text{tg } \varphi = \frac{-\Delta H_v}{2.3 R} \rightarrow \Delta H_v = 2.3 \cdot 1.98 \cdot \text{pente}$$

$$\Delta H_v = - 4.554 \cdot \text{pente}$$

Après cela, nous comparons $\Delta H_v \text{ exp}$ avec $\Delta H_v \text{ th}$ afin de déterminer l'erreur commise expérimentalement .

5- TABLEAUX ET COURBES DES ESSAIS :

Les Paraffines :

T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{théorique} (mm Hg)	Log P _{exp}	$10^3 \frac{1}{T(K)}$
10	300	283	2,47	3,53
15	335	348	2,52	3,47
20	420	424	2,62	3,41
25	530	512	2,72	3,35
30	600	615	2,77	3,30

Tableau 1 : Variation de pression de vapeur en fonction de la température pour le n-pentane

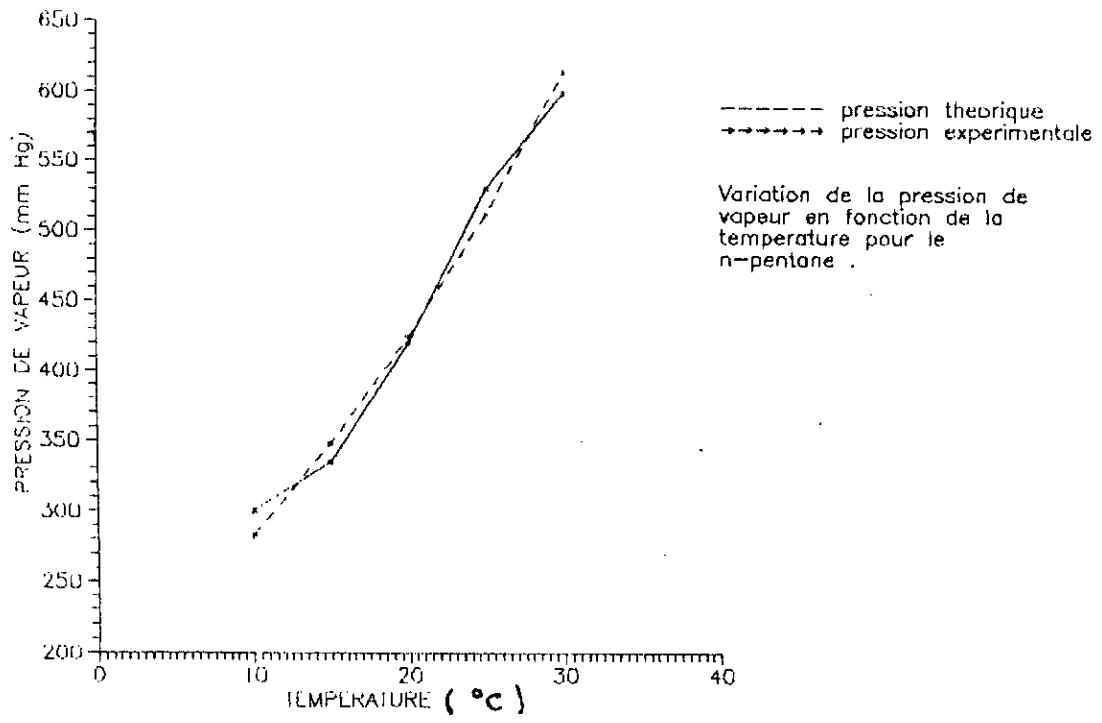
T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{th} (mm de Hg)	Log P _{exp}	$10^3 \frac{1}{T(K)}$
10	68	75	1,83	3,53
20	150	121	2,17	3,41
25	200	151	2,30	3,35
30	245	187	2,33	3,30
50	400	405	2,60	3,09
60	590	572	2,77	3,00

Tableau 2 : variation de P en fonction de T pour n-Hexane

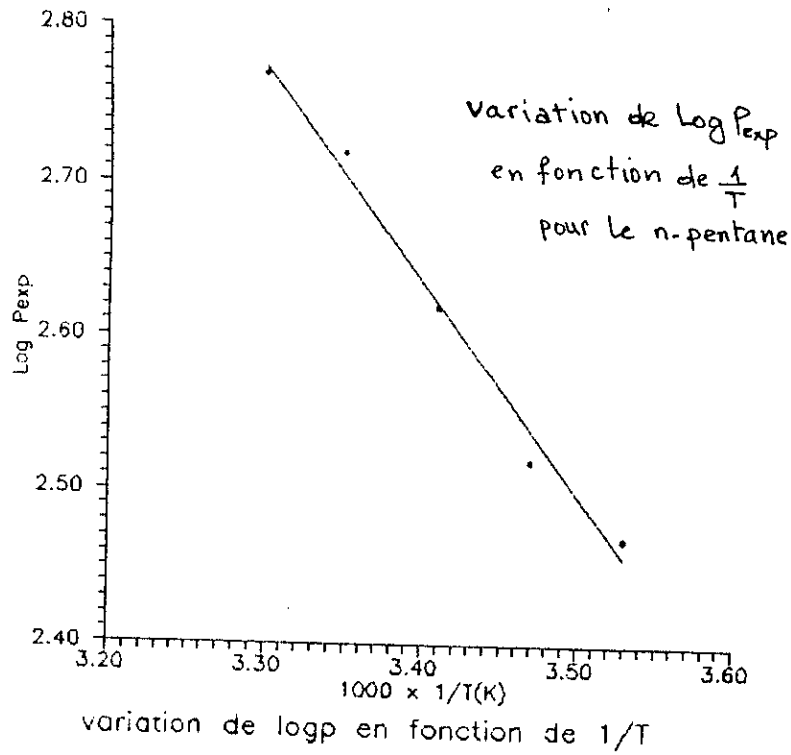
$T (^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{exp}} (\text{mm Hg})$	$P_{\text{th}} (\text{mm Hg})$	$\log P_{\text{exp}}$	$\frac{3}{10} \frac{1}{T(\text{K})}$
20	45	36	1,65	3,41
25	60	46	1,77	3,35
40	80	93	1,90	3,19
50	150	142	2,17	3,09
60	200	211	2,30	3,00
70	340	304	2,53	2,91
80	550	428	2,74	2,83
90	620	590	2,79	2,75

Tableau 3: Variation de P en fonction de T pour n-héptane

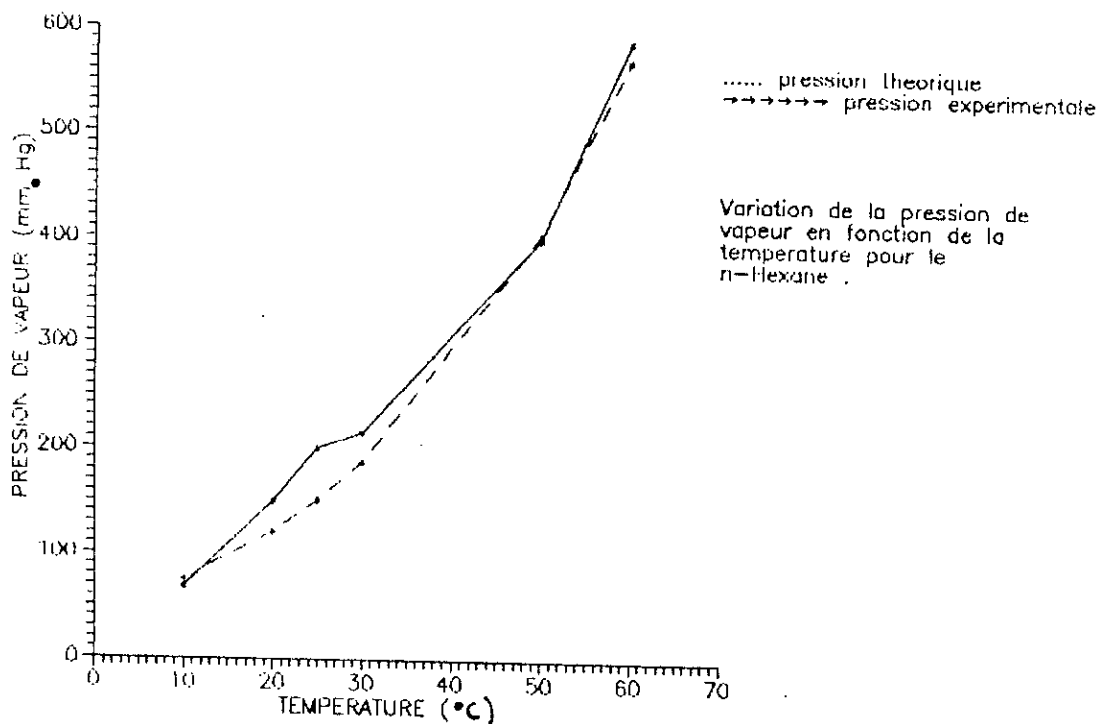
courbe 1



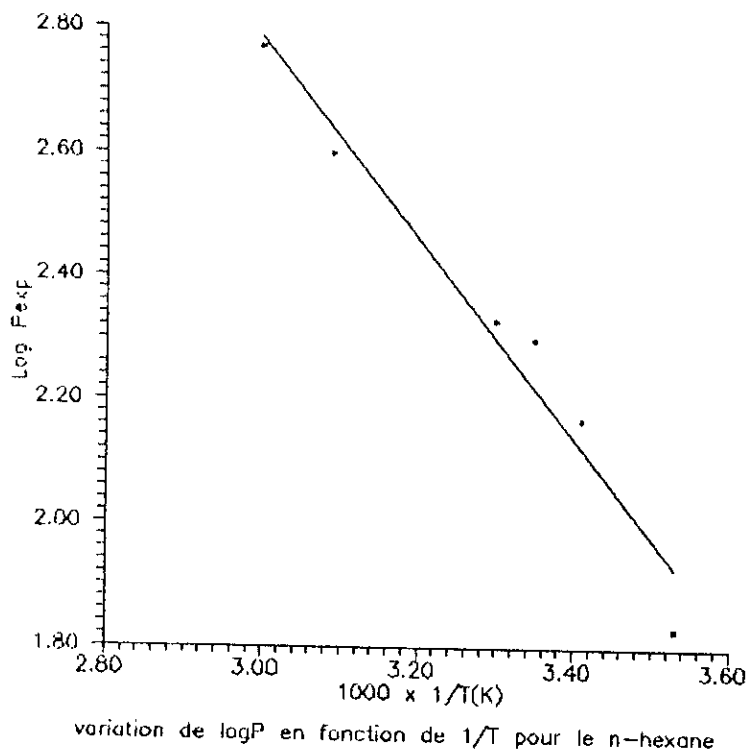
courbe 2



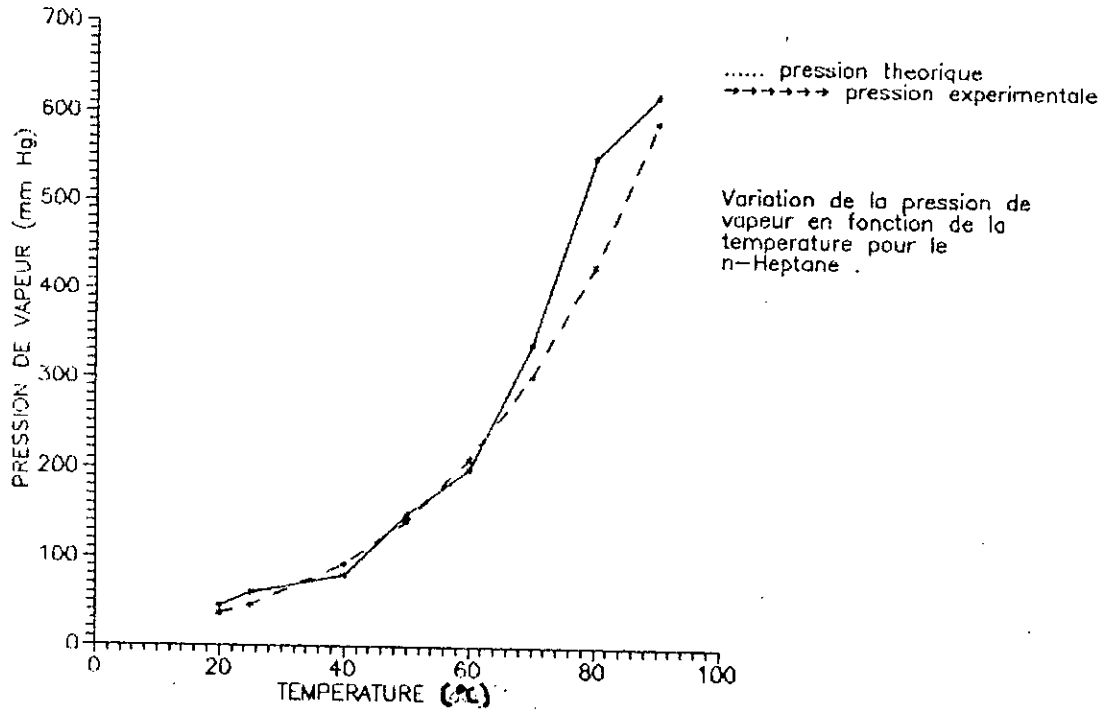
Courbe 3



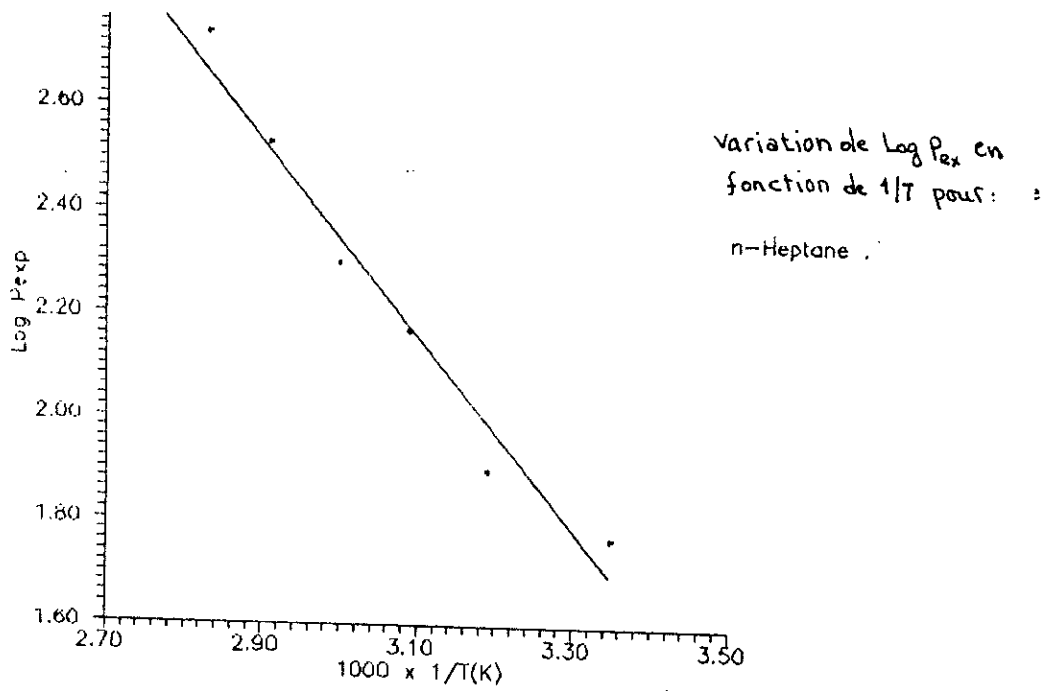
Courbe 4



Courbe 5



Courbe 6



Les Naphthènes :

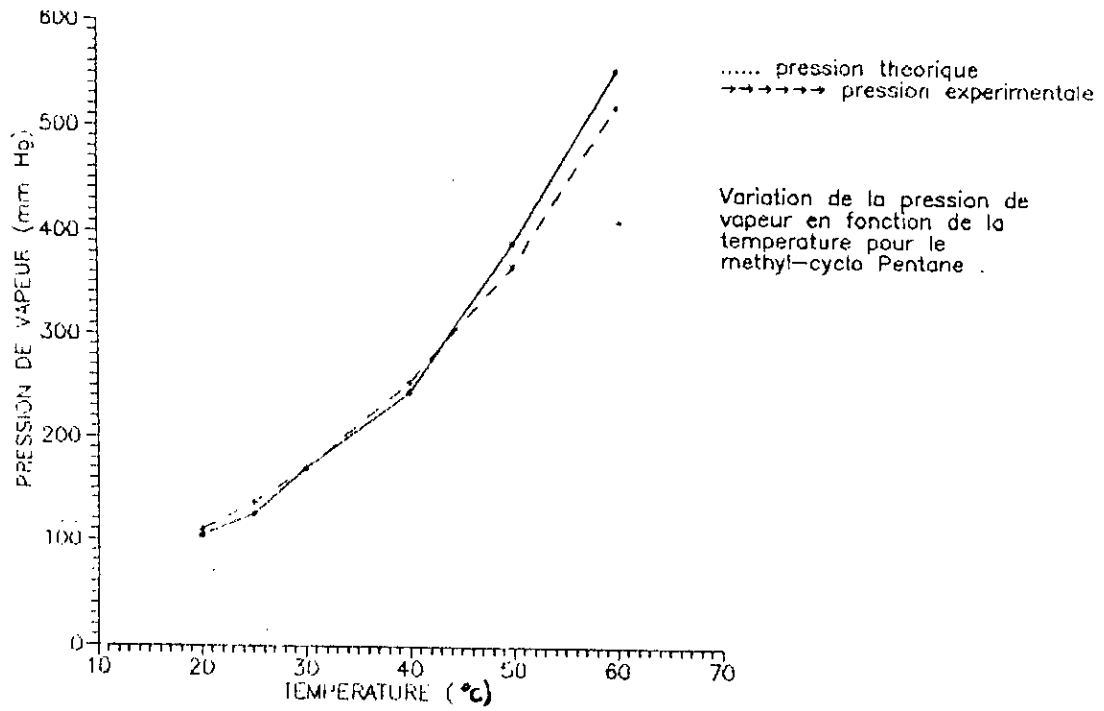
T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{th} (mm Hg)	Log P _{exp}	$\frac{3}{10} \frac{1}{T(K)}$
20	104	110	2,01	3,41
25	125	137	2,09	3,35
30	170	170	2,23	3,30
40	245	254	2,38	3,19
50	390	368	2,59	3,09
60	555	520	2,74	3,00

Tableau 4 : variation de P en fonction de T pour le méthyl-cyclo pentane

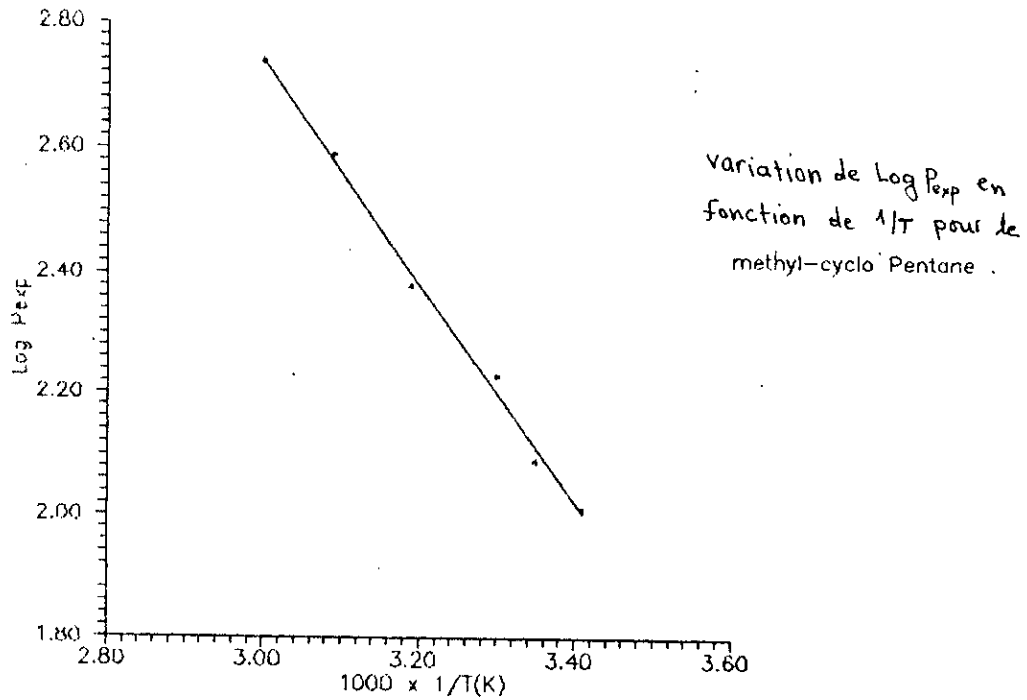
T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{th} (mm Hg)	log P _{exp}	$\frac{3}{10} \frac{1}{T(K)}$
20	70	77	1,84	3,41
25	100	98	2,00	3,35
40	185	184	2,26	3,19
60	395	389	2,59	3,00
70	550	544	2,74	2,91
80	620	743	2,79	2,83

Tableau 5 : variation de P en fonction de T pour le cyclo-hexane .

Courbe 7



Courbe 8



Les aromatiques :

T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{th} (mm Hg)	log P _{exp}	$\frac{1}{T(K)}$
25	100	95	2,00	3,35
30	120	119	2,07	3,30
40	200	183	2,30	3,19
50	300	271	2,47	3,09
70	580	551	2,76	2,91

Tableau 6 : variation de P en fonction de T pour le benzène

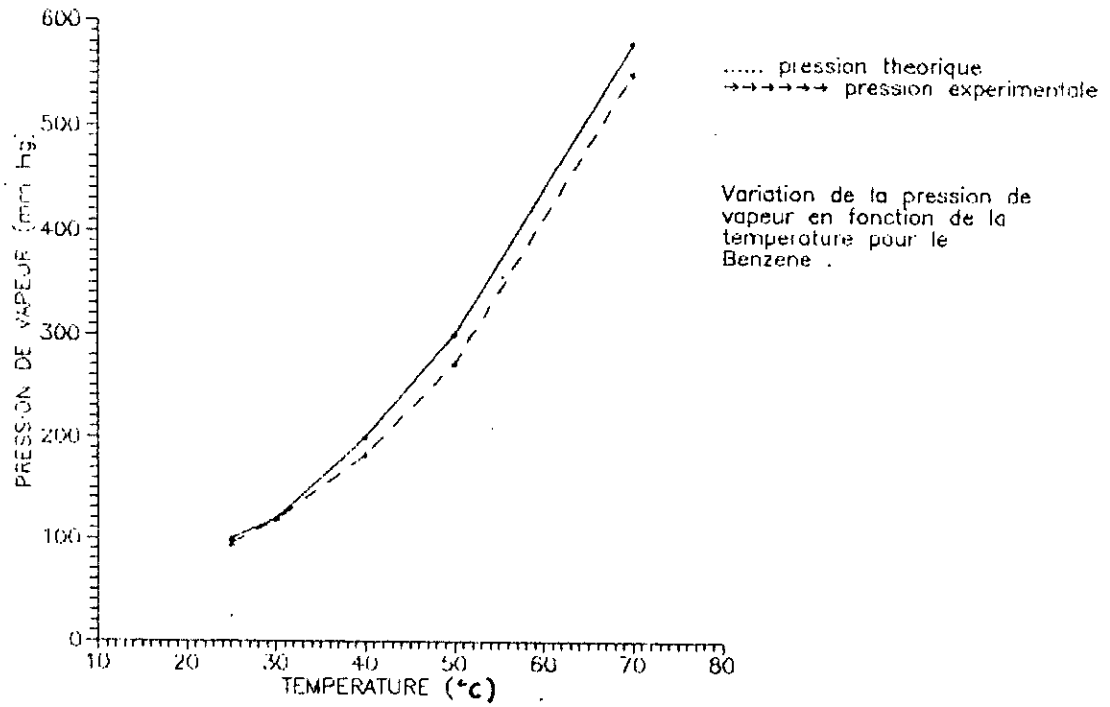
T (°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{th} (mm Hg)	log P _{exp}	$\frac{1}{T(K)}$
25	34	28	1,53	3,35
30	50	37	1,69	3,30
40	80	59	1,90	3,19
50	105	92	2,02	3,09
70	220	204	2,34	2,91
90	410	407	2,61	2,75
100	600	556	2,77	2,68

Tableau 7 : variation de P en fonction de T pour le Toluène

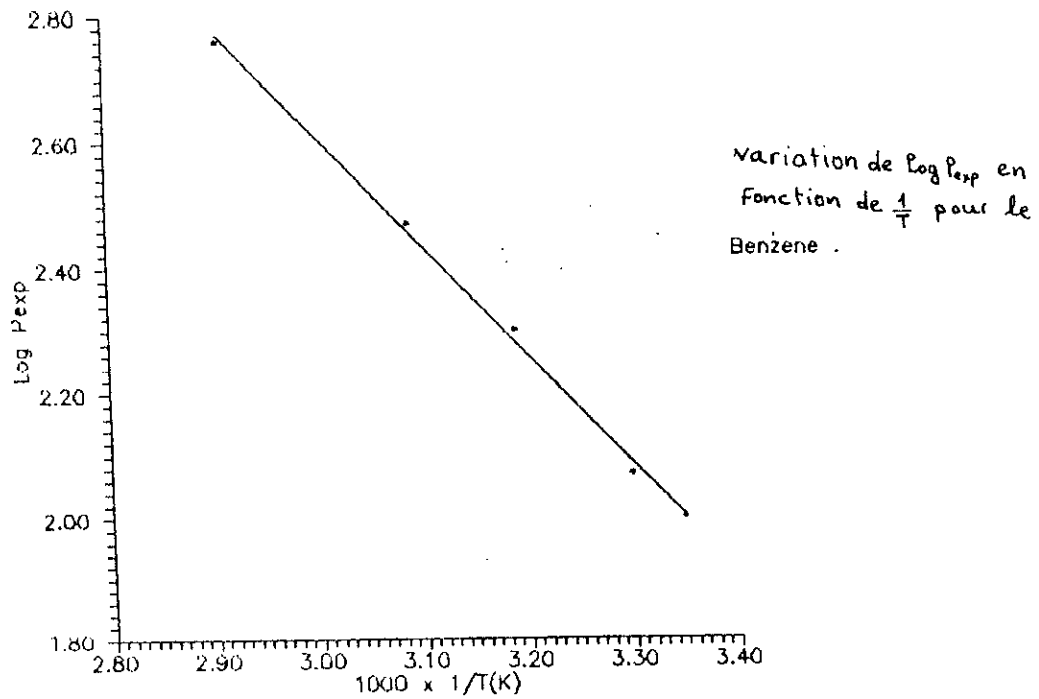
$T(^{\circ}C)$	P_{exp} (mm Hg)	P_{th} (mm Hg)	$\log P_{exp}$	$\frac{3}{10} \frac{1}{T(^{\circ}K)}$
10	5	3	0,69	3,53
20	6	5	0,77	3,41
25	9	7	0,95	3,35
40	20	15	1,30	3,19
60	35	41	1,54	3,00
80	105	95	2,02	2,83
100	225	199	2,35	2,68
110	320	277	2,50	2,61

Tableau 8 : variation de P en fonction de T
pour le o -xylène

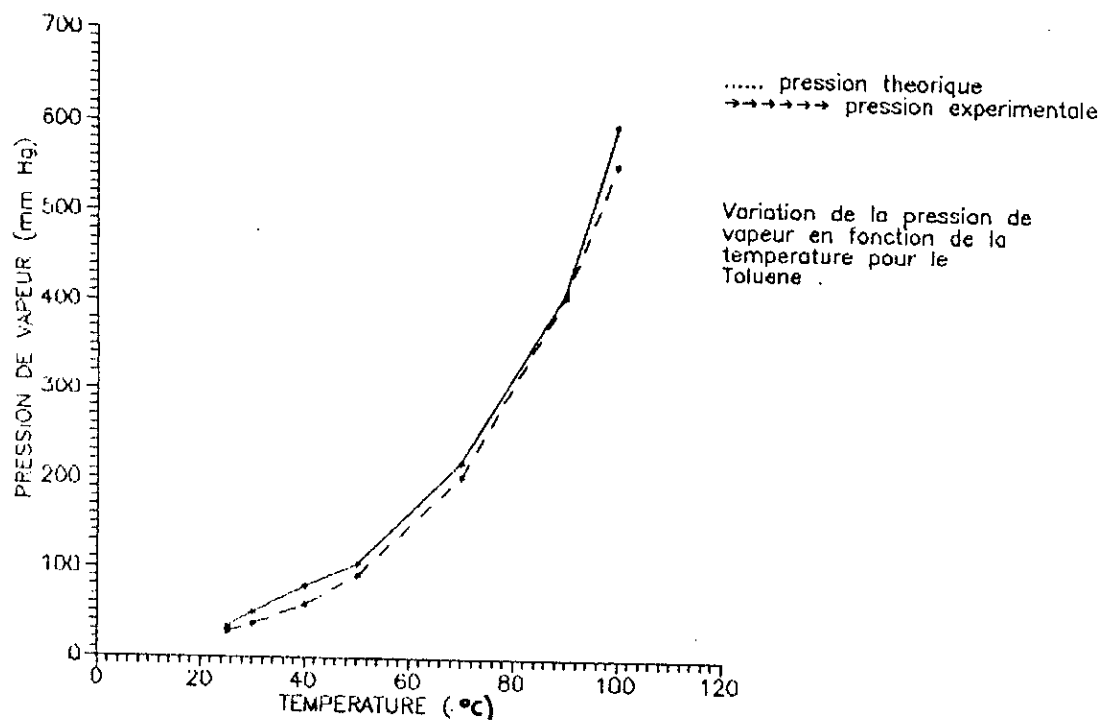
Courbe 9



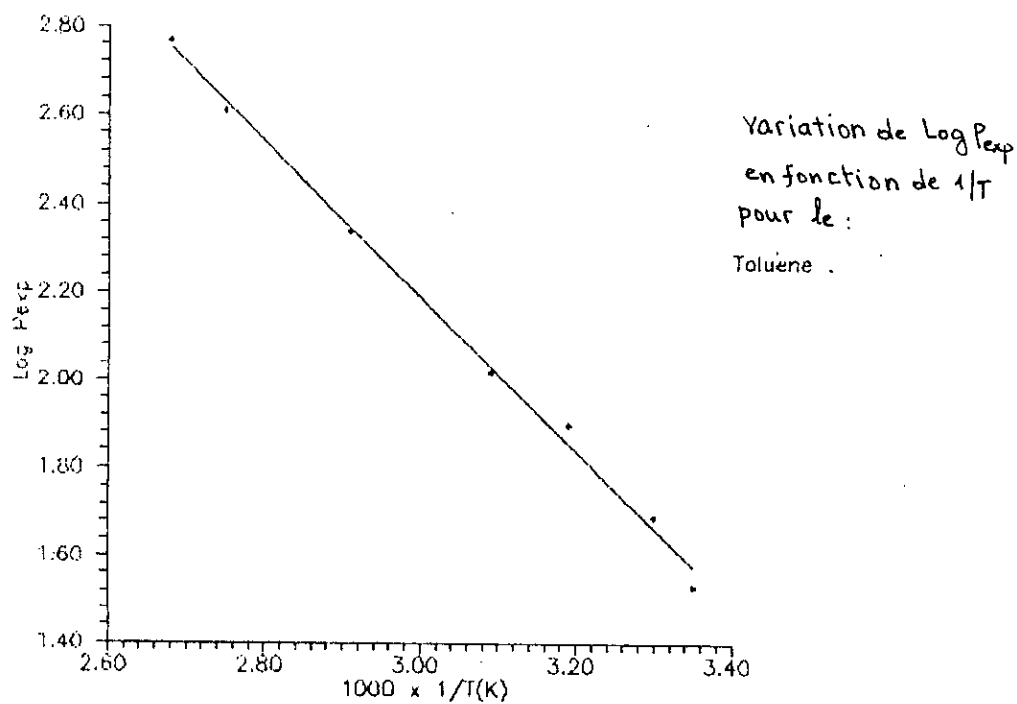
Courbe 10



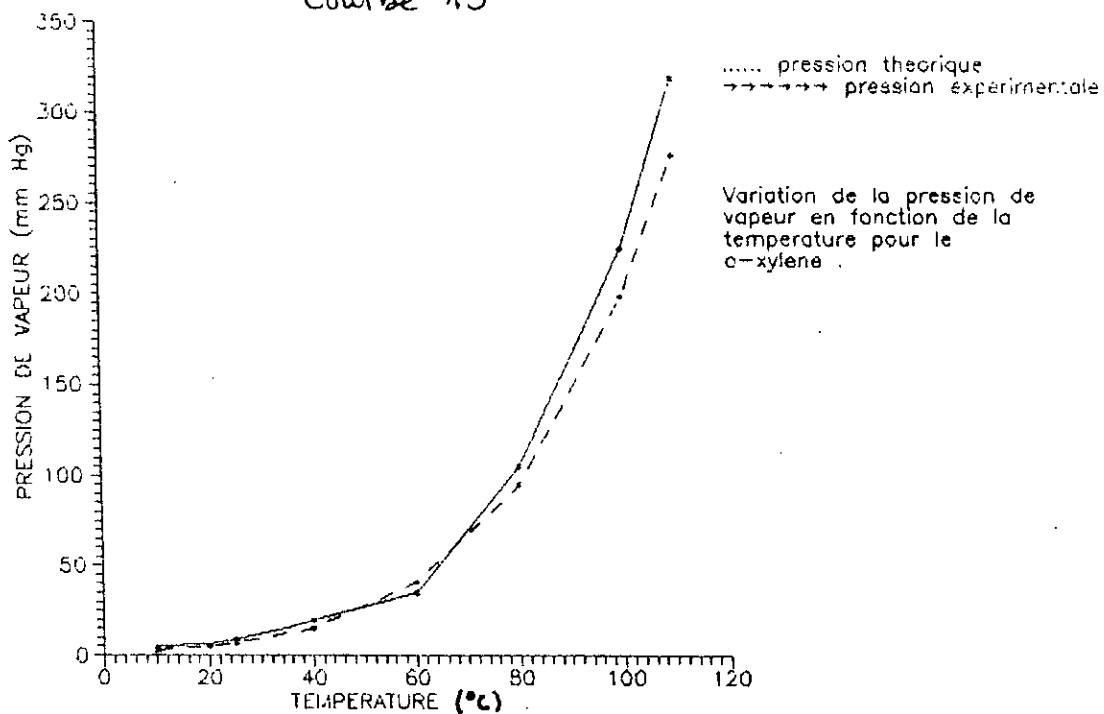
Courbe 11



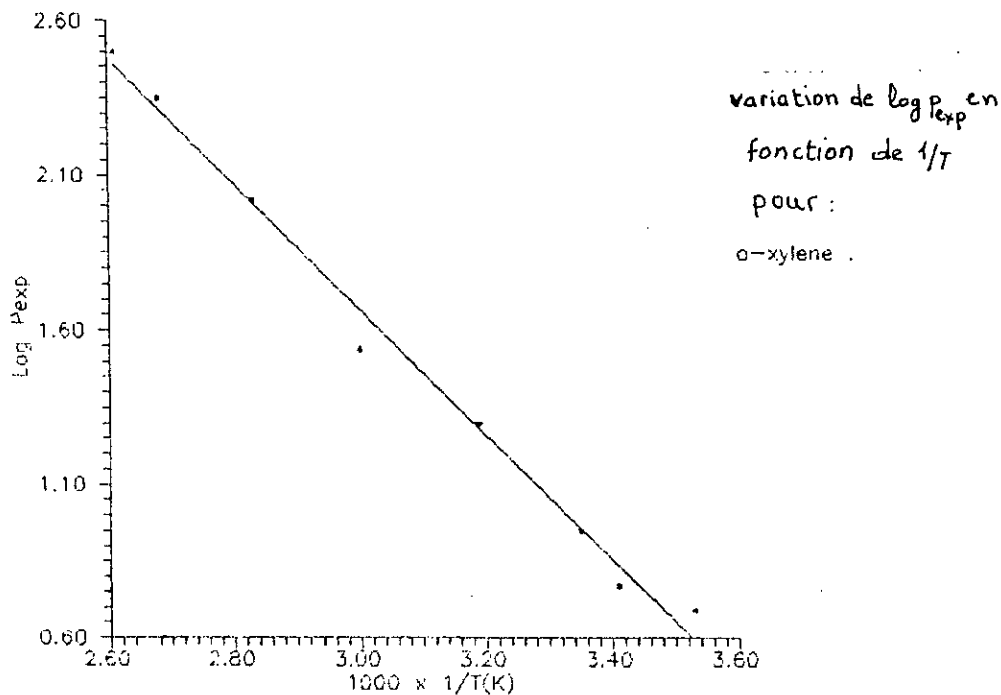
Courbe 12



Courbe 13



Courbe 14



paraffines :

T(°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{LR} (mm Hg)	Log P _{exp}	10 ³ $\frac{1}{T(K)}$
20	93,00	78,50	1,96	3,41
25	105	98,50	2,02	3,35
30	135	122,76	2,13	3,30
40	168	186,40	2,22	3,19
50	325	273,50	2,51	3,09
60	400	391,50	2,60	3,00

Tableau 9 variation de P en fonction de T

pour le mélange 50% hexane + 50% heptane en mole

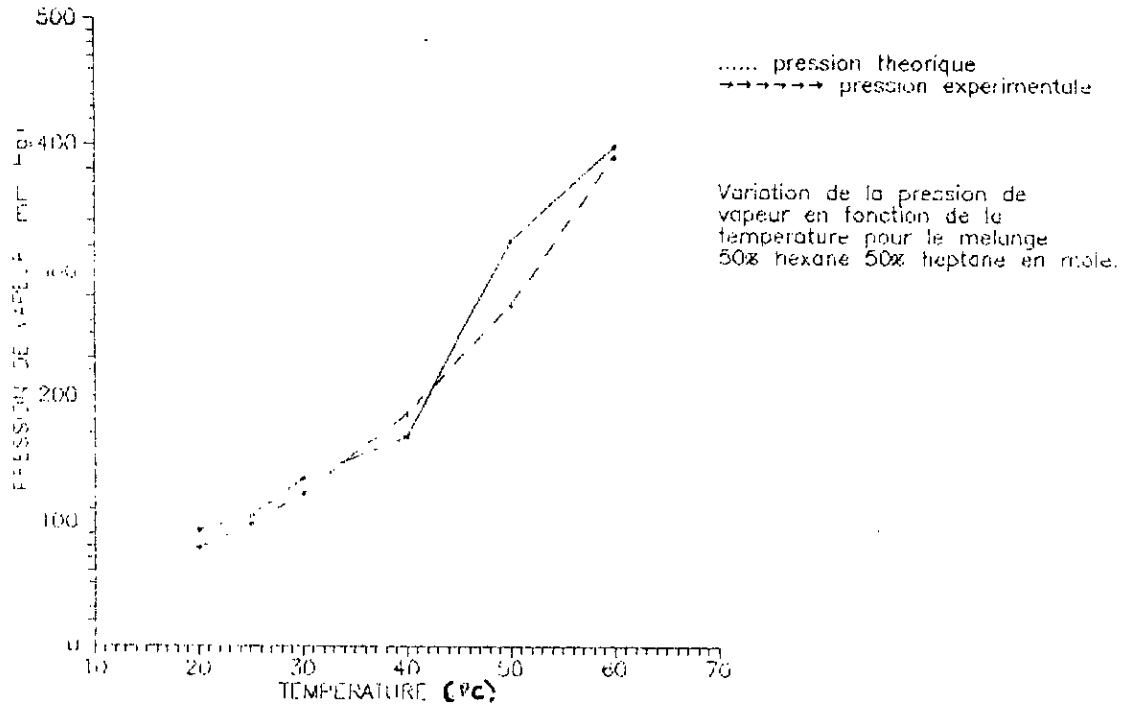
Les Naphtènes :

T(°C)	P _{exp} (mm Hg)	P _{LR} (mm Hg)	Log P _{exp}	10 ³ $\frac{1}{T(K)}$
20	80,00	39,50	1,90	3,41
25	104,0	114,50	2,01	3,35
30	128,0	145,88	2,10	3,30
40	250	219,00	2,39	3,19
50	300	330,94	2,47	3,09
60	460	454,50	2,66	3,00

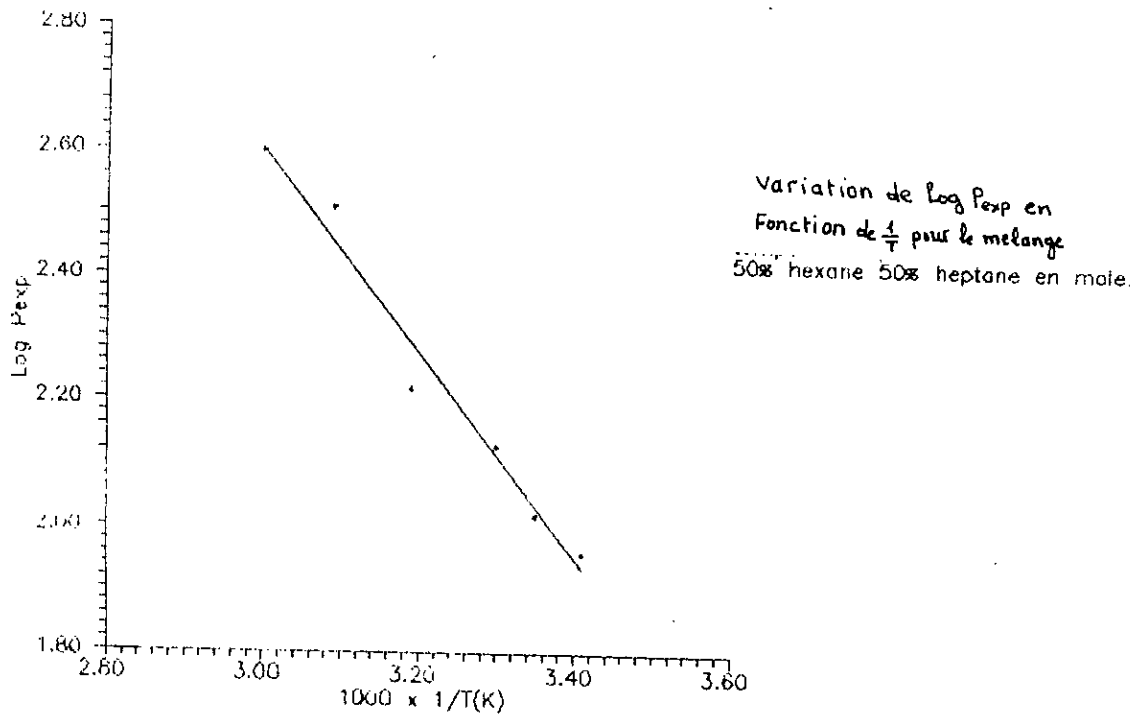
Tableau 10 variation de P en fonction de T

pour le mélange 50% methyl-cyclo pentane
+ 50% cyclo hexane en mole

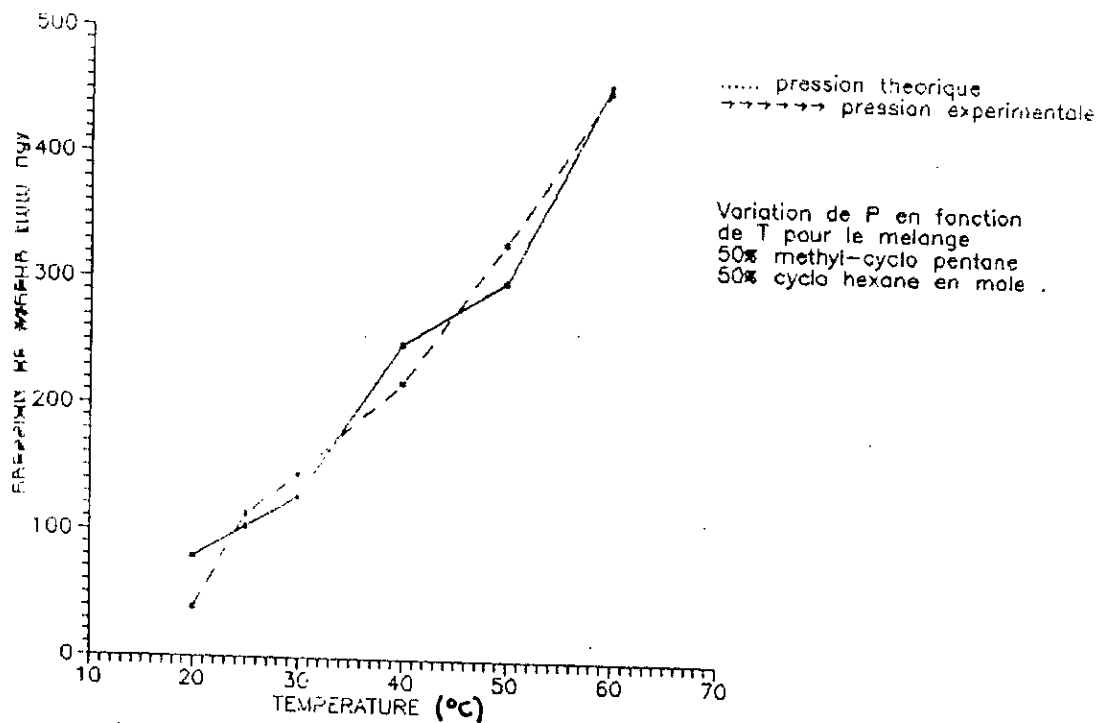
Courbe 15



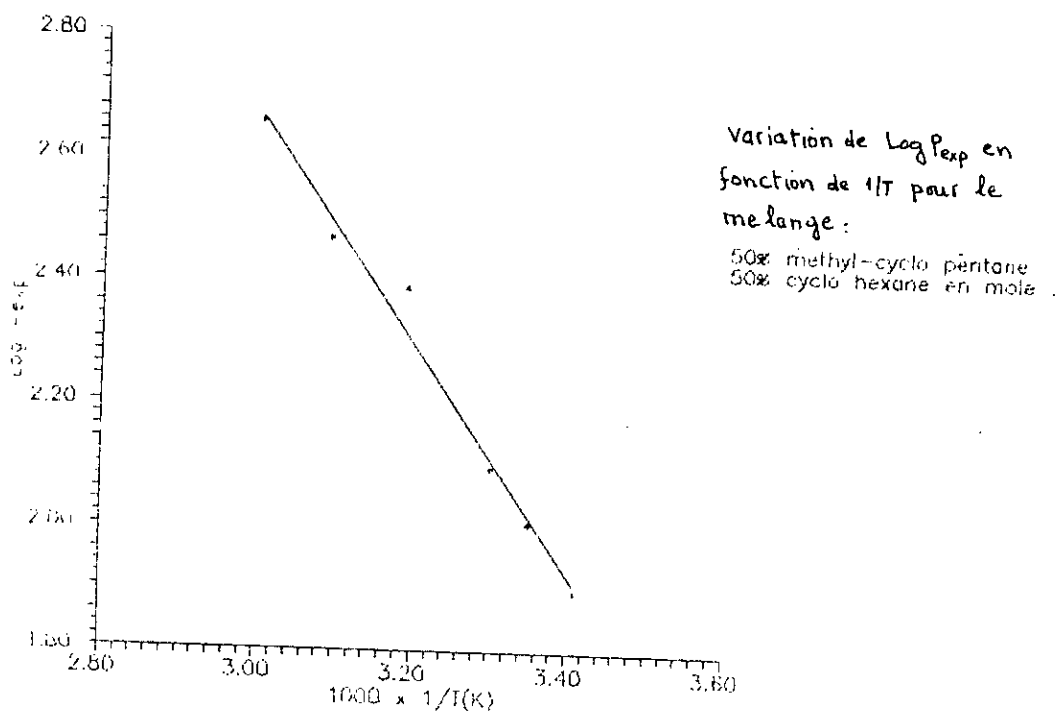
Courbe 16



Courbe 17



Courbe 18'



Les aromatiques :

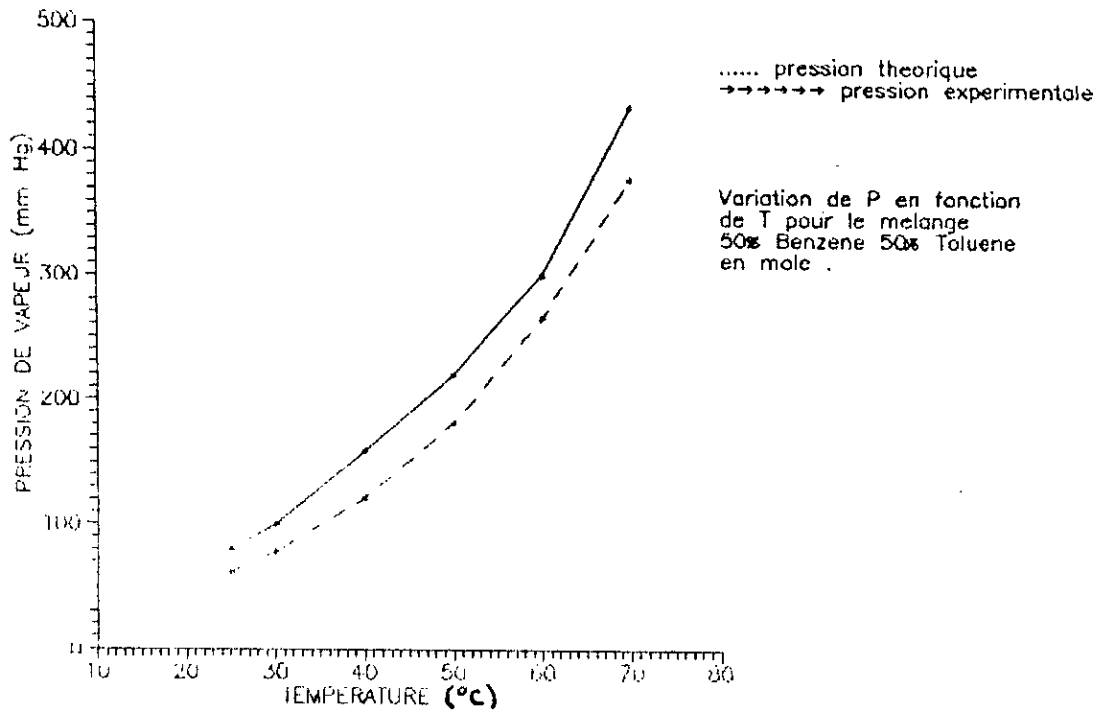
T(°C)	P _{exp} (mmHg)	P _{th} (mmHg)	Log P _{exp}	10 ³ $\frac{1}{T(^{\circ}K)}$
25	80	61,50	1,90	3,35
30	100	78,00	2,00	3,30
40	159	121,00	2,20	3,19
50	220	181,50	2,34	3,09
60	300	265,21	2,47	3,00
70	435	377,5	2,63	2,91

Tableau M : variation de P en fonction de T pour le mélange :
50% Benzène + 50% Toluène en mole

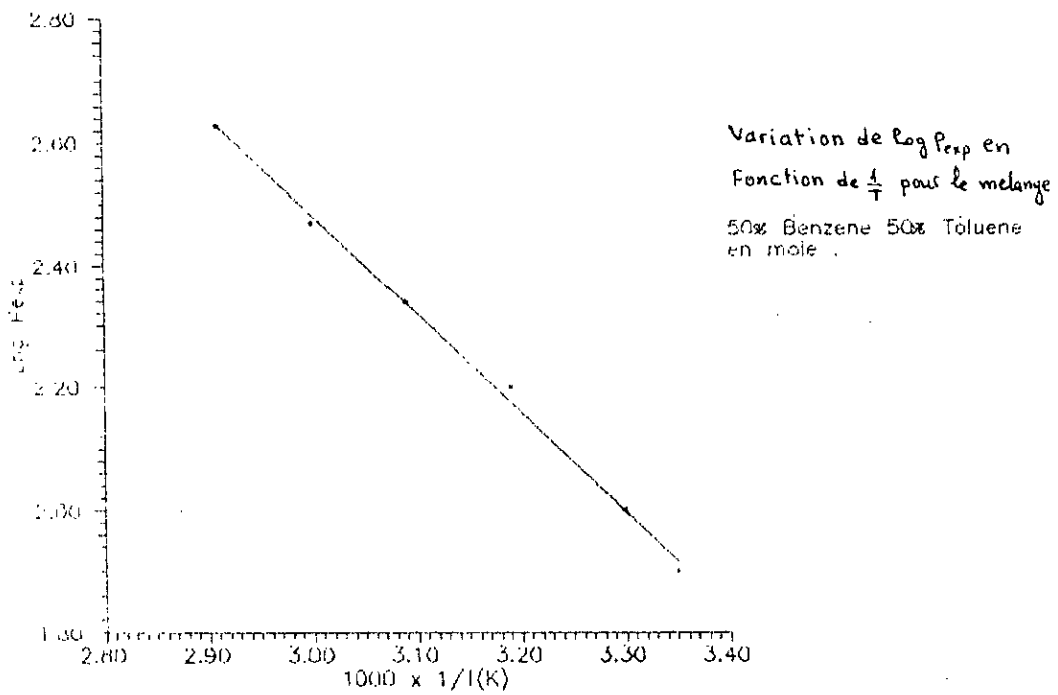
T(°C)	P _{exp} (mmHg)	P _{th} (mmHg)	Log P _{exp}	10 ³ $\frac{1}{T(^{\circ}K)}$
25	85	113,50	1,92	3,35
30	119	141,40	2,07	3,30
40	195	213,61	2,29	3,19
50	278	313,09	2,44	3,09
60	400	446,71	2,60	3,00
70	575	622,10	2,76	2,91

Tableau N : variation de P en fonction de T pour
le mélange ternaire : $\frac{1}{3}$ Hexane + $\frac{1}{3}$ cyclo hexane + $\frac{1}{3}$ Benzène
en mole.

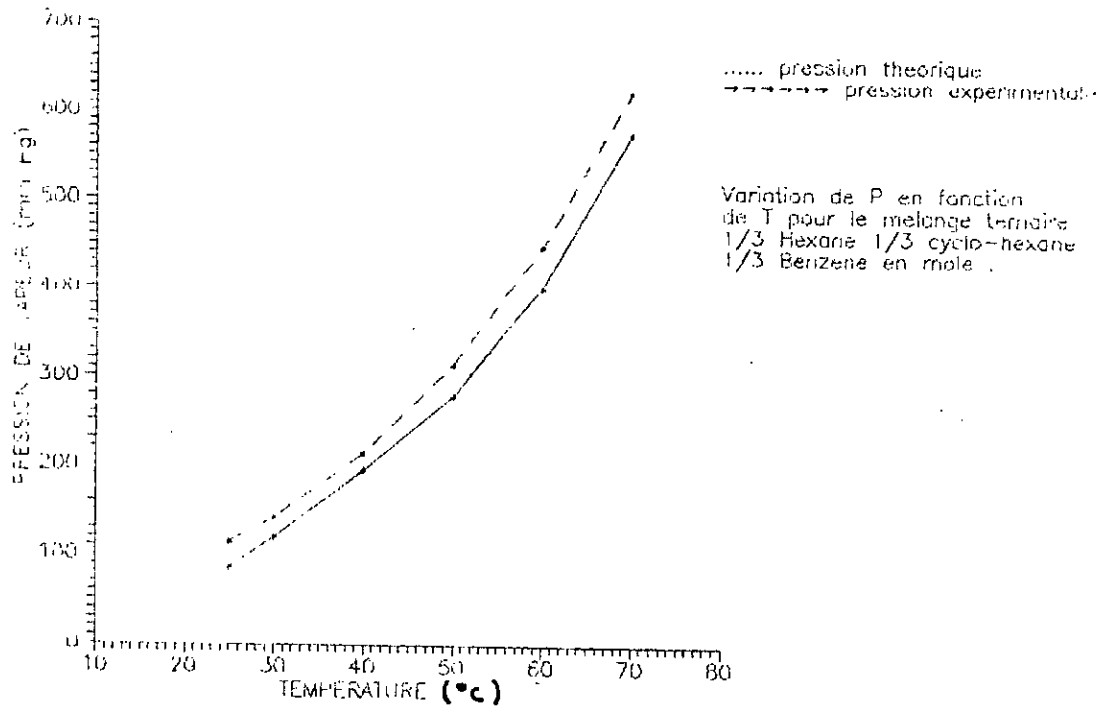
Courbe 19



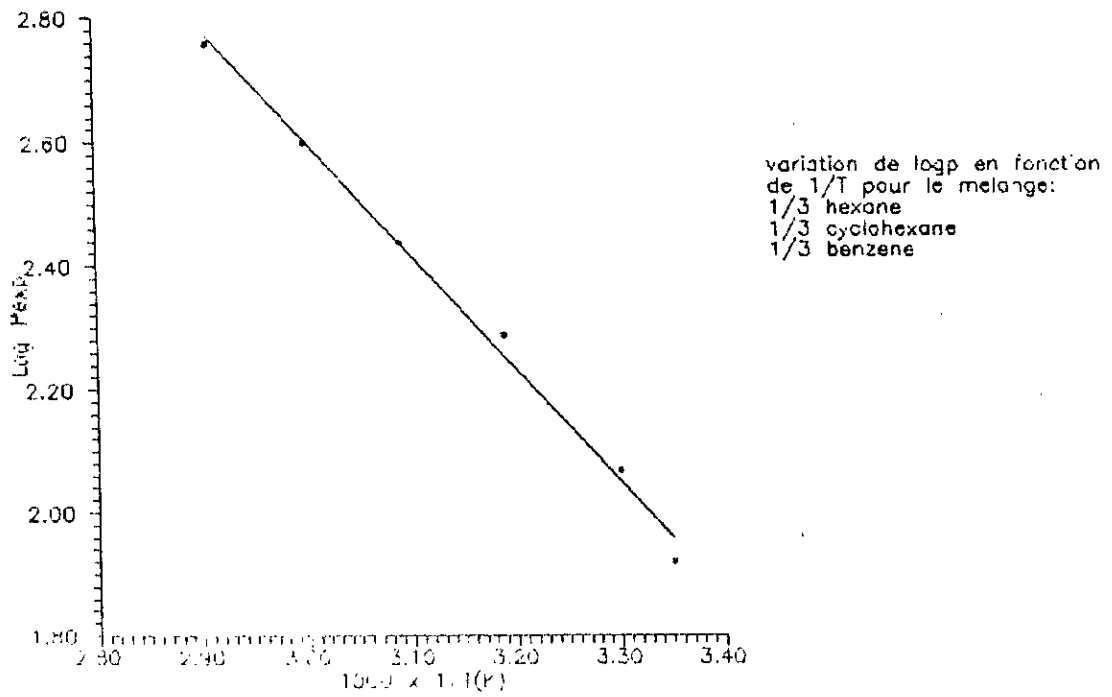
Courbe 20



Courbe 21



Courbe 22



6/ ETUDE COMPARATIVE DES TENSIONS DE VAPEUR ET
CHALEUR DE VAPORISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUES :

6.1/ Etude de la tension de vapeur :

Dans l'étude comparative de la tension de vapeur, nous avons comparé les valeurs trouvées expérimentalement à 25°C avec celles calculées par l'équation d'ANTOINE, et cela pour les corps purs, dans le but de voir l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques d'une part, et de vérifier la loi d'additivité de la tension de vapeur pour les mélanges de corps purs

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants.

tension de vapeur des paraffines à 25 °C

CORPS	P_{exp} (mm Hg)	P_{th} (mm Hg)	écart (%)
n. pentane	530	512	3,5
n. hexane	200	151	32
n. heptane	60	46	30,43

Tableau 14

tension de vapeur des naphténes à 25 °C

Corps	P_{exp} (mm Hg)	P_{th} (mm Hg)	écart (%)
methyl-cyclopentane	125	137	8,75
cyclohexane	100	98	2

Tableau 15

tension de vapeur des aromatiques à 25 °C

Corps	P_{exp} (mm Hg)	P_{th} (mm Hg)	écart (%)
Benzène	100	95	5
Toluène	34	28	2
xylène	9	7	2,8

1 Tableau 16

substance	$T_{eb}/2(°C)$	$P_{exp}(mm\ Hg)$	$P_{th}(mm\ Hg)$	écart(%)
n-pentane	18.1	420	430	2.32
n-héptane	49.3	150	142	5.6
cyclo hexane	40.45	185	190	2.6
benzène	40	200	183	9.2

TABLEAU 17
COMPARAISON DE P_{exp} à P_{th} à $T = T_{eb}/2$

T(°C)	n-hexane		n-heptane		mélange 50% hexane + 50% heptane en mole				
	P_{exp} (mmHg)	P_{th} (mmHg)	P_{exp} (mmHg)	P_{th} (mmHg)	P_{exp} (mmHg)	$\frac{\sum P_{i,exp} x_i}{\sum x_i}$ (mmHg)		$\frac{\sum P_{i,th} x_i}{\sum x_i}$	
25	200	151	60	46	105	130	e = 23%	98	e = 6%
50	400	405	150	142	325	275	e = 15%	273,50	e = 15%

Tableau 18 tension de vapeur du mélange 50% n-hexane + 50% n-heptane en mole à 25° et 50°
e: écart par rapport à la valeur expérimentale

T(°C)	methyl. cylo pentane		cylo hexane		mélange: 50% methyl cylo pentane + 50% cylo hexane en mole				
	P_{exp} (mmHg)	P_{th} (mmHg)	P_{exp} (mmHg)	P_{th} (mmHg)	P_{exp} (mmHg)	$\frac{\sum P_{i,exp} x_i}{\sum x_i}$	écart e (%)	$\frac{\sum P_{i,th} x_i}{\sum x_i}$	écart e (%)
25	125	137	100	98	104	112	7,6	117,5	12,9
60	555	520	395	389	460	475	3,2	464,50	1,30

Tableau 19 tension de vapeur du mélange 50% methyl cylo pentane + 50% cylo hexane en mole
à 25° et 60°

Les aromatiques

T (°C)	Benzène		Toluène		mélange : 50% Benzène + 50% toluène en mole				
	P_{exp} (mmHg)	P_{th} mmHg	P_{exp} mmHg	P_{th} mmHg	P_{exp} mmHg	$\frac{\sum (P_{exp})_i \cdot x_i}{\sum x_i}$	e (%)	$\frac{\sum (P_{th})_i \cdot x_i}{\sum x_i}$	e (%)
25	100	95	34	28	80	67	16	61,50	23
50	300	271	105	92	220	202,5	7,9	181,50	17,5

Tableau 20 tension de vapeur du mélange : 50% Bz + 50 toluène en mole. à 25 °C et 50 °C

6.2/ COMMENTAIRE DES RESULTATS :

- Pour les corps purs des différentes familles d'hydrocarbures, les résultats obtenus à partir de l'appareillage construit, sont satisfaisants, dans la mesure où les écarts observés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées théoriquement, ne dépasse pas dans la plupart des cas les 10%.
- Les courbes $P = f(T)$ obtenues à partir des valeurs expérimentales vérifient bien l'équation de CLAPEYRON en constatons que la pression de vapeur augmente avec l'augmentation de la température.
- Les résultats expérimentaux vérifient la linéarité des courbes donnant $\text{Log } P = f(1/T)$ et donnent des valeurs de ΔH_v très proches des valeurs théoriques.
- Pour les mélanges de corps purs des différentes familles les résultats sont satisfaisants. Les valeurs expérimentales confrontées aux valeurs obtenues par la loi d'additivité des valeurs des corps purs composant le mélange, sont en accord avec des écarts acceptables, ce qui vérifie la loi d'additivité pour la tension de vapeur.
- Nous constatons que ces écarts augmentent avec la température.

6.3- ETUDE COMPARATIVE DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

Dans l'étude comparative de la chaleur de vaporisation nous avons comparé les valeurs de la chaleur de vaporisation trouvées expérimentalement avec celles de la théorie , et cela pour les corps purs et les mélanges de corps purs, dans le but de calculer l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, et de vérifier la loi d'additivité de cette grandeur dans les mélanges de corps purs les valeurs sont résumées dans les tableaux

6.4/ CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION : ΔH_v

D'après l'équation de CLPEYRON intégré, le terme $-\Delta H_v/2.3R$ représente la pente "P" de la droite donnant $\text{Log } P = f(1/T)$. donc on a :

$$\Delta H_v = -2.3 R.P \text{ , avec } R = 1.98 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} .$$

$$\text{on obtient } \Delta H_{v \text{ exp}} = - 4.554 P$$

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux : 21, 22, 23, 24 et 25

Les paraffines :

Substance	$\Delta H_{v \text{ th}}$ cal/mole	Pente "P"	$\Delta H_{v \text{ exp}} = -4.554.P$ (cal/mole)	e (%)
n-pétane	6160	-1411	6425	4.3
n-hexane	6869	-1773	8074	17
n-heptane	7575	-1726	7866	3.84

TABLEAU 21
CHALEUR DE VAPORISATION DES PARAFFINE
e : ECART PAR RAPPORT A $\Delta H_{v \text{ th}}$

LES NAPHTENES :

Substance	$\Delta H_{v\ tr}$ cal/mole	Pente "p"	$\Delta H_{v\ exp} = -4.554.P$ (cal/mole)	e(%)
metyl-cyclo pentane	7031	-1780	8108	15
cyclo hexane	7204	-1909	8694	20

TABLEAU 22

CHALEUR DE VAPORISATION DES NAPHTENES

e : ECART PAR RAPPORT A $\Delta H_{v\ th}$

Substance	$\Delta H_{v\ th}$ cal/mole	Pente "p"	$\Delta H_{v\ exp} = -4.554.P$ (cal/mole)	e(%)
Benzène	7353	-1611	7337	0.21
Toluène	8000	-1850	8428	5.35
O-xylène	8709	-2094	9538	8.51

TABLEAU 23

CHALEUR DE VAPORISATION DES AROMATIQUES

e : ECART PAR RAPPORT A $\Delta H_{v\ th}$

$i = n\text{-hexane}, n\text{-heptane}$

e : écart par rapport à la valeur expérimentale

n-Hexane		n-heptane		mélange : 50% hexane + 50% n-heptane en mole				
$\Delta H_{v,th}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\Delta H_{v,th}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\frac{\sum (\Delta H_{v,exp})_i x_i}{\sum x_i}$ cal/mole	e (%)	$\frac{\sum (\Delta H_{v,th})_i x_i}{\sum x_i}$ cal/mole	e (%)
6869	8076	7575	7866	7546	7971	5,6	7222	4,2

Tableau 24: Chaleur de vaporisation du mélange 50% n-hexane + 50 n-heptane en mole.

methyl.cyclo pentane		cyclo-hexane		mélange: 50% cyclo hexane + 50% methyl.cyclo pentane en mole				
$\Delta H_{v,th}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\Delta H_{v,th}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\Delta H_{v,exp}$ cal/mole	$\frac{\sum (\Delta H_{v,exp})_i x_i}{\sum x_i}$	e (%)	$\frac{\sum (\Delta H_{v,th})_i x_i}{\sum x_i}$	e (%)
7031	8108	7204	8694	8110	8401	3,58	7117	12,24

Tableau 25 chaleur de vaporisation du mélange 50% methyl cyclopentane + 50% cyclo hexane en mole

$i = \text{methyl cyclo pentane}, \text{cyclo hexane}$

6.5- COMMENTAIRE DES RESULTATS :

Les valeurs de la chaleur de vaporisation ΔH_v des corps purs des différentes familles d'hydrocarbures, obtenues à partir des graphes $\text{Log}P_{\text{exp}} = f(1/T)$ (tableau 21, 22, 23, 24 et 25) sont satisfaisant dans la mesure où les écarts obtenus par rapport aux valeurs théoriques sont acceptables .

L'écart le plus important est obtenu pour le cyclo hexane (20%)
-Pour les mélanges de corps purs des différents familles; le valeurs e ΔH_v confrontées à celles obtenues par la loi d'additivité sont satisfaisants avec des écarts acceptables , l'écart le plus important est de 12% , ce qui vérifié la loi d'additivité pour la chaleur de vaporisation ΔH_v .

CONCLUSION GENERALE :

Au terme de ce travail , nous avons conçu et réaliser un dispositif simple à l'échelle laboratoire , permettant la détermination de la tension de vapeur et par conséquent , la chaleur de vaporisation de n'importe quel corps purs ou mélange de corps purs .

- Les réultats obtenus par ce dispositif confrontés à ceux de la théorie sont satisfaisants avec des écarts acceptables .

- D'après les résultats obtenus , nous pensons que la détermination expérimentale des propriétés physico-chimiques , entre autre , la tension de vapeur des corps purs et surtout pour des mélanges de corps purs ainsi qu'évidemment des fractions pétrolières est souhaitable , et sur la base des données expérimentales , nous pourrons exprimer sous forme mathématique les relations interpropriétés , réaliser les interpolations voulues , et tester par la même la validité de ces équations , en outre les données peuvent servir à l'accès à d'autres propriétés par l'utilisation des nomogrammes .

- Ce travail nous a permis dans une deuxième partie de calcul de déterminer la tension de vapeur des corps purs , des mélanges de corps purs , et des fractions pétrolières par voie graphique notamment l'utilisation des abaques de type cox-chart .

Nous avons tracé 14 abaques de type cox-chart pour différents corps purs e référence des différentes familles d'hydrocarbures .

- La vérification de la validité de ces abaques tracés a été faite pour des corps purs , des mélanges de corps purs , et des fractions

pétrolières .

- Les valeurs obtenues par ces abaques comparées à celles obtenues par l'équation d'ANTOINE et par l'abaque de Cox-Chart et parfois avec les valeurs expérimentales , sont satisfaisants avec des écarts généralement faibles qui ne dépassent pas les 10 % .
- Cependant , nous avons constaté que ces états deviennent important lorsque nous nous rapprochons de la température critique.
- Nous avons constaté de ce fait , l'avantage que présente la voie graphique par rapport à celles se basant sur des calculs , vu que ce genre d'abaques ont un domaine de validité généralement plus large .
- En fin , nous pensons que les résultats obtenus expérimentalement et à partir des abaques pour la tension de vapeur et de chaleur de vaporisation peuvent constituer une base , des données pour des travaux dans l'avenir .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- S. E. CHITOUR , corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières . TOME II . O.P.U 1983 .
- 2- J. VIDAL , Thermodynamique , méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique . Technip Paris 76 .
- 3- P. WUITHIER , Le pétrole , raffinage et génie chimique Tome 1 . Technip Paris 72 .
- 4- MAXWELL. DATA BOOK ON HYDROCARBON , Van nostrand .
- 5- PERRY , Chemical engineering handbook , Macgrawhill New york .
- 6- REID , PRAUSNITZ , SCHERNOOD . The proprties of gases and liquids Edition Mc Graw HILL New york (1977)
- 7- AFNOR , Méthodes d'essais des produits pétroliers Technip Paris (1971) .
- 8- SOUCHAY , Chimie pratique , thermodynamique chimique MASON (1968)
- 9- KLING , Thermodynamique générale et applications . Technip Paris (1980) .
- 10- MOURE WJ , Chimie physique DUNOD PARIS (1965)
- 11- MM ABOU et HC VAN-NES , Theorie et application de la thermodynamique Ed MGH (1978) .

-
- 12- M DUDE , Bases fondamentales et applications de la thermodynamique SEDE ,PARIS (1956)
 - 13- American petroleum insitute , projet 44 .
Selected values of physical and thermodynamic properties of hydricarbons and related compouns (1970) .
 - 14- I. GOUREVITCH , Raffinage du petrole , propriétés générales et distillation primaire des pétroles Ed Ecole supérieure MOSCOU.
 - 15- LECHRABA . D. E. Conception et réalisation d'un appareil de mesure de tension de vapeur .
Projet de find d'étude génie chmique ENP 1985' .
 - 16- U. DERMOUNE . Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières legères . Thèse de magister génie chimique ENP (1990) .
 - 17- F. BOUDJELLALI . Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes . These de magister , génie chimique ENP (1991)

ANNEXE

RAPPEL SUR LA NOMOGRAPHIE

INTRODUCTION :

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

La nomographie du grec (nomo , qui veut dire loi) ; graphein , qui veut dire écrire) qui signifie : représentation graphique d'une loi.

Méthode analytique de construction d'une échelle à pivot :

Soit la relation entre deux variables :

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

et soient (α_i, β_i) et (α_f, β_f) , les valeurs initiales et finales respectivement de α et de 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 et vis versa .

Construction des échelles à pivot :

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

Prenons une fonction arbitraire ϕ et cherchons l'image des deux membres $\phi(\beta) = \phi [f(\alpha)]$, introduisons maintenant les paramètres de transformation m et a .

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

m est un paramètre définissant la dimension de l'échelle .

" a " est un paramètre définissant la disposition de l'échelle par rapport à l'origine .

Soient deux repères XOY et XO'Z et soient h_1 et h_2 les abscisses des supports des échelles .

Echelle β ; $\alpha = h_1$; $Y = a + m \phi(\beta)$ repère : XOY

Echelle α ; $\alpha = h_2$; $Z = a + m \phi(\alpha)$ repère : XO'Z

Nous aurons :

$$Y(\beta_L) = Z(\alpha_L)$$

$$Y(\beta_F) = Z(\alpha_F)$$

Détermination du paramètre m :

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

$$L = Y(\beta_F) - Y(\beta_L) = [a + m \phi(\beta_F)] - [a + m \phi(\beta_L)]$$

d'où on aura :

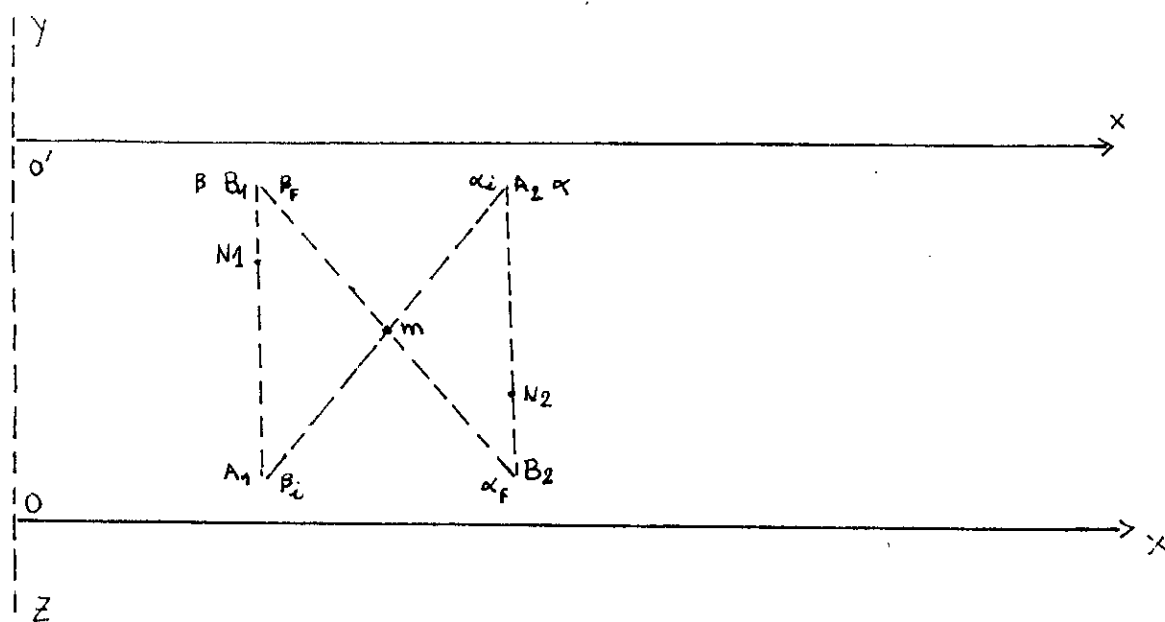
$$L = [\phi(\beta_F) - \phi(\beta_L)] m$$

et ainsi :

$$m = L / [\phi(\beta_F) - \phi(\beta_L)]$$

Trace des échelles à pivot :

Soient (A_1, A_2) les points qui correspondent respectivement à (β_L, α_L) 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 .



Utilisation et application :

Soit le point N_1 sur l'échelle β , et le point N_2 sur l'échelle α qui correspond à N_1 est donnée par l'intersection de la droite (N_1m) avec le segment $[A_2B_2]$.

Donc, à partir de cette méthode, on peut accéder à plusieurs propriétés des corps purs et des fractions pétrolières, entre autre la tension de vapeur, en connaissant un nombre minimum de propriétés.

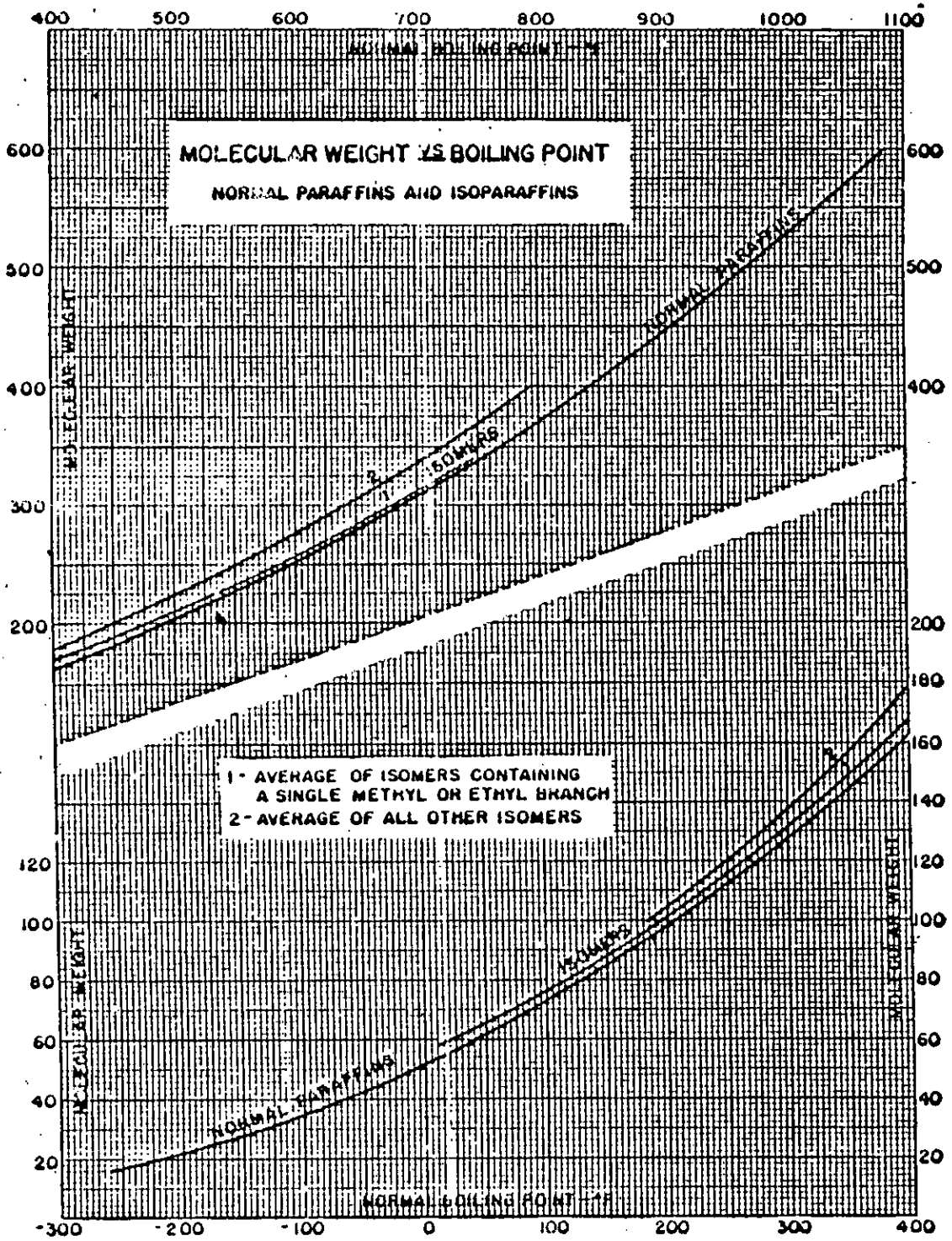
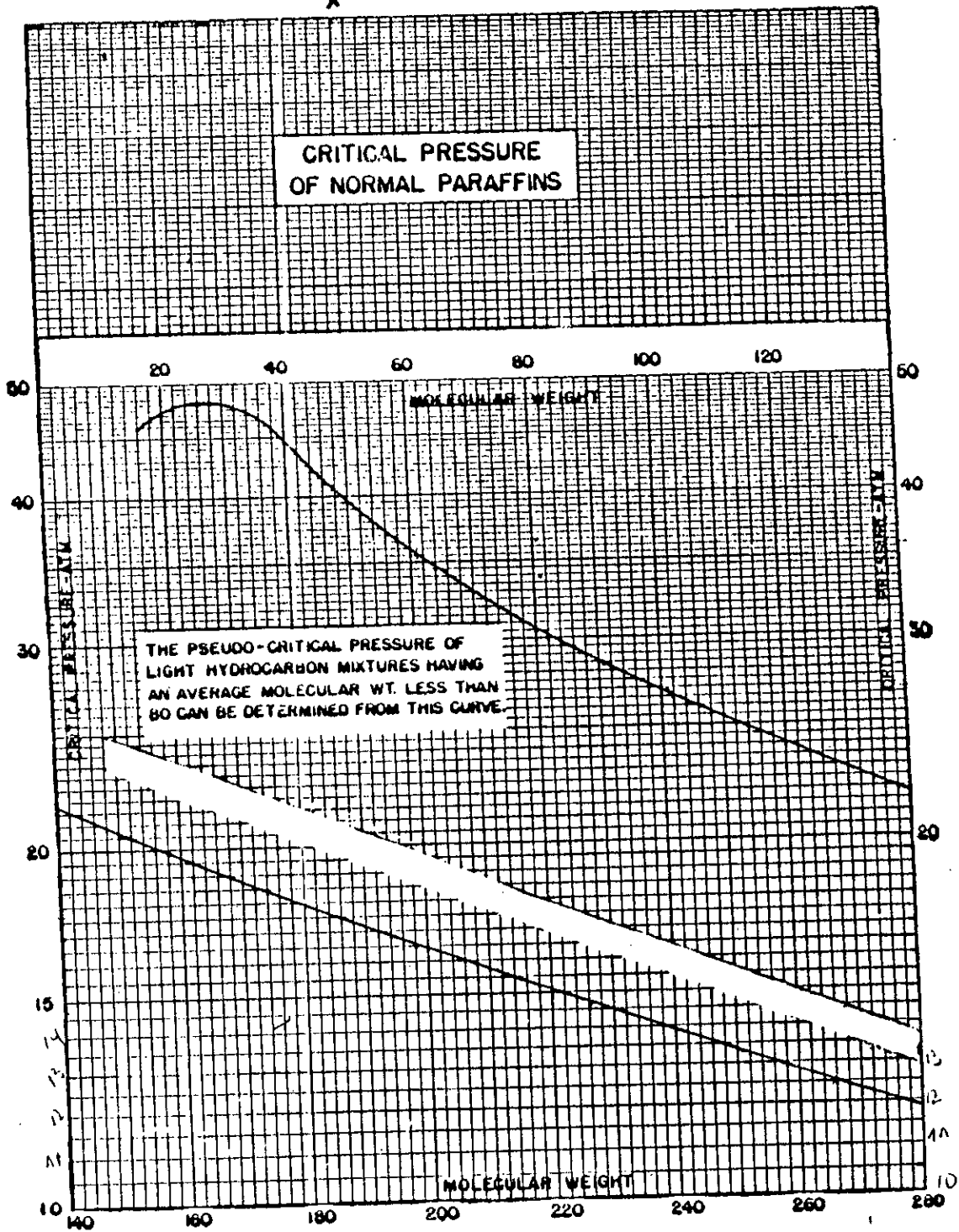
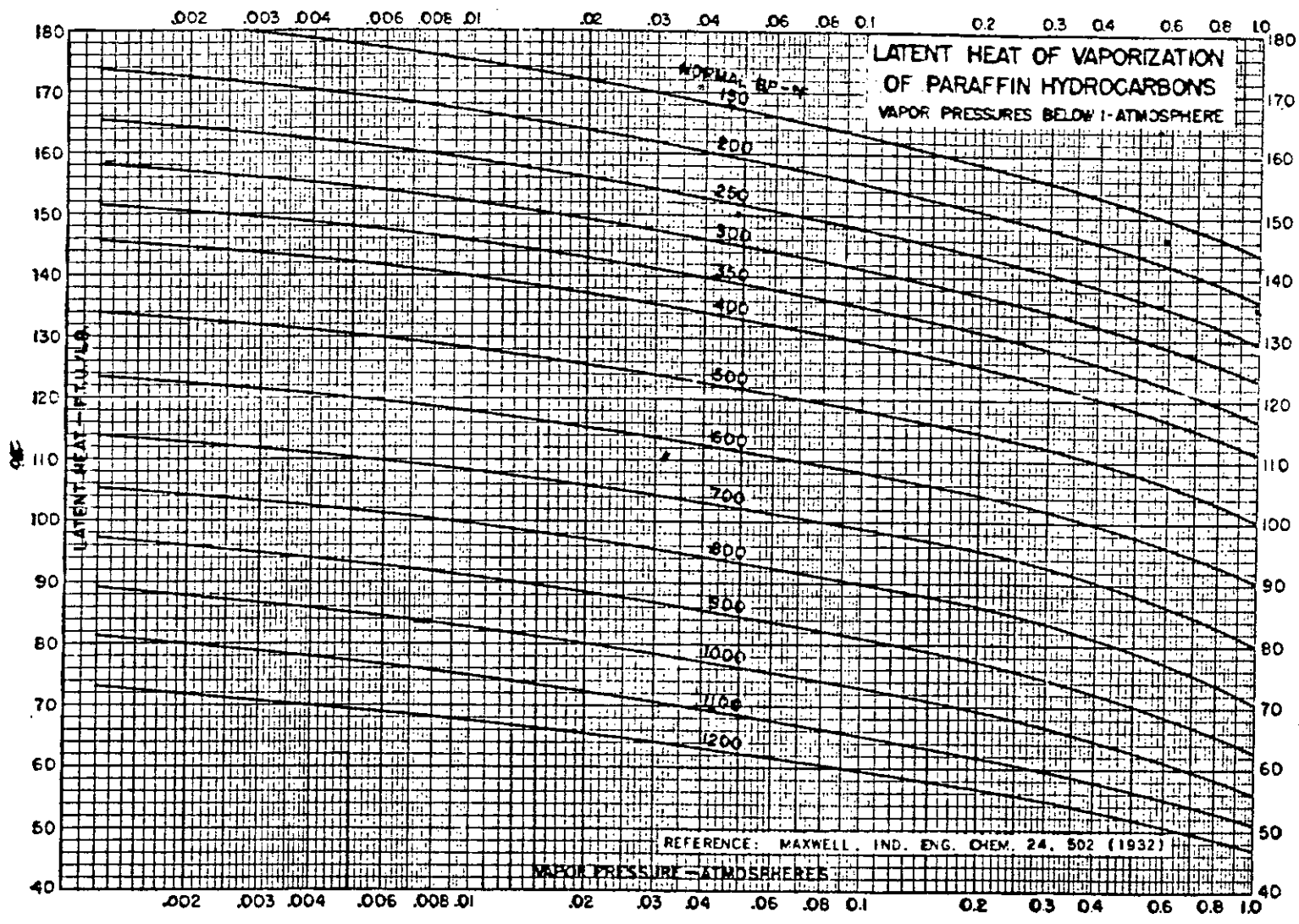


FIG. 1

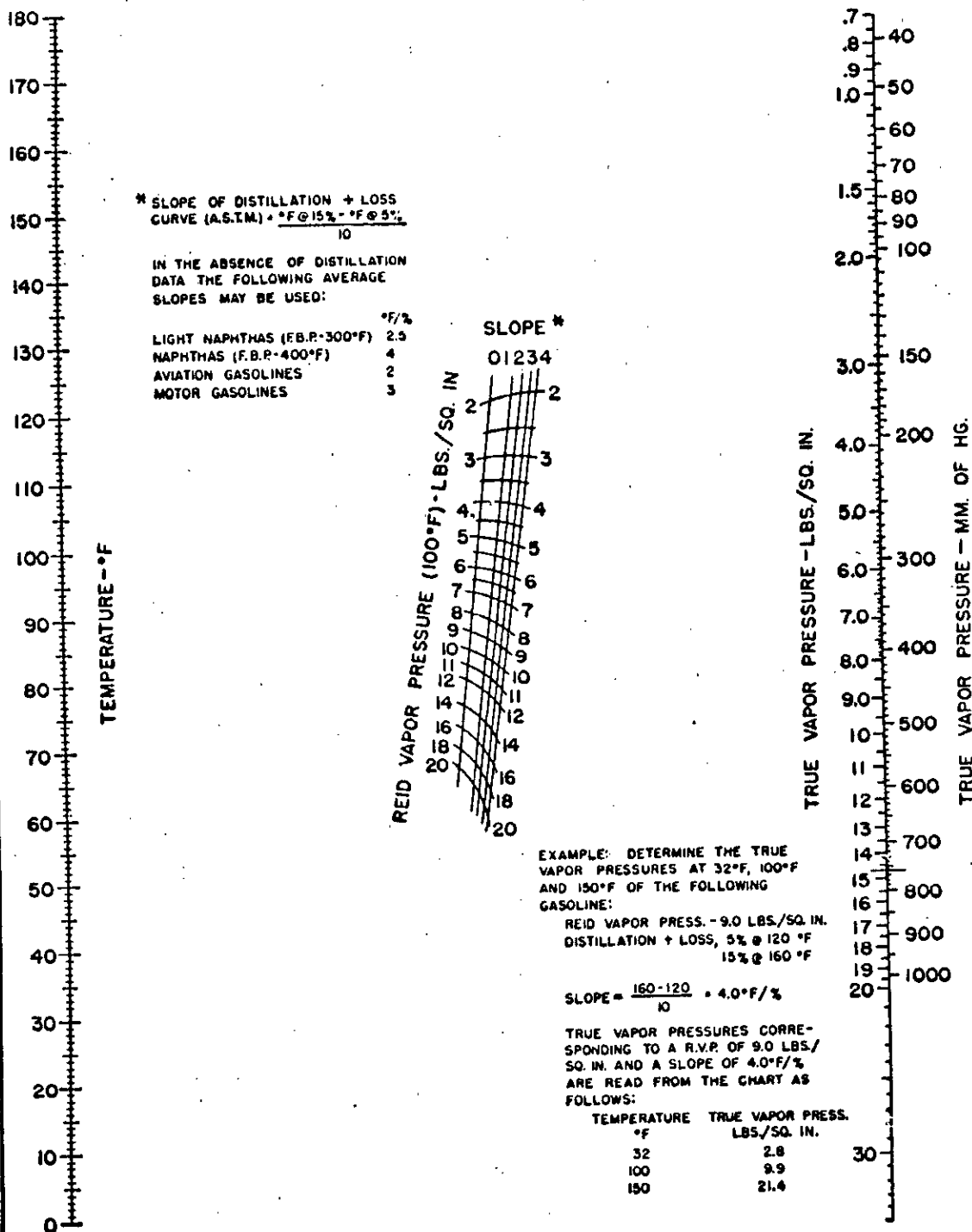


*
FIG 2

Fig 3



VAPOR PRESSURE OF GASOLINES

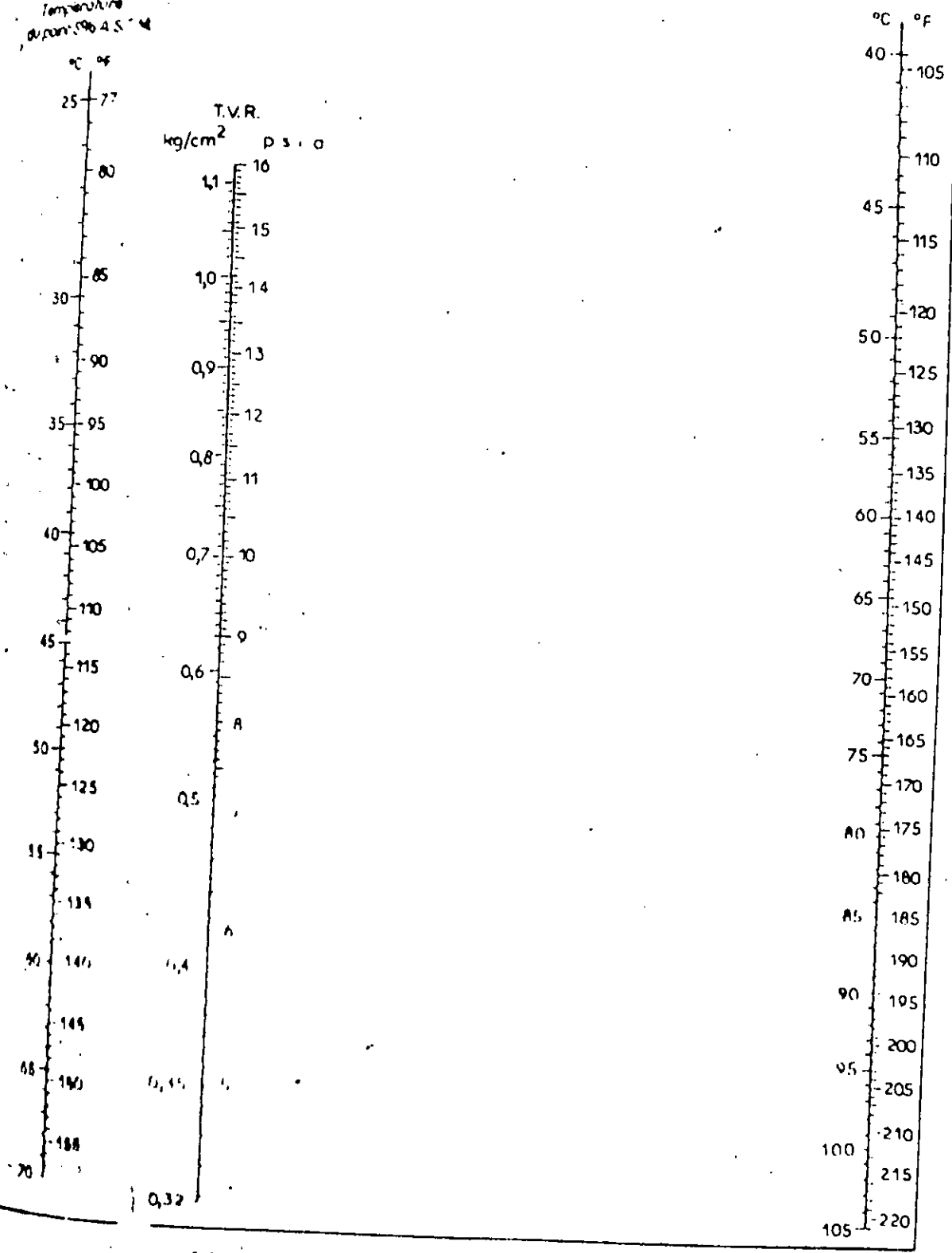


REFERENCE: COORDINATING RESEARCH COUNCIL (CRC) HANDBOOK, PP. 244-254 (1946)

FIG 1.6

Température
du point 20% ASTM

Température
du point 5% ASTM



Estimation de la tension de vapeur Red à partir des points 5% et 20% ASTM