

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE ANALYTIQUE D'UN BRUT
ALGERIEN DE HASSI - MESSAOUD
PAR DIVERSES METHODES

Proposé par :

Pr. S. E. CHITOUR

Etudié par :

Melle. HOURIA
MOGHRANI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR
Melle. N. MESBOUA
Melle O. YAICI

PROMOTION :

JUIN 1986

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَالصَّلَاةِ وَالسَّلَامِ عَلَى أَشْرَفِ المرسلين



مصدرة ..

موجه

تسليمه

ent: Génie Chimique.....
r: Pr. S.E. CHITOUR et Mademoiselle MESBOUA
génieur: MOGHRAJ Houria.....

- الامور النوع : اسهام في دراسة خام جزائري بعدة طرق

- الملغص : يتعلق عملنا عن دراسة خام جزائري من ابارحاس مسعود بتقنيات
تجريبية عديدة كالتقطير والتبلور التفاضلي واكروماتوغرافيا وامتصاص اشعة
تحت الحمراء ، ولتحليل تبلورينا اتجهنا الى المناهج الكلاسيكية منها
n.d.M و n.d.PA ونتم الى المناهج العددية الكروماتوغرافية
تقنيات اقترحت في مطلع نهاية الدراسة السابقة ،

Contribution à l'étude d'un brut algerien. pas diverses méthodes.....

Notre travail se rapporte à l'étude d'un brut algerien de HASSI MESSAOUD
à l'aide de diverses techniques expérimentales ; distillation, cristallisation
fractionnée chromatographie et infra rouge. Nous avons fait appel pour l'inter-
prétation de nos resultats à des méthodes classiques telles que n.d m. et n.d PA
et à des méthodes numériques plus actualisées basées sur des correlation proposées
dans les projets de fin d'études antérieurs.

Algerian brut. of. HASSI. MESSAOUD. contribution. study. with. différents. méthodes

The main assignment of an project was to study an algerien brut of HASSI MASSAOUD
with differents experimantal technics As : Distillation , Fractionned, Cristallisa-
tion, Chromatography and Infrared. For this, we use for interprétation of an
results some classical méthodes as n.d m and n.d.PA and the newest numérical méthodes
based on the correlations which were struclied in the previons projects.

-oOo- DEDICACES -oOo-

A MON PERE ET A MA MERE.

A MES FRERES.

A MES NEUVEUX et LILLES.

A TOUTES MA FAMILLE ET A TOUS MES AMIS.

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL.

-- P L A N --

<u>INTRODUCTION :</u>	1
A. <u>Partie théorique.</u>	
I. Analyse des pétroles bruts.	2
I.1. Distillation dite " T.B.P. "	2
II. Détermination des propriétés physiques.	2
II.1. Les méthodes expérimentales.	3
II.2. Les méthodes basées sur des équations théoriques.	7
II.3. Les correlations.	13
B. <u>Techniques expérimentales et résultats.</u>	
III. Présentation de l'appareillage de distillation.	17
IV. Conditions opératoires.	20
IV.1. La distillation du pétrole brut de Hassi-Messaoud.	20
IV.2. Analyse des fractions pétrolières.	
IV.2.1. Les propriétés accessibles expérimentalement.	20
IV.2.2. La séparation par la technique de la cristallisation fractionnée.	22
IV.2.3. Analyse par la chromatographie en phase gazeuse et l'infrarouge.	
IV.2.4. Analyse par la chromatographie en phase liquide.	22
C. <u>Calculs.</u>	
V. Détermination des propriétés non accessibles expérimentalement à l'aide des correlations.	23
V.1. Comparaison entre les différentes correlations.	53
V.2. Discussion.	54
	55
<u>Conclusion.</u>	

Annexe.

INTRODUCTION :

Le pétrole brut et fractions pétrolières présentent une grande importance dans l'industrie chimique. Dans ce travail nous nous sommes proposés de distiller un brut algérien de Hassi-Messaoud et d'étudier les fractions pétrolières issues de cette distillation tant par toutes les méthodes classiques expérimentales et analytiques, que par les techniques élaborées telles que la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide. A partir des résultats fournis par ces méthodes, nous allons appliquer des équations soient théoriques, soit empiriques, plusieurs correlations seront aussi mises en oeuvre.

Le plan de notre travail sera composé de quatre principaux chapitres l'un ayant trait à un bref rappel théorique sur la distillation du pétrole, le deuxième chapitre aux méthodes de déterminations des propriétés physiques, le troisième concernera la partie expérimentale, la distillation et analyse par plusieurs techniques et dans le quatrième chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux avec équations et correlations proposées. Nous concluerons par une appréciation générale de ces méthodes utilisées aussi bien expérimentales que corrélatives.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A. PARTIE THEORIQUE

I. Analyse des pétroles brut :

Les pétroles de divers gisements peuvent présenter des différences considérables du point de vue composition. La connaissance des compositions et des rendements des différentes fractions d'un pétrole nous aidera à choisir les meilleurs procédés de transformation en vue de valoriser telle ou telle coupe pétrolière. Les préliminaires à réaliser pour l'étude d'un pétrole sont la détermination des propriétés physiques (mesure de densité, de viscosité, point de congélation et des teneurs en soufre et sédiments. Ensuite il va lieu de passer à la séparation par distillation fractionnée.

I.1. Distillation dite "E.B.P." (True Boiling Point)

La distillation "E.B.P." ou distillation " parfaite " permet la séparation de différents hydrocarbures en fonction de leurs point d'ébullition ainsi, elle conduit à l'obtention de fractions pétrolières ayant des propriétés étroites. Etant donné la complexité de la composition du pétrole brut, la séparation s'avère délicate, elle nécessite des colonnes ayant un nombre important de plateaux théoriques (supérieur à 15 plateaux). Le fractionnement du pétrole brut est d'abord réalisé sous pression atmosphérique, ceci conduit industriellement à l'obtention de gaz, d'essences légères, d'essences lourdes, de gaz oil et un résidu atmosphérique. Au laboratoire, environ une quarantaine de fractions séparées par 5°C d'écart, peuvent être obtenues. La distillation est ensuite conduite sous vide (jusqu'à 40mm de Hg) ceci pour procéder au fractionnement de produits contenant des hydrocarbures lourds dont les températures d'ébullition seraient supérieures au seuil du craquage (environ 300°C). Cette distillation est donc effectuée à partir du résidu atmosphérique.

II. Détermination des propriétés physiques :

II.1. Les méthodes expérimentales :

1. La densité :

La densité absolue notée d^T est le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe à la température T. La densité relative notée d_4^T est définie comme suit :

$$d_4^T = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à la température T}}{\text{Poids du même volume d'eau à 4°C}}$$

En général, la température "T" est égale soit à 15°C, soit encore à 20°C, d'autre part la densité est une grandeur additive, donc pour un mélange de corps purs, on peut écrire :

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

x_i = fraction molaire du constituant i

d_i = densité du constituant i

d = densité du mélange

La variation de la densité en fonction de la température est donnée par la figure " 1 ".

2. L'indice de réfraction :

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre, ce phénomène est appelé : réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle de réfraction et le sinus de l'angle d'incidence est une constante et on écrit :

$$\frac{\sinus r}{\sinus i} = n \quad \text{avec } n : \text{ indice de réfraction.}$$

L'indice de réfraction dépend de la température et de la longueur d'onde de la lumière, en général sa détermination est faite par rapport aux raies de FRAUNHOFER les plus lumineuses (Raie jaune de sodium D qui a une longueur d'onde de 589,3nm) et à une température de 20°C. C'est pourquoi on écrit " n_D^{20} ". La variation de n en fonction de la température est donnée par la figure " 2 ".

3. La tension superficielle :

La tension superficielle est définie comme étant le ~~travail~~ travail qu'il faut fournir pour ramener les molécules du composé en question à la surface libre et augmenter ainsi cette dernière d'une unité d'aire et on écrit :

$$\gamma = \left(\frac{-\Delta G}{\Delta S} \right)_{T,P} \quad \text{mesurée à température et pression bien déterminées.}$$

L'unité de la tension superficielle est soit (Ergs/cm^2) ou alors (dynes/cm). La variation de la tension superficielle en fonction de la température pour les hydrocarbures est donnée par la figure "3".

4. Point de congélation :

Le point de congélation est la température la plus haute à laquelle le produit à analyser demeure immobile quand on incline le tube qui le contient de 45° . Pour une fraction pétrolière, le point de congélation s'étend à un intervalle de température, du fait de la présence des différentes familles de composés. Cette caractéristique présente un avantage dans le domaine du raffinage étant donné qu'elle donne axé à une séparation par cristallisation fractionnée. W.L. NELSON (1) propose que les points de congélation pour les fractions pétrolière soient estimés à partir du facteur de caractérisation et du point 50% A.S.T.M, selon la corrélation présentée par la figure "4".

5. Point éclair :

Le point éclair est la température minimale à laquelle il faut porter la prise d'essai pour que les vapeurs émises s'allument momentanément en présence d'une flamme dans les conditions normalisées. Si on augmente encore la température, on peut voir ces flammes persister quelques secondes. Cela nous donne alors le point de feu. Le point éclair est une propriété intéressante surtout pour les essences et le kérosène

étant donné qu'elle donne quelques limites d'explosivité et températures d'auto-inflammabilité. W.L. NELSON (1) relie la valeur du point éclair au début de la courbe de distillation A.S.T.M. par la formule suivante:

$$t = 0,64T - 62$$

où T: température moyenne de l'intervalle de distillation entre les points 0 et 10% ASTM.

t : point éclair en "°C"

6. Le pouvoir calorifique :

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

La détermination du pouvoir calorifique est donnée par la formule suivante:

$$H_o = \frac{C \cdot T + Q}{m_s} \quad (\text{Cal/g})$$

où C : capacité calorifique du système (Cal/degé)

T: variation de la température.

Q: quantité de chaleur dégagée par la présence d'autres corps que la substance à analyser.

m_s : masse de l'échantillon en (g).

La détermination de la capacité calorifique du système "C" est réalisée par la combustion d'une substance étalon: telque l'acide benzoïque.

7. La pression de vapeur " REID" des produits pétroliers :

On appelle la pression de vapeur "REID", la pression exprimée en (centibars) développée par les vapeurs d'un produit pétrolier contenu dans une bombe normalisée et dans des conditions définies. La température de l'essai est 37,8°C et le rapport entre le volume de gaz et celui du liquide est d'environ 4. Qu'il s'agisse d'un mélange d'hydrocarbures purs connus ou de fractions complexes, l'additivité des tensions de vapeurs vraies met en cause des molécules, donc il faut pondérer cette caractéristique en fonction des pourcentages moléculaires de chaque constituant,

cela d'après la loi de RAOULT. Donc on a :

$$(TVV)_m = \sum (T.V.V)_i X_i$$

où m et i désignent le mélange et le constituant par respectivement.

x_i : fraction molaire du constituant dans le mélange.

8. La viscosité :

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides de résister au déplacement d'une partie de ce fluide par rapport à l'autre.

La viscosité est très sensible aux variations de température; c'est pourquoi celle-ci est toujours donnée en fonction d'une température exemple: ($V_{20^{\circ}C}$).

La viscosité est donnée par la formule suivante :

$$V(\text{cst}) = Ct - \frac{B}{t}$$

où C : constituant d'étalonnage, caractéristique du viscosimètre.

B : constante expérimentale.

t : temps d'écoulement du liquide entre 2 repères fixes.

$V(\text{cst})$: viscosité en centistokes.

La viscosité est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations. Pour le cas des huiles de graissage, la viscosité est une spécification de premier ordre puisqu'elle conditionne les qualités requises pour la lubrification. HOUGEN et WASTON (1) ont proposé une corrélation liant la viscosité de fractions pétrolières liquides à la température moyenne pondérée et à la densité présentée par la figure "5". Cette corrélation est très approximative surtout dans le cas des fractions très visqueuses.

9. Le point d'aniline :

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles. Un point d'aniline élevé dénote la présence des paraffines, cela est illustré par la figure "6".

II.2. Les méthodes basées sur des équations théoriques :

1. La masse moléculaire :

La masse moléculaire est un paramètre que l'on obtient expérimentalement par des méthodes classiques telles que la tonométrie et la cryométrie. Afin d'éviter la complexité de ces déterminations, il s'est avéré utile de faire appel à des méthodes de calcul empiriques qui donnent néanmoins des résultats approchés. Ces méthodes sont les suivantes :

- La méthode ^{par} abaque : elle donne la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition et de la densité, cela est présenté par la figure "7"

- La formule de HUANG (2) : elle donne la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition, de la densité et du facteur de caractérisation I.

$$M = 7,7776 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2,11,97} (^\circ R) I^{-2,089} d_4^{20}$$

- La formule de M.ROBERT (2) : elle donne la masse moléculaire en fonction de l'indice de réfraction, de la densité et du point d'aniline :

$$M = 1705,45 n_D^{20} + 712,99 d_4^{20} + 4,553PA - 3287$$

- La formule qui donne la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition et de l'indice de réfraction.

$$\text{Log} M = 0,001978 t_{cb}(^\circ C) + 1,9394 + \text{Log} (2,15 - n_D^{20})$$

2. Le facteur de caractérisation KUOP :

NELSON, WASTON, et MURPHY de la société U.O.P ont cherché à établir une relation mathématique simple entre la masse spécifique et la température d'ébullition pour obtenir des courbes se superposant au mieux avec celles des différentes familles. Ils ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop :

$$\text{Kuop} = \left(\frac{V_{\text{eb}}(60)}{T} \right)^{0.7} \text{spgr}(60/60)$$

où Spgr : masse spécifique

T : température.

K = 13 : paraffiniques normaux et iso.

K = 12 : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

K = 11 : naphéniques purs ou aromatiques légèrement substitués.

K = 10 : aromatiques purs.

3. La réfractivité intercepte :

$$R_i = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$$

où n_D^{20} : indice de réfraction

d_4^{20} : densité relative.

4. Le facteur de caractérisation :

$$I = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \text{ ou } n_D^{20} : \text{indice de réfraction.}$$

5. L'indice de corrélation qui tient compte de la viscosité

Pour les fractions légères on a :

$$\text{VGF} = -1,948 + 3,533 d_4^{20} - 0,1613 \text{Ln}(V_{210F})$$

$$\text{ou } \text{VGF} = -1,816 + 3,484 d_4^{20} - 0,1156 \text{Ln}(V_{100F})$$

où V : représente la viscosité cinématique en centistokes à 100°F

ou à 210°F

6. Propriétés critiques :

Les températures et pression critiques sont des caractéristiques physiques des hydrocarbures. Ces deux paramètres définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur au delà duquel le changement de la courbe de phase n'est pas observé. Les variations d'un certain nombre de propriétés physiques en fonction de la pression et de la température sont en général représentées dans un système à coordonnées réduites on définit alors :

$$Tr = \frac{T}{T_c} \text{ et } Pr = \frac{P}{P_c}$$

où Tr et Pr les propriétés réduites
 T_c et P_c les propriétés critiques.

L'étude des fractions pétrolière a permis de voir l'existence d'un point critique vrai, correspondant à l'impossibilité d'un changement de phase. Ce point critique "C" correspond à la jonction des courbes de bulle et de rosée du mélange figure "8".

- Estimation des paramètres critiques :

Plusieurs méthodes ont été proposées pour estimer les propriétés critiques, nous citons :

* La méthode de LYDERSEN (2)

$$T_c = T_{eb} (0,567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2)^{-1}$$

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

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

Pour ces relations, il faut connaître la température d'ébullition " T_{eb} " et la masse molaire " M ". Les incréments ΔT et ΔP sont évalués par sommation des contributions de groupements d'atomes (ces valeurs sont données par le tableau des incréments de LYDERSEN).

(D'autres méthodes empiriques existent. Pour notre part, nous citerons dans le paragraphe (1) des nouvelles corrélations les méthodes numériques qui permettent d'atteindre ces propriétés).

* La méthode graphique :

Graphiquement, nous pouvons avoir les températures critiques et pseudo-critique et la pression pseudo-critique des fractions pétrolière connaissant les températures moyennes pondérale, pondérée et molaire figure "9".

7. Propriétés thermiques :

- La chaleur spécifique :

On définit la chaleur spécifique comme étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids pour augmenter sa température d'un degré, l'unité de la chaleur spécifique est (Kal/Kg°C) où (BTu/Lb°F). L'expérience montre que la capacité calorifique des liquides dépend de la température, pour les uns (et c'est la majorité), la capacité calorifique augmente avec l'élevation de température, pour les autres au contraire elle diminue (exemple, le mercure). Pour les hydrocarbures, la chaleur spécifique dépend de la nature chimique (ce dont il est tenu compte par une courbe de correction en fonction du facteur de caractérisation. La variation de la chaleur spécifique, de la température est illustrée figure "10".

- La chaleur latente de vaporisation :

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids pour le transformer en vapeur. Dans le cas des hydrocarbures purs, cette transformation s'effectue à pression et température constantes. Par contre pour les fractions pétrolières, elle se réalise soit à une température moyenne pondérée " T_{moy} ", soit à pression atmosphérique ou pression élevée.

* La chaleur latente de vaporisation pour un corps pur :

Pour les hydrocarbures purs, il est possible d'estimer la chaleur latente de vaporisation en faisant appel à la loi des états correspondants par :

$$\frac{d(\ln P_v)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{H_v}{R} - \frac{1}{\Delta Z_v}$$

où P_v : pression de vapeur

T : température

ΔZ_v : variation du facteur de compressibilité.

Mais pour un passage liquide-vapeur $\Delta Z_v = 1 \implies \frac{d(\ln P_v)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{DH_v}{R}$

par intégration on aura : $\frac{\log P_1}{\log P_2} = - \frac{DH_v}{2,3 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

On remarque que la chaleur latente de vaporisation ^{décroit} avec la température et s'annule au point critique.

* La chaleur latente de vaporisation pour une fraction pétrolière :

a- Correlation de MAXWELL (basée sur la loi des états correspondants) :

La méthode de MAXWELL pour la détermination de la chaleur latente de vaporisation consiste à prendre, la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, de relever son poids moléculaire et sa pression critique et de calculer sa tension de vapeur à la température considérée. Ceci se fait en multipliant la pression réduite de l'hydrocarbure non paraffinique par la pression critique de la paraffine. Cette valeur de la tension de vapeur associée à la température d'ébullition donne la chaleur latente de vaporisation recherchée. Cette méthode est applicable aux fractions pétrolières dont le Kuop est différent de 12.

b) La corrélation de PITZER (2)

Cette corrélation est basée sur la connaissance de la température réduite "Tr", de la température critique "Tc" et du facteur acentrique "W".

$$\frac{\Delta H_v}{R T_c} = 7,08 (1 - Tr)^{0,354} + 10,95 W (1 - Tr)^{0,456}$$

c) La corrélation de RIDEL (2)

Cette corrélation donne la chaleur latente de vaporisation à l'ébullition connaissant la température réduite d'ébullition et les pression et température critiques :

$$\Delta H_{vb} = 1,093 T_c \left(T_{eb} \cdot \frac{\ln P_c - 1}{0,930 - T_{ebr}} \right)$$

d) La corrélation de BRADFORD (2)

Elle permet l'obtention de l'enthalpie de vaporisation à une température donnée connaissant la masse molaire "M" et la température réduite Tr :

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

e) La règle de TROUTON :

$$\frac{\Delta H_v}{T_{eb}} = K \quad (K = 21 \text{ en général})$$

Cette méthode est approximative car K varie selon les liquides (de 15 à 25 pour les liquides usuels).

Il existe encore plusieurs corrélation pour la détermination de la chaleur latente de vaporisation dont l'erreur commise est plus ou moins importante.

II.3. Les corrélations :

1. Détermination des compositions des fractions pétro- lières :

Dans l'impossibilité de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, en raison de sa complexité, nous nous limitons à la composition de chacune des familles d'hydrocarbures, plusieurs méthodes sont proposées nous citons :

-- Les méthodes classiques :

* La méthode " n-d-M ".

Elle nécessite la connaissance de trois paramètres; l'indice de réfraction(n); la densité (d) et le poids moléculaire(M)parfois le pourcentage en soufre (%S) si celui-ci est supérieur à 0,02). Cette méthode donne des résultats assez précis pour les fractions ayant un poids moléculaire supérieur à 200.

* La méthode " n-d-PA ".

Cette méthode nécessite la connaissance des paramètres suivants : l'indice de réfraction (n), la densité (d) et le point d'aniline (PA), nous avons ainsi :

$$\begin{aligned} \%C_a &= 1,039,4n - 470,4d - 0,395 PA - 1094,3 \\ \%C_N &= - 1573,3n + 840,15d - 0,4619PA = 1662,2 \\ \%C_p &= 100 - (\%C_A + C_N) \end{aligned}$$

où $\%C_A$, $\%C_N$, $\%C_p$ représentent les pourcentages en carbone aromatique, naphthénique et paraffinique respectivement.

* La méthode " RIAZI- DAUBERT " .

Cette méthode est applicable pour les fractions légères nous avons ainsi les équations suivantes :

$$X_p = 23,94 + 24,21R_i - 1,029 \text{ V.G.F}$$

$$X_N = 41,14 - 39,13R_i + 0,627 \text{ V.G.F}$$

$$X_A = 16,20 + 15,22R_i - 0,465 \text{ V.G.F}$$

où $R_i = n \cdot \frac{d}{2}$

$$\text{V.G.F} = 1,816 + 3,484 d_4^{20} - 0,1756 \ln (V_{100F})$$

* Méthode donnée dans la référence "3" et "4" :

Ce sont des méthodes basées sur des corrélations proposées dans les références "3" et "4", nous citons parmi elles :

$$X_p = 1185,224A + 4,46 \cdot 10^{-4} B + 1,2495$$

$$X_N = 1479,233A - 9,077 \cdot 10^{-4} B + 0,096$$

$$X_A = -1549,033A + 4,219 \cdot 10^{-4} B - 0,1673$$

où $A = d^{10} / (\text{Teb})^{0,75}$ et $B = n^{22}$.

Teb : température d'ébullition.

2. Equations interpropriétés de type $Y_i = f(M, \text{Teb})$

Ces equations ont été proposées dans (4), elle permettent la détermination de certaines propriétés à partir de deux paramètres, la masse moléculaire "M" et la température d'ébullition "Teb" et elles interressent les fractions légères :

- Les paraffines (équations valables dans le domaine 35-175°C)

$$P_c = -0,0925M - 0,04557 \text{ Teb} + 40,8337$$

$$T_c = 1,0940M + 0,5390 \text{ Teb} + 102,9808$$

$$V_c = 2,1744M + 1,0793 \text{ Teb} + 108,9875$$

$$d = 7,785E-4M + 3,835E-4 \text{ Teb} + 0,5613$$

$$n = 4,062E-4M + 2,009E-4 \text{ Teb} + 1,3235$$

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

$$C_p = 0,2007M + 0,1067 \text{ Teb} - 4,7023$$

$$H_c = 5,5394M = 2,9452 \text{ Teb} + 27,7928$$

$$R_i = 0,5466E - 2,906E - 6 \text{ Teb} + 1,0617$$

- Les naphènes (Equations valables dans le domaine(50-185°C)

$$P_c = - 0,4485 M - 0,0822 \text{ Teb} + 59,3355$$

$$T_c = 1,0171 M + 0,563 \text{ Teb} + 149,3604$$

$$V_c = 2,008 M + 1,1194 \text{ Teb} + 49,2886$$

$$n = 1,336E-4 M + 0,739E-4 \text{ Teb} + 1,4063$$

$$d = 11,887E-4 M + 1,044 M + 1,044E-4 \text{ Teb} + 0,7496$$

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

$$C_p = 0,2214 M + 0,1225 \text{ Teb} - 3,1195$$

$$H_c = 5,5189M + 3,0546 \text{ Teb} + 228,8171$$

$$R_M = 0,466 M + 0,0919 \text{ Teb} + 6,3393$$

$$T_S = 1,747E-2M + 9,667E-3 \text{ Teb} + 22,1297$$

$$R_i = 3,921E-5M + 2,17E-5 \text{ Teb} + 1,0315$$

- Les aromatiques (Equations valables dans le domaine(80-185°C)

$$P_c = - 0,1991 M - 0,1059 \text{ Teb} + 72,3759$$

$$T_c = 0,9056 M + 0,4815 \text{ Teb} + 179,7013$$

$$V_c = 2,1506 M + 1,1434 \text{ Teb} - 1,1518$$

$$d = - 1,889E-4M - 1,005E-4 \text{ Teb} + 0,8965$$

$$n = - 9,993E-5M - 5,313E-5 \text{ Teb} + 1,510$$

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

$$C_p = 0,2007 M + 0,1067 \text{ Teb} - 4,7023$$

$$H_c = 5,5394 M + 2,9452 \text{ Teb} + 112,3784$$

$$T_S = 3,208E-3M + 1,706E-3 \text{ Teb} + 27,7928$$

$$R_i = 0,5466E-5M - 2,906E-6 \text{ Teb} + 1,0697$$

- Les isoparaffines (Equations valables dans le domaine
(28- 145°C)

$$P_c = - 9,267E-2M - 4,538E-2 \text{ Teb} + 40,4275$$

$$Tc = -9,267E-2 M - 4,538E-2 Teb + 40,4275$$

$$Vc = 1,1068 M + 1,0558 Teb + 117,3793$$

$$d = 8,02E-4 M + 3,927E-4 Teb + 0,5562$$

$$n = 4,349E-4 M + 2,129E-4 Teb + 1,3192$$

$$\Delta HV = -0,1975 M + 5,7504E-2 Teb + 90,485$$

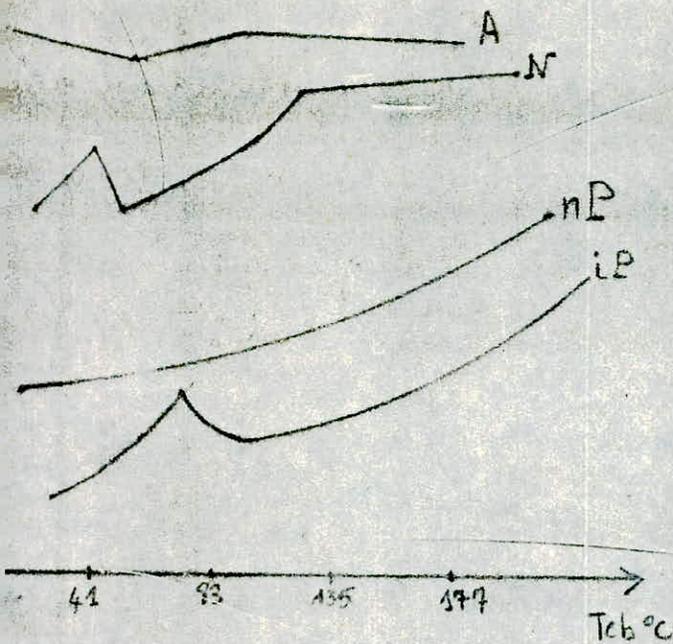
$$Cp = 0,1943 M + 9,5113E-2 Teb + 11,4835$$

$$Hc = 5,5709 M + 2,7275 Teb + 348,8839$$

$$RM = 0,1646 M + 8,059E-2 Teb + 90,9543.$$

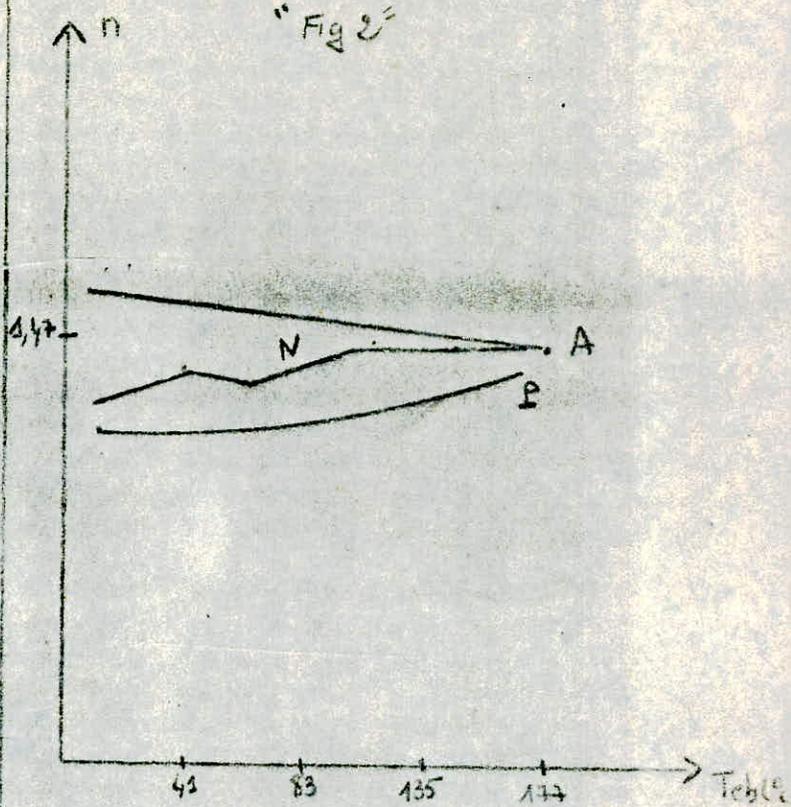
$d (g/cm^3)$

"Fig 1"



VARIATION DE LA DENSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES FAMILLES

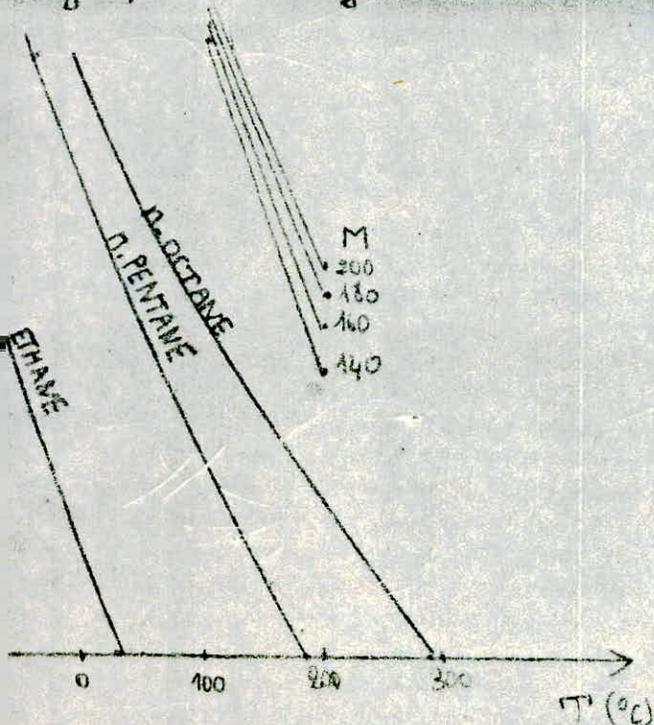
"Fig 2"



VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION

σ : dynes/cm

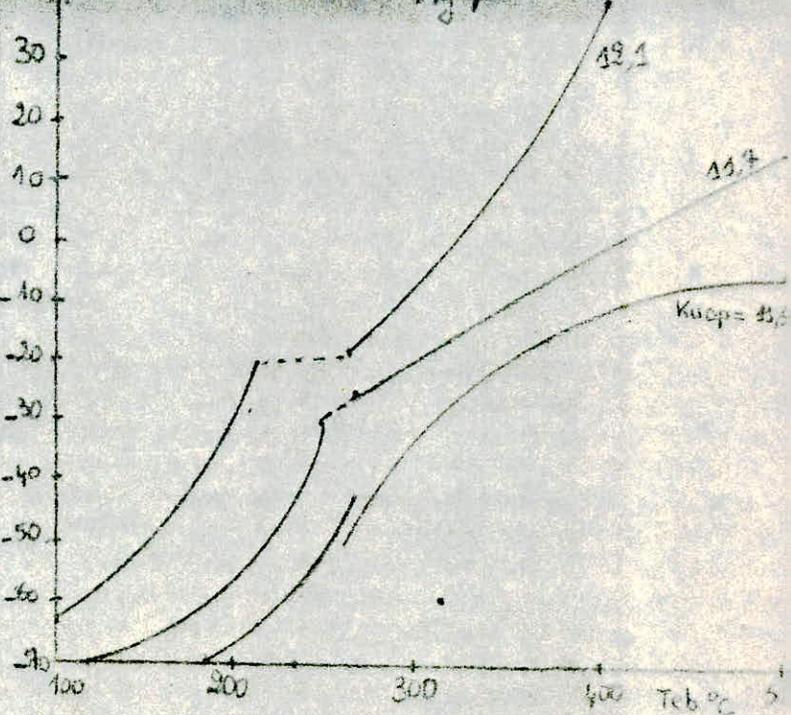
"Fig 3"



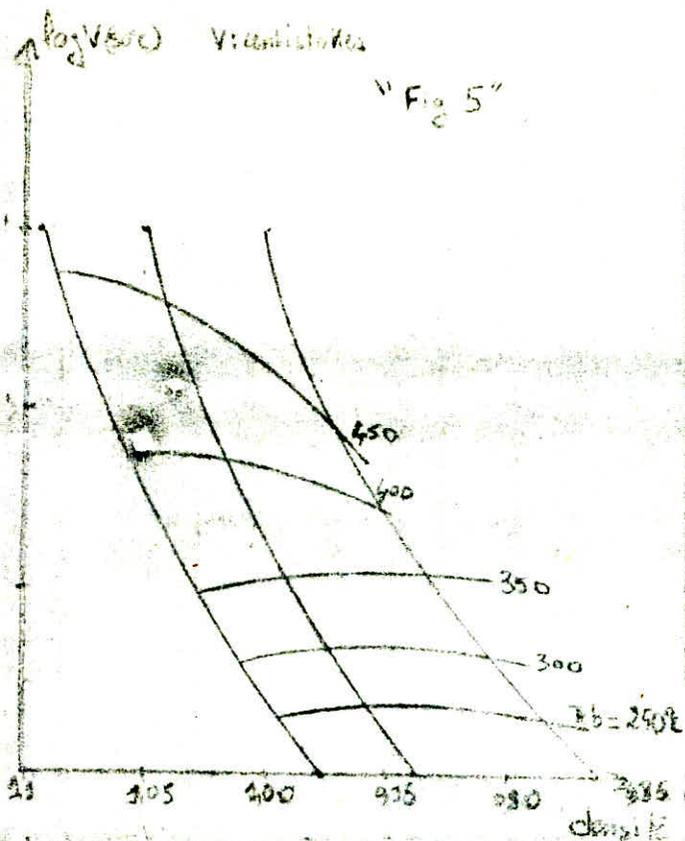
VARIATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Point de congélation ($^{\circ}C$)

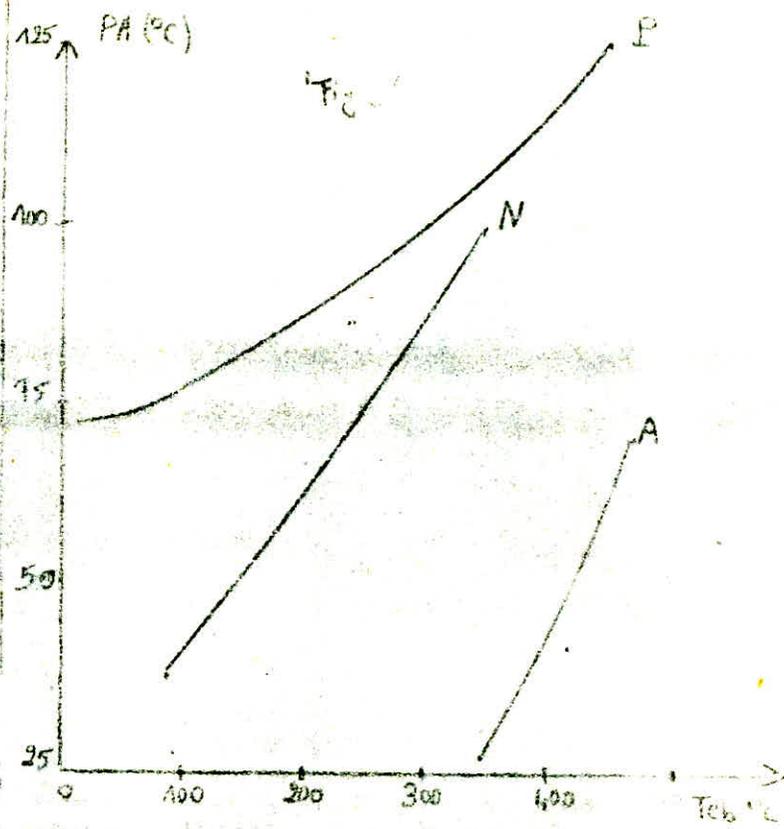
"Fig 4"



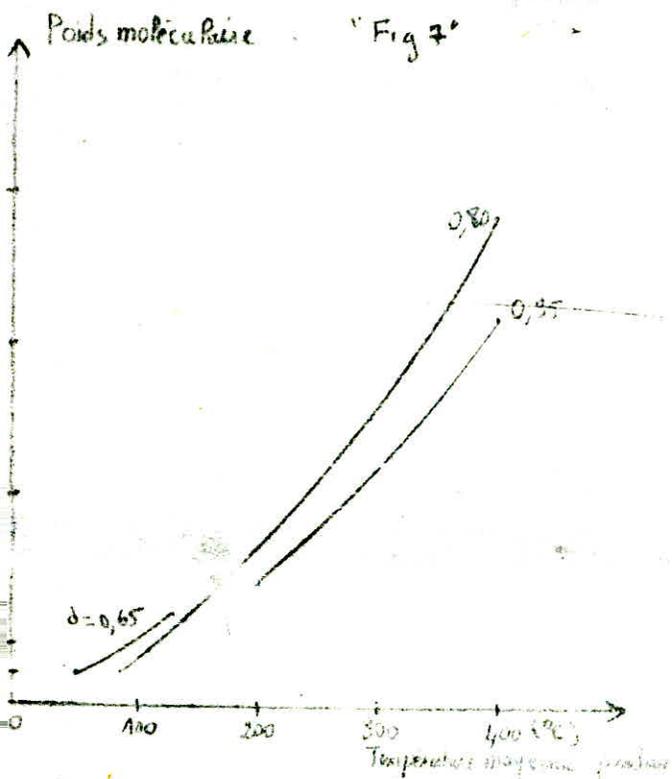
VARIATION DU POINT DE CONGELATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION ET DU FACTEUR DE CARACTERISATION



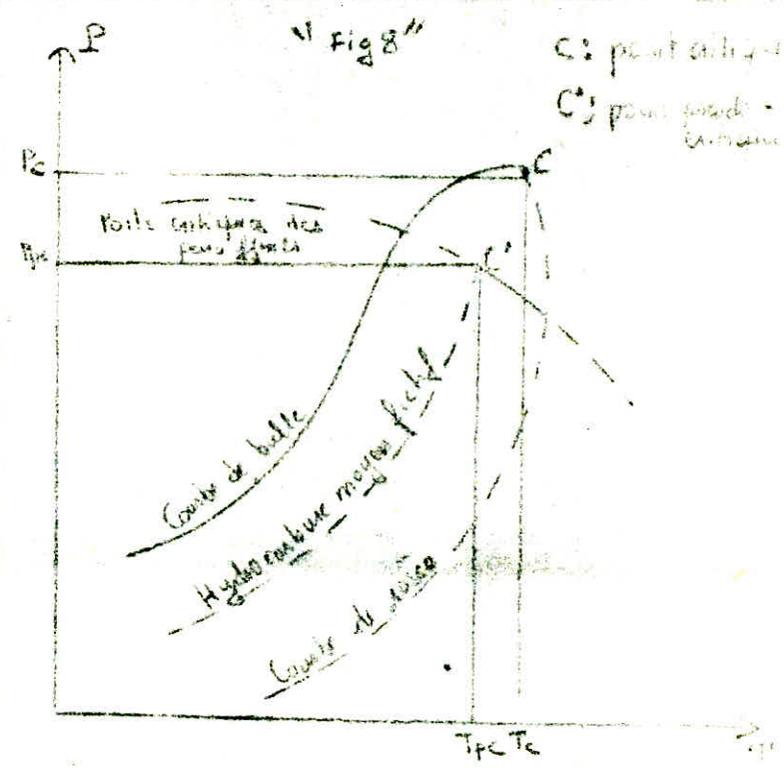
VARIATION DE LA VISCOSITE CINEMATIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES EN FONCTION DE LA DENSITE ET DU KWOP



VARIATION DU POINT D'EBULLITION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION POUR LES DIFFERENTES FAMILLES

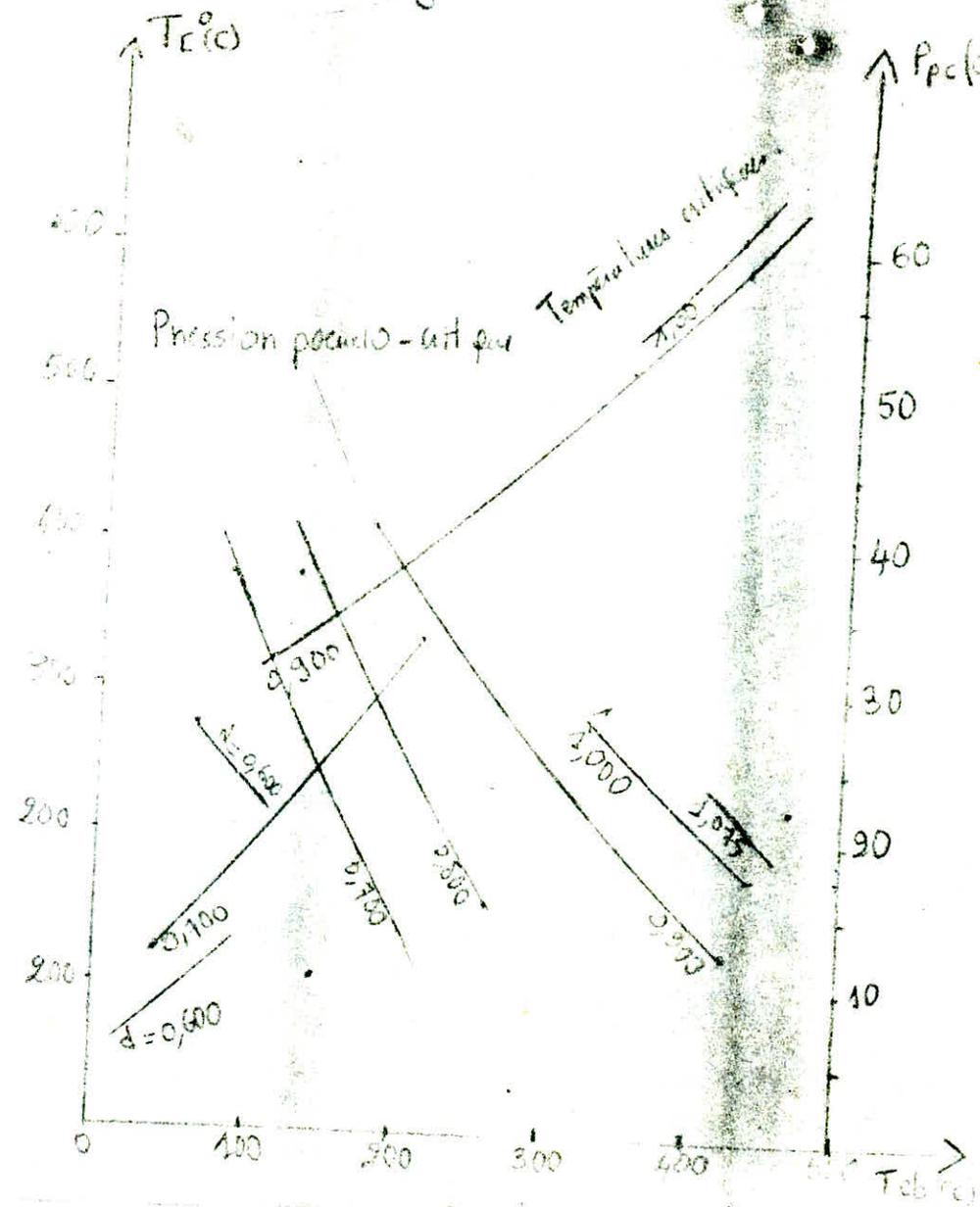


VARIATION DU POIDS MOLECULAIRE DES FRACTIONS PETROLIERES EN FONCTION DE LA DENSITE ET DE LA TEMPERATURE



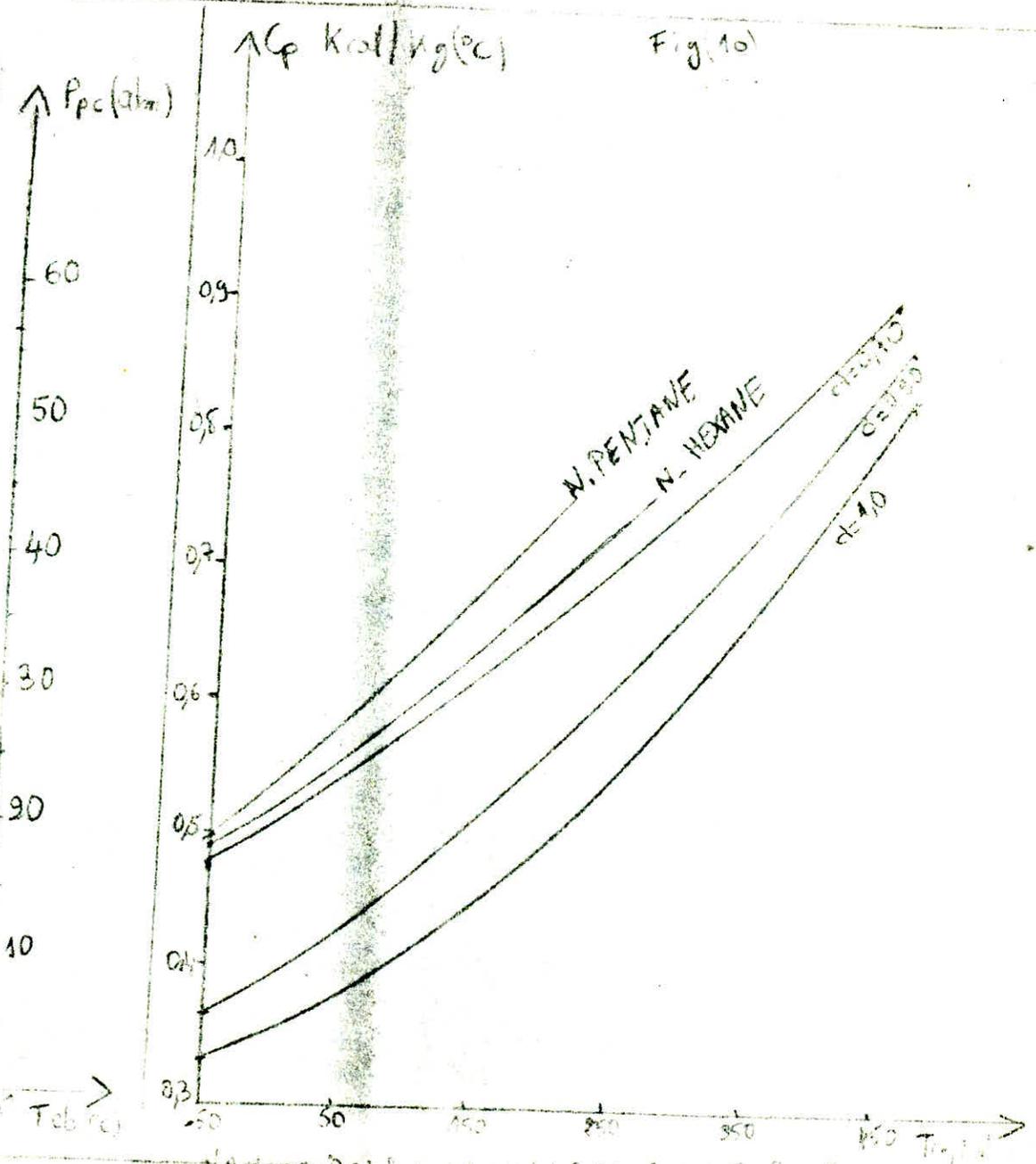
POINT CRITIQUE ET PSEUDO CRITIQUE DU MELANGE

Fig. 3°



VARIATION DES PROPRIÉTÉS CRITIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE ÉBULLITION

Fig. 10



VARIATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE POUR LES FRACTIONS LIQUIDES

B. TECHNIQUES EXPERI-
MENTALES ET RESULTATS

III. Présentation de l'appareillage de distillation :

L'appareillage utilisé pour la distillation est un appareil de type : " AUTODEST-MODELE 800", il est constitué de deux parties essentielles :

- La partie I : elle comprend la colonne de distillation et l'armoire de contrôle.

- La partie II: Elle comprend le système (Computer, Datassette, enregistreur).

De plus nous disposons d'une balance électronique, placée entre les parties I et II, cette balance pourra être utilisée indépendamment des parties précitées.

A- Partie I :

La partie (I) (cf figure "1") est constituée de trois parties essentielles, la colonne de distillation avec les systèmes bouilleur, condenseur et collecteur de fractionnement, le système de réfrigération et l'armoire de commande.

a) Etude de la colonne de distillation :

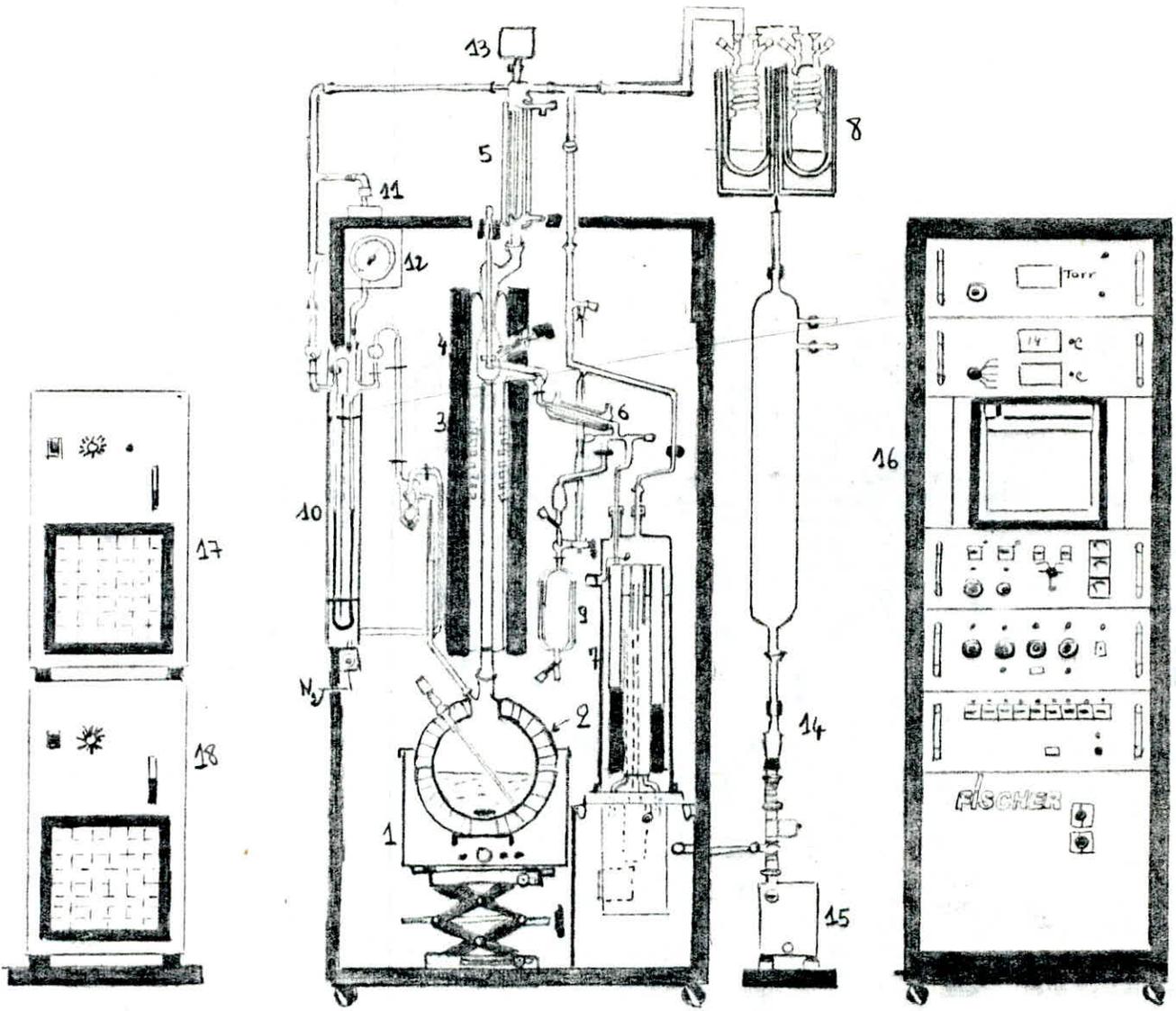
- Le bouilleur.

Le chauffage du produit à distiller est assuré par un bain chauffant à chemise isolante dans laquelle se place un alambic de différentes capacités (2,6 et 20l), cet alambic est doté d'un aimant agitateur. Le chauffe alambic contient :

- un interrupteur du secteur pour agitateur à aimant,
- un régulateur continu pour agitateur à aimant,
- un commutateur pour réglage de charge,
- une lampe de contrôle de l'agitateur .

L'alambic contenant le produit à distiller présente trois ouvertures; l'une liée à la colonne de distillation, l'autre liée au détecteur de température

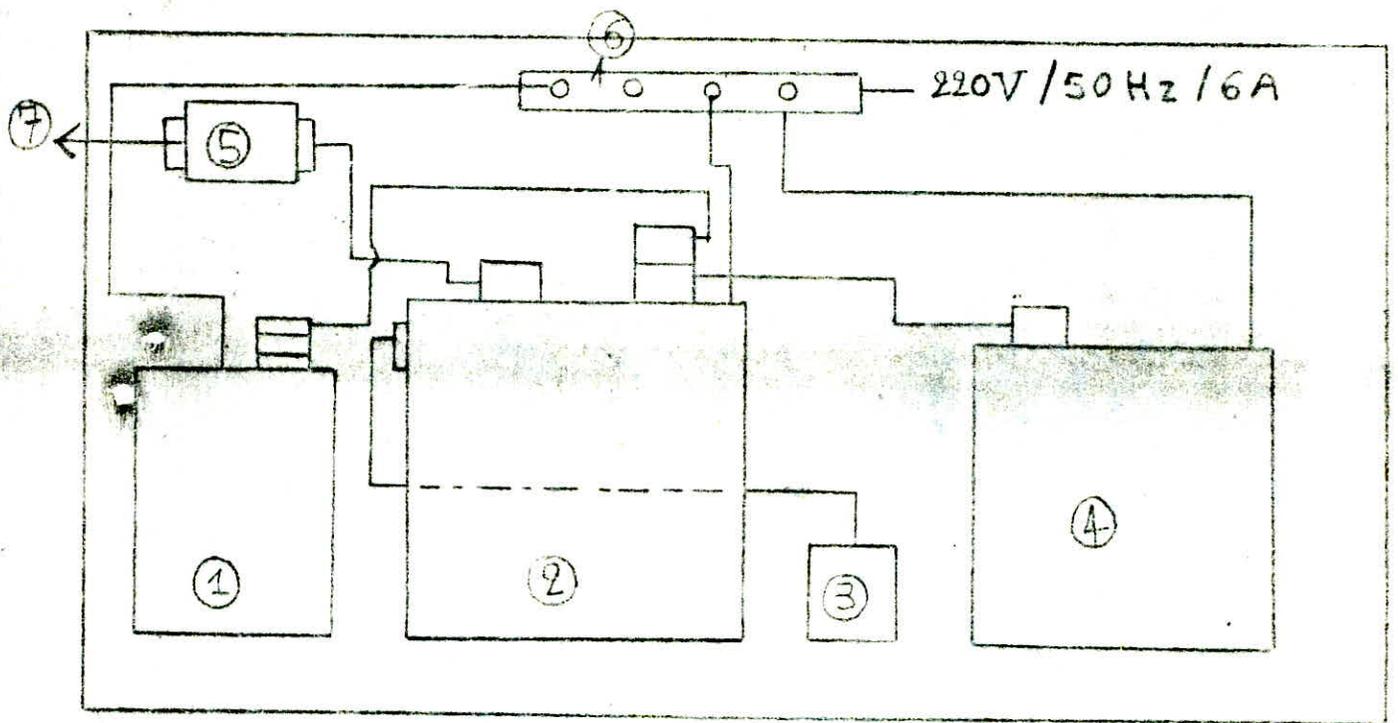
FIGURE "1"



PARTIE I

LEGENDE (PARTIE I).

- 1; Bain chauffant à chemise isolante
- 2; Alambic
- 3; Colonne de garnissage
- 4; Chemise chauffante de compensation.
- 5; Condensateur principal à triple chemises
- 6; Réfrigérant de distillation à triple chemises
- 7; Collecteur de fractionnement
- 8; Réfrigérant de gaz
- 9; Récipient de distillat. à triple chemises
- 10; Manomètre de pression différentielle
- 11; p-transducer
- 12; Manomètre de contrôle
- 13; Sonde de mesure de vide
- 14; Récipient tampon à vide
- 15; Pompe à vide
- 16; Armoire de contrôle automatique de distillation
- 17; Cryostat
- 18; Cryostat.



- 1: BALANCE ELECTRONIQUE
- 2: COMPUTER
- 3: DATA ASSEMBLY
- 4: ENREGISTREUR DE DONNEES
- 5: INTERFACE
- 6: B.C.D. CIRCUIT - AUTODEST.

PARTIE II

(type Pt 100) et enfin une dernière liée à un tube capillaire pour admission de gaz inerte et le branchement du manomètre différentielle.

- La colonne à garnissage :

La colonne est couverte d'une chemise chauffante liée à un détecteur de température (type Pt 100); la partie supérieure de la colonne présente deux ouvertures, l'une liée à la bobine électroaimant pour le réglage de reflux, l'autre au condensateur principal à triple chemises. Latéralement la colonne est liée à un réfrigérant. La colonne à garnissage présente une grande efficacité de séparation; elle contient 50 plateaux théoriques.

- Le condensateur principal à triple chemises:

Ce condensateur est principalement lié au cryostat et au manomètre différentiel. Le condensateur offre également une ouverture pour être relié au détecteur de température (type Pt 100). On remarque également deux autres ouvertures permettant la circulation de gaz reliées à des "pieges à gaz" par l'intermédiaire de tubes capillaires.

- Réfrigérant de distillation à triple chemises :

Latéralement, le réfrigérant de distillation à triple chemises est relié à la colonne à garnissage ; Etant également relié à un cryostat, il assure ainsi le refroidissement des produits distillés. Un tube intermédiaire permet de plus sa liaison avec le collecteur de fractionnement d'une part et du récipient de distillat à triple chemises d'autre part.

- Le collecteur de fractionnement :

Il est constitué d'un rotor avec un magasin à neuf récipients d'une capacité de 250ml, le tout est recouvert d'une cloche en verre pour maintenir le vide. La cloche en verre dispose de deux ouvertures en tête. Un tuyau de branchement au vide et un tube d'admission de distillat.

b. Le système de réfrigération :

La réfrigération est assurée en circuit fermé par deux cryostats. Le réglage de la température de réfrigération est assurée par un bouton gradué en température, cette dernière pouvant aller jusqu'à -50°C en utilisant comme fluide frigorigène le méthanol.

c. L'armoire de commande (ou de contrôle automatique) de distillation

Elle comprend :

- L'élément imprimant,
- Le thermomètre à indications digitales,
- L'élément de contrôle de sécurité,
- L'élément de maintien du vide constant,
- L'interrupteur principal du secteur,
- L'interrupteur de la pompe à vide,
- Le contrôle du collecteur de fractionnement.

B. Partie II.

La deuxième partie (cf figure "2") est constituée d'éléments de calcul, les programmes enregistrés dans des cassettes permettant de suivre le déroulement de la distillation et donner ainsi la variation de la température des vapeurs condensées en fonction du pourcentage massique de produit à distiller. Il est possible de séparer les parties I et II et d'utiliser indépendamment le microordinateur.

L'appareillage est utilisé pour la distillation des mélanges complexes, il peut-être également utilisé pour la distillation d'un mélange binaire et ce, en utilisant le récipient de distillat à triple chemises au lieu du collecteur de fractionnement. En outre, l'appareillage permet d'opérer en distillation sous vide (vide de l'ordre du torr) comme en distillation atmosphérique.

IV. Conditions opératoires :

IV.1. La distillation du pétrole brut de HASSI-MESSAOUD :

Comme mentionné dans le chapitre précédent, nous avons dans un premier temps fractionné le pétrole brut moins complexes grâce à des opérations de distillation atmosphérique et sous vide; après quoi nous avons analysé chacune des fractions. L'appareillage utilisé pour la distillation fractionnée est décrit dans le chapitre "II". Deux opérations de distillation ont été effectuées selon le domaine d'ébullition des fractions.

- Une distillation atmosphérique pour les fractions dont le point d'ébullition appartient au domaine (50- 312°C)

- Une distillation sous vide (vide de l'ordre de 40 tours) pour les fractions appartenant au domaine (312-414°C).

La vitesse de chauffe est de l'ordre du degré toutes les cinq minutes la capacité du chauffage transmise à l'alambic est de 50% de la capacité totale afin d'éviter un éventuel craquage. Les fractions recueillies sont en général séparées d'un intervalle de 4°C pour la distillation atmosphérique et de 10°C pour la distillation sous vide.

IV.2. Analyse des fractions pétrolières :

IV.2.1. Les propriétés accessibles expérimentalements:

Pour la détermination de certaines propriétés, nous avons utilisé les normes " AFNOR " suivantes :

Densité : Norme " T66-007 "

Point éclair : Norme " M07-036 "

Viscosité : Norme " T60-100 "

Teneur en eau : Norme " T60-113 "

Teneur en soufre: Norme " NF T60-108 "

Teneur en sédiments: Norme " NF T07-010 "

Pression de vapeur REID : Norme " M07-007 "

Résidu conradson : Norme " T60-116 "

Par contre pour les autres propriétés, nous les avons déterminées de la manière suivante :

- L'indice de réfraction : pour sa détermination, nous avons utilisé un réfractomètre lié à un bain thermostaté réglé à 20°C.
- Tension superficielle : pour sa détermination nous avons utilisé un tensiomètre "Tensiomat (SAUMBERGER)". Les mesures ont été réalisées à la température ambiante ($T = 19^{\circ}\text{C}$).
- Pouvoir calorifique : nous avons utilisé un calorimètre adiabatique "TKA-KALORIMETER C₄₀₀ ADIABATISCH". L'échantillon est posé dans un creuset enroulé du fil lié aux électrodes de la bombe calorimétrique. Nous avons envoyé alors de l'oxygène (30 bars) par la soupape. Ensuite on pose la bombe dans un vase d'eau placé dans la partie de l'appareillage où se déroule la combustion puis on enferme le tout. Nous notons la température initiale (T_i) après avoir atteint l'équilibre (même température pour tous les éléments). Nous communiquons une impulsion électrique pour déclencher la combustion (potentiel allant de 5 à 7 volts) et nous remarquons une augmentation rapide de la température. Nous attendons 10 à 15 minutes afin que l'équilibre s'établisse puis nous notons la température finale (T_f).

Remarque :

Nous ne mettons pas le liquide dans le creuset; en fait, nous le plaçons dans une capsule en gélatine dont on connaît le pouvoir calorifique.

IV.2.2. La séparation par cristallisation fractionnée :

Le point de congélation des fractions pétrolières s'étend à grand intervalle de température même si la fraction distillée offre un intervalle de 4°C. Cela permet de décomposer une fraction donnée en plusieurs sous fractions qui diffèrent par leur point de congélation. La fraction est mise dans un tube garni d'un thermomètre, puis porté à la température de l'azote liquide. Après congélation complète le tube est laissé à l'ambiante, des gouttes de liquide apparaissent et il va recette au fur et à mesure. A l'aide de la cristallisation fractionnée, nous avons séparé les fractions (13) et (30) distillant respectivement dans les domaines (98- 102°C) et (202 - 206°C) et aussi le pétrole brut.

IV.2.3. Analyse :

- pour chromatographie en phase gazeuse :

Les fractions issues de la séparation par cristallisation fractionnée sont analysées par chromatographie en phase gazeuse (à détecteur FID décrit en annexe) de même les fractions mères ont été analysées par cette méthode.

- par spectroscopie infrarouge :

Seuls les sous fractions, de la fraction (13) ont été analysées par spectroscopie infrarouge. Le spectromètre utilisé est du type 983 G PERKIN-ELMER, les longueurs d'indices d'adsorption sont dans le domaine 4000-180cm⁻¹.

IV.2.4. Analyse par chromatographie en phase liquide :

Les fractions obtenues sous vide distillent entre 324 et 415°C aussi l'identification par chromatographie en phase gazeuse est à exclure compte tenu des caractéristiques de l'appareil (T < 250°C).

Nous avons alors opté pour une analyse par chromatographie en phase liquide. Les expériences ont été réalisées à l'I.N.E.S de TIZI-OUZOU, à l'aide d'un appareil à détecteur U.V. visible.

La phase mobile étant le méthanol-eau dans le rapport 80/20, la colonne est en partasil O.DS (longueur 25cm, diamètre inférieur 0,46cm, taille des grains $10 \cdot 10^{-4}$ cm).

V. Détermination des propriétés non accessibles expérimentalement à l'aide des corrélations :

Au préalable, nous avons utilisé la méthode de KOVALTS pour identifier les composés des fractions (13) et (30) puis nous avons introduit les corrélations données dans (4) pour calculer les propriétés moyennes des composés étudiés. Nous avons enfin comparé les résultats obtenus par l'une puis l'autre des méthodes avec nos résultats expérimentaux.

En ce qui concerne la méthode infra rouge, les pourcentages en carbone paraffiniques et aromatiques ont été évalués après avoir vérifié que la transmission est proportionnelle au pourcentage en aromatiques; donc :

$$\frac{\% T_{\lambda}}{\sum \% T_{\lambda}} = \% (CA) \quad \text{où } \lambda : \text{longueur d'onde d'absorption des aromatiques}$$

$$\lambda \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$$

Analyses effectuées pour le pétrole brut de

HASSI-MESSAOUD.

- Densité	0,808
- Congelation (°C)	- 47*
- Viscosité (Cst) à 20°C	3,72
- Pourcentage en soufre (S%)	0,04
- Teneur en eau (%V)	0,2
- Teneur en sédiments	0,15
- Tension de vapeur REID(c.bars)	1,31
- Résidu Conradson (%)	0,59
- Pouvoir calorifique (cal/g)	11672

* : Le point de congélation est pris à l'apparition de la première goutte liquide.

Remarque : D'après ces analyses préliminaires, on remarque que le pétrole de HASSI-MESSAOUD est léger. Son avantage réside de son faible résidu Conradson ainsi qu'une faible teneur en soufre. Son pouvoir calorifique est assez élevé et son faible point de congélation montre la présence d'une bonne proportion d'aromatiques et d'isoparaffines.

DISTILLATION D'HUILE BRUTE

POLYTECHNIQUE ALGER,

CALCUL DE RENDEMENT

ANTILLON : PETROLE BRUT DE HASSI-MESSAOUD
 DATE : 29.03.1986
 OPERATEUR : MOGHRANI HOURIA

CHARGE : 3192 GRAMMES

TEMPERATURE (°C)	VACUUM (TORR)	AET (°C)	AET (°C)	POIDS (GRAMM)	POIDS (%)
			GAS	598.0-	187.7
54.0	ATM	50/54		.0	.0
58.0	ATM	54/58		3.0	.9
62.0	ATM	58/62		7.0	2.2
66.0	ATM	62/66		15.0	4.7
70.0	ATM	66/70		10.0	3.1
74.0	ATM	70/74		11.0	3.5
78.0	ATM	74/78		29.0	9.1
82.0	ATM	78/82		6.0	1.9
86.0	ATM	82/86		41.0	12.8
90.0	ATM	86/90		18.0	5.6
94.0	ATM	90/94		7.0	2.2
98.0	ATM	94/98		7.0	2.2
102.0	ATM	98/102		37.0	11.6
106.0	ATM	102/106		37.0	11.6
110.0	ATM	106/110		.0	.0
114.0	ATM	110/114		.0	.0
118.0	ATM	114/118		.0	.0
122.0	ATM	118/122		.0	.0
126.0	ATM	122/126		.0	.0
130.0	ATM	126/130		.0	.0
134.0	ATM	130/134		.0	.0
138.0	ATM	134/138		.0	.0
142.0	ATM	138/142		.0	.0
146.0	ATM	142/146		108.0	33.8
150.0	ATM	146/150		4.0	1.3
154.0	ATM	150/154		18.0	5.6
158.0	ATM	154/158		68.0	21.3
162.0	ATM	158/162		32.0	10.0
166.0	ATM	162/166		11.0	3.5
170.0	ATM	166/170		36.0	11.3
174.0	ATM	170/174		10.0	3.1
178.0	ATM	174/178		33.0	10.3
182.0	ATM	178/182		82.0	25.7
186.0	ATM	182/186		78.0	
190.0	ATM	186/190		20.0	
194.0	ATM	190/194		37.0	11.6
198.0	ATM	194/198		33.0	10.3
202.0	ATM	198/202		91.0	28.5
206.0	ATM	202/206		324.0	101.5
210.0	ATM	206/210		33.0	10.3
		RESIDUS		1758.0	550.8
		HOLD UP		.0	.0
		PERTE		786.0	245.2

DISTILLATION D'HUILE BRUTE
POLYTECHNIQUE ALGER
CALCUL DE RENDEMENT

ECHANTILLON : PETROLE BRUT DE HASSI-MESSAOUD
DATE : 31.03.1986
OPERATEUR : MOGHRANI H

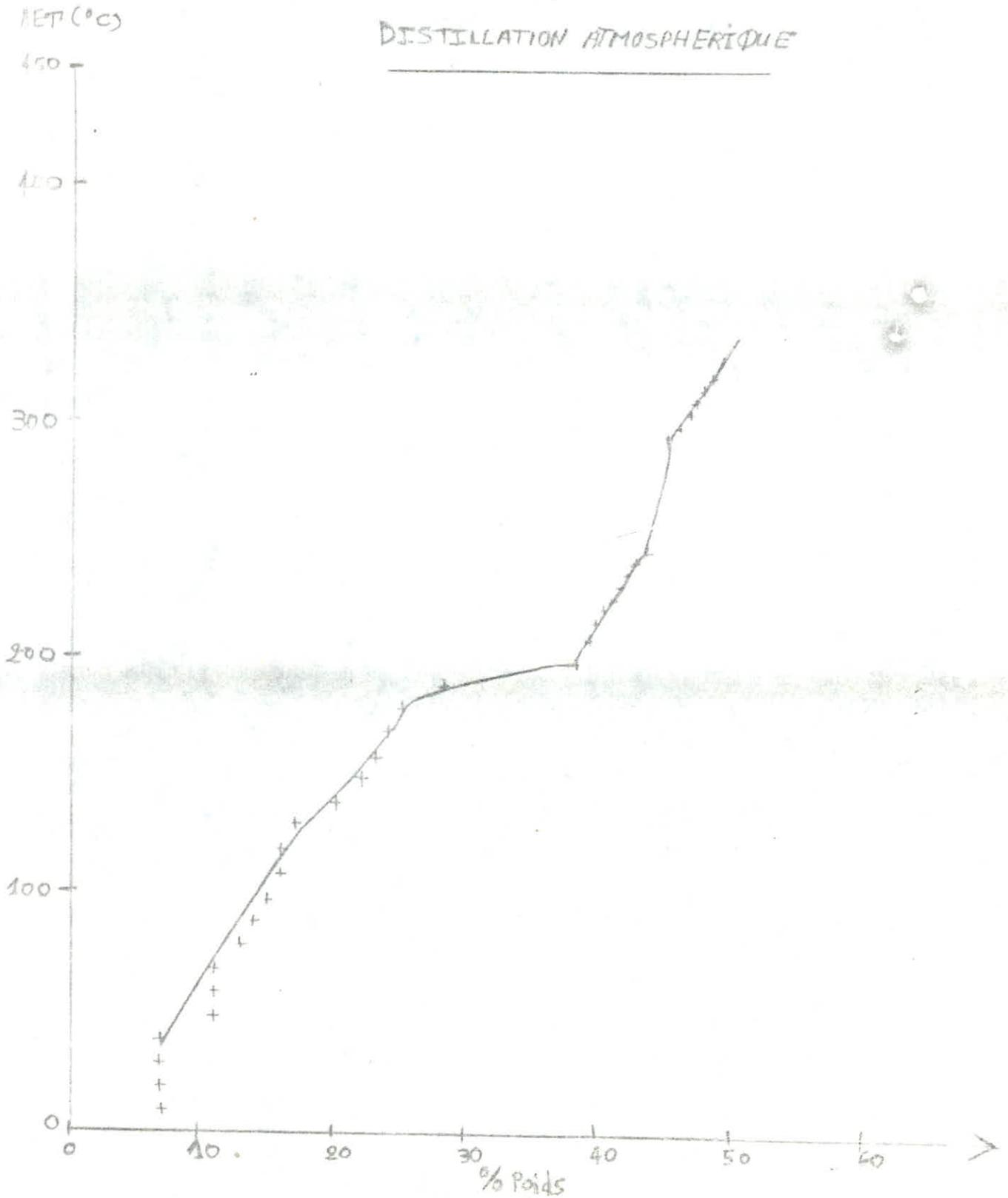
HEAD (°C)	AET (°C)	VACUUM (TORR)
217.0	324.0	40
233.3	336.0	40
235.3	347.0	40
245.7	358.0	40
255.7	369.0	40
265.9	381.0	40
275.0	392.0	40
285.7	403.0	40
295.7	414.0	40

CHARGE : 384 GRAMMES

ET (°C)	POIDS (GRAMM)	POIDS (%)
GA	.0	.0
30 / 324	.0	.0
324 / 336	72.0	73.2
336 / 347	25.0	25.4
347 / 358	29.0	29.5
358 / 369	169.0	171.8
369 / 381	29.0	29.5
381 / 392	22.0	22.4
392 / 403	24.0	24.4
403 / 414	51.0	51.8
RESIDUS	542.0	550.8
HOLD UP	.0	.00
PERTE	21.0	21.34

TBP-DIAGRAM

DISTILLATION ATMOSPHERIQUE



TBP-DIAGRAM

WEIGHT (%)

Distillation sous vide (40torrs)

AET (°C)

450

400

300

200

100

0

10

20

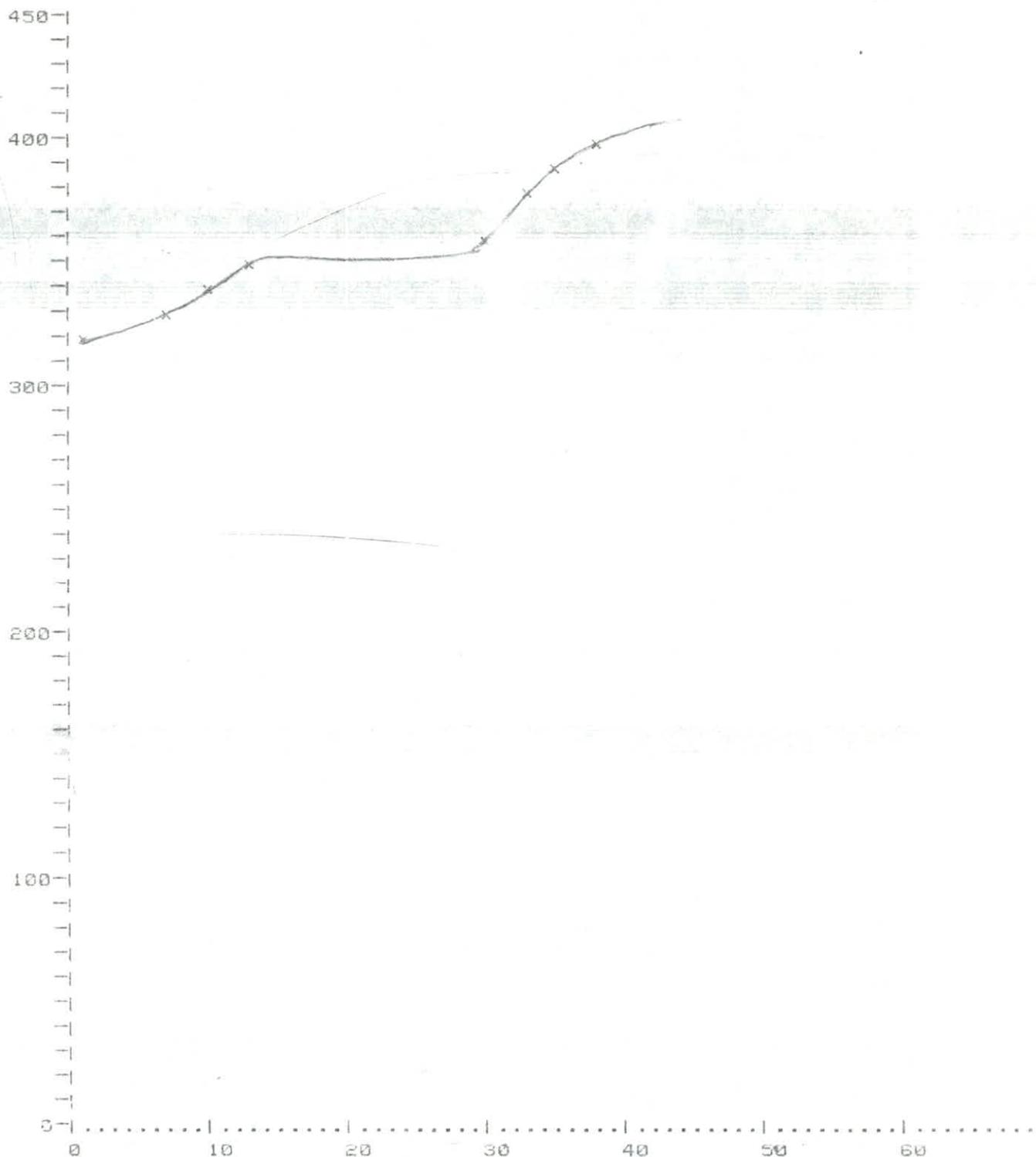
30

40

50

60

YIELDS (%)



- Distillation :

Nous avons effectué deux distillations successives pour notre pétrole brut l'une atmosphérique et la deuxième sous vides (40 torrs). L'appareil de distillation a bien fonctionné durant les deux opérations. Les courbes de variation de température en fonction du pourcentage en poids du distillat ont été donné par " partie II " de l'appareillage. Nous remarquons que nous avons beaucoup de pertes dans les deux cas, cela est dû à la présence d'une grande quantité de gaz qui s'échappe lors de la distillation atmosphérique et la lourdeur des dernières fractions sous vides a pour conséquence de laisser une quantité importante de distillat piégé dans le garnissage.

ANALYSE DES GAZ ISSUS DU PETROLE BRUT DE HASSI-MESSAOUD.

PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Les gaz issus du pétrole brut de HASSI-MESSAOUD ont été piégés à l'aide d'un bain d'azote liquide. Nous avons trouvé un volume total des gaz égal à 148ml, tout en sachant que ces gaz ont été éliminé d'une quantité égal à 1802g de pétrole brut. L'analyse s'est avérée délicate, nous avons opéré de la manière suivante :

-- Analyser les gaz dans des conditions optimums (température de colonne 60°C, injecteur 80°C, et détecteur 100°C ainsi que les débits de gaz vecteur, de l'hydrogènes et de l'azote) la colonne utilisée est une SE30 avec 3% de phase stationnaire.

-- Les vapeurs condensées dans le tubes ont été recueillies et analysées.

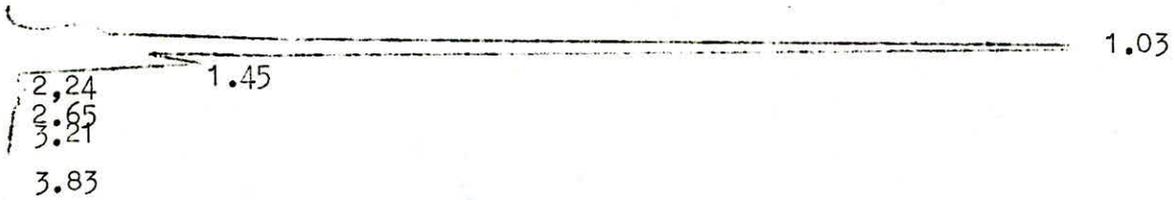
-- Des étalons liquides ont été injecté dans le but de dresser un étalonnage et d'identifier par la méthode Kovalts, les normales paraffines présent dans la fraction condensée.

-- Une plus riche courbes d'étalonnage a été dressé après avoir reproduit la fiabilité des résultats de la fraction condensée, et ainsi déterminer les hydrocarburs contenus dans les gaz.

Les résultats de cette analyse montre qu'il existe 82,83% de cyclobutane, 14,43% de methylcyclobutane et 1,53% du 2 Methyl pentane.

Connaissant les densités respectives des composés, on peut déterminer la densité moyenne d'où la détermination de la masse des gaz on a donc :

C.P.G : Spectres des gazs.



PEAK	AREA %	RT
1	82.852	1.03
2	14.429	1.45
3	1.585	2.24
4	0.874	2.65
5	0.2	3.21
6	0.083	3.83
Total	100.	

- la masse des gaz mg = 96,19
- la masse du brut mb = 1802g.
- % gaz = 5,33

Au fait on ne peut pas confirmer que le pétrole brut de HASI-MESSAOUD contient seulement 5,33% de gaz vu le faite au cours de la manipulation et l'approximation de la méthode de KOVALTS.

Résultats des analyses effectuées pour les fractions obtenues sous pression atmosphérique.

Fraction	Intervalle de température	% Masse	n_D^{20}	d_4^{20}	PA(°C)	M Huang	Kuop
	50/54	0	-	-	-	-	-
	54/58	0,9	1,381	0,671		82,8	12,5
	58/62	2,7	1,385	0,675		84,1	12,5
	62/66	11,3	1,387	0,677	60,5	85,7	12,5
	66/70	3,1	1,389	0,677	62	87,1	12,5
	70/74	3,5	1,396	0,679		86,6	12,6
	74/78	9,1	1,397	0,680		88,5	12,6
	78/82	1,9	1,397	0,690		91,9	12,5
	82/86	12,8	1,398	0,693	60	94,1	12,5
0	86/90	5,6	1,398	0,702	59	97,6	12,3
1	90/94	2,2	1,398	0,705		100,3	12,3
2	94/98	2,2	1,398	0,705		102,5	12,4
3	98/102	11,6	1,399	0,711	60,5	105,5	12,3
4	102/106	11,6	1,401	0,717	54,5	107,7	12,3
5	106/146	33,8	1,404	0,721	58	120,5	12,4
6	146/150	1,3	1,405	0,735		137,1	12,4
7	150/154	5,6	1,405	0,745		141,8	12,3
8	154/158	29,3	1,408	0,759		145,3	12,1
9	158/162	10,0	1,408	0,760	51,5	148,5	12,1
0	162/166	3,5	1,412	0,780		152,6	11,8
1	166/170	11,3	1,412	0,780		155,6	11,9
2	170/174	3,1	1,412	0,783	60	159,2	11,9
3	174/178	10,3	1,414	0,786	60	161,4	11,8
4	178/182	25,7	1,415	0,789	59,5	164,4	11,8
5	182/186	24,8	1,417	0,789	65	165,8	11,9
6	186/190	6,3	1,420	0,790	58	166,9	11,9
7	190/194	11,6	1,421	0,790	57,5	169,3	11,9
8	194/198	10,3	1,422	0,790		171,8	12,0

Fraction	Intervalle de température	o/oo Masse	20 n _D ²⁰	20 d ₄ ²⁰ ()	PA(° ()	IM P Huang	KUOP
29	198/202	28,5	1,425	0,790	60	172,8	12,0
30	202/206	105,5	1,425	0,790	58	175,9	12,0
31	206/210	10,3	1,434	0,792	59	172,6	12,0
32	210/214	2,1	1,441	0,792	63	170,6	12,0
33	214/218	4,7	1,442	0,793		173,2	12,0
34	218/222	17,1	1,443	0,794		175,7	12,0
35	222/226	20,4	1,443	0,795	59,5	178,9	12,1
36	226/230	2,5	1,445	0,796	62	180,8	12,1
37	230/234	12,2	1,446	0,797		182,7	12,1
38	234/238	13,1	1,448	0,798		183,8	12,2
39	238/242	23,5	1,451	0,799	63	186,7	12,2
40	242/246	18,8	1,453	0,802	75	188,5	12,2
41	246/250	78,32	1,462	0,809	70,5	210,5	12,2
42	284/288	2,2	1,467	0,818		214,6	12,3
43	288/292	20,1	1,469	0,825	64	218,2	12,2
44	292/296	24,4	1,471	0,830	70	221,2	12,1
45	296/300	1,6	1,474	0,833		222,8	12,1
46	300/304	2,8	1,474	0,835		226,3	12,1
47	304/308	7,2	1,474	0,835	80	230,0	12,1
48	308/312	5,9	1,475	0,837	82	232,9	12,2

Autres analyses effectuées pour les fractions atmosphériques.

Fraction	* γ dyn/cm 19°C	Point de Congelation	** V (CSt) 20°C	Pouvoir Calorifique Cal/g	Pc Atm	Tc (°C)	Cp (100° Kal/Kg°C
2				12548	31,5	222	0,634
3					32,0	228	0,634
4		-180, -72			31,0	232	0,634
5		-130, -8			30,5	238	0,634
6		-175, -4		14342	29,5	240	0,634
7	18,5	-175, -5			29,0	245	0,634
8					28,5	248	0,629
9	29,5	-170, -32	0,67		29,0	252	0,629
10		-160, -75		14642	29,5	258	0,608
11					29,0	262	0,608
12					28,4	264	0,608
13	19,3	-155, -45	0,75		28,0	272	0,567
14	19,1	-170, -5			28,0	275	0,602
15	19,2	-125, -6	0,78	15511			
16					24,0	314	0,603
17					24,0	326	0,599
18					24,2	338	0,587
19	20,3	-130, -11			24,2	340	0,566
20					25,2	348	0,564
21		-80, 0°			26,0	352	0,560
22	21,3	-122, -10		13365	25,0	358	0,560
23	21,7	-112, -10			24,5	360	0,560
24	23,2	-123, -20	0,93		24,5	362	0,560
25	23,7	-124, 0			24,2	368	0,560
26	22,1	-130, +2			24,0	370	0,566
27		-120, 0	1,06		23,0	375	0,566
28	22,4	132, +1			22,8	378	0,569

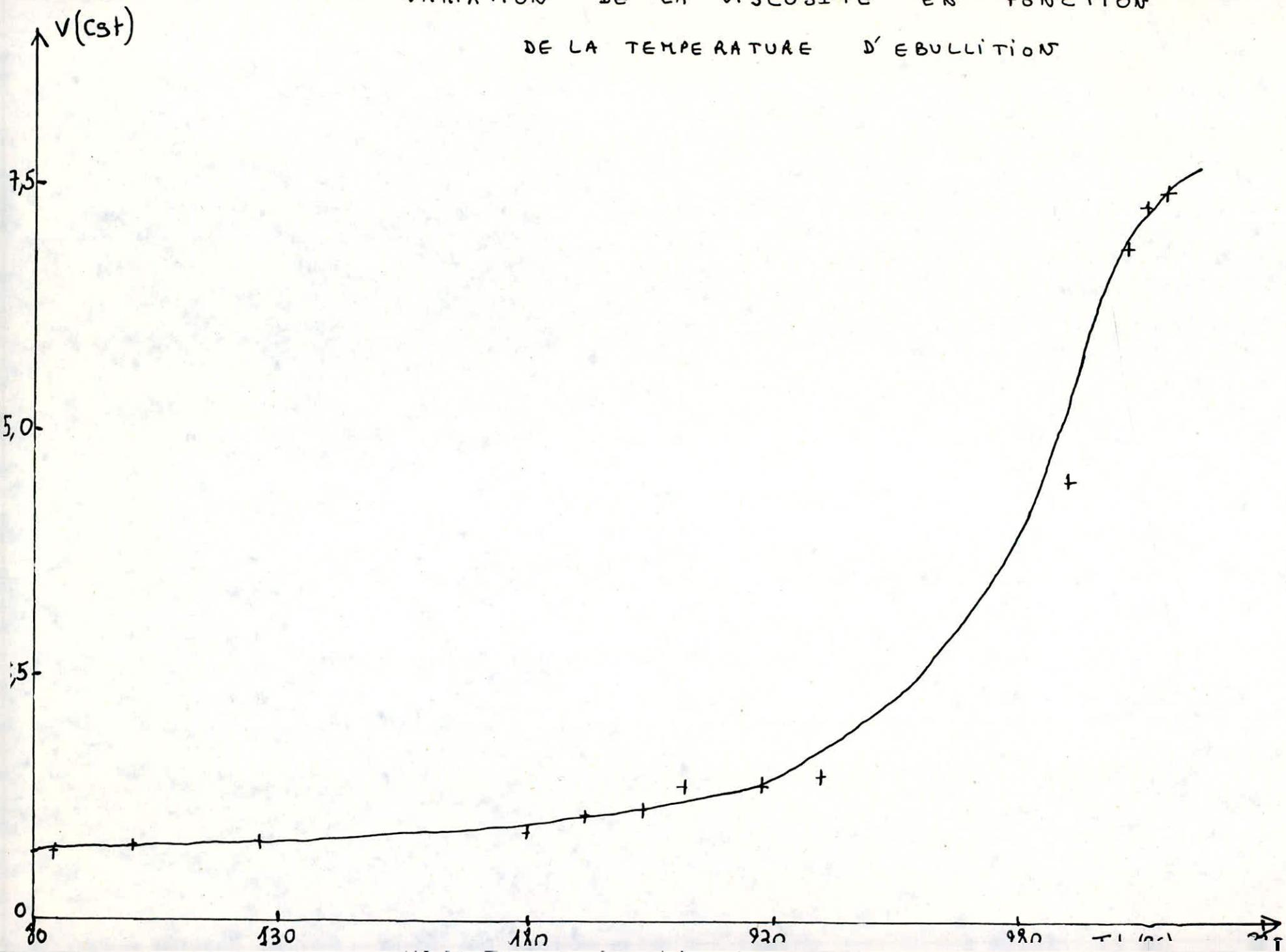
"Suite"

Fraction	γ dyne/cm 19°C	Point de Congelation Ti, Tf	V (cst) (20°C)	Pouvoir Calorifi- que Cal/g	PC Atm	TC Atm (°C)	Cp (100°C) Kal/Kg° C
29	22,4	-930, + 2			22,6	380	0,561
30	24,6	-112, + 3	1,13	12442	22,5	382	0,561
31	23,9	- 88, + 3			21,8	390	0,566
32	24,3	- 85, 0	1,37		21,5	392	0,566
33		- 65, - 8			20,8	396	0,566
34		- 92, - 8			20,5	400	0,566
35	27,1	-110,5		12918	20,2	402	0,566
36	27,4	-115	1,38		20,0	405	0,566
37		- 54			19,2	410	0,563
38		- 75			18,8	412	0,563
39		- 85	1,94		19,0	418	0,563
40	28,3	- 55			18,6	422	0,563
41	29,6	- 23		15197			
42		- 22			15,7	458	0,569
43	30,6	- 17	4,503		15,5	462	0,556
44	30,1	- 16	6,053		15,5	465	0,553
45		- 15			15,2	470	0,553
46		- 14	6,875		15	472	0,559
47	28,5	- 12	7,300		14,5	475	0,559
48	28,4	- 10	7,652	11708	14,6	480	0,551

* : γ dyn/cm : tension superficielle en dyne/cm.

** : V (CSt) : Viscosité en Conti-stokes.

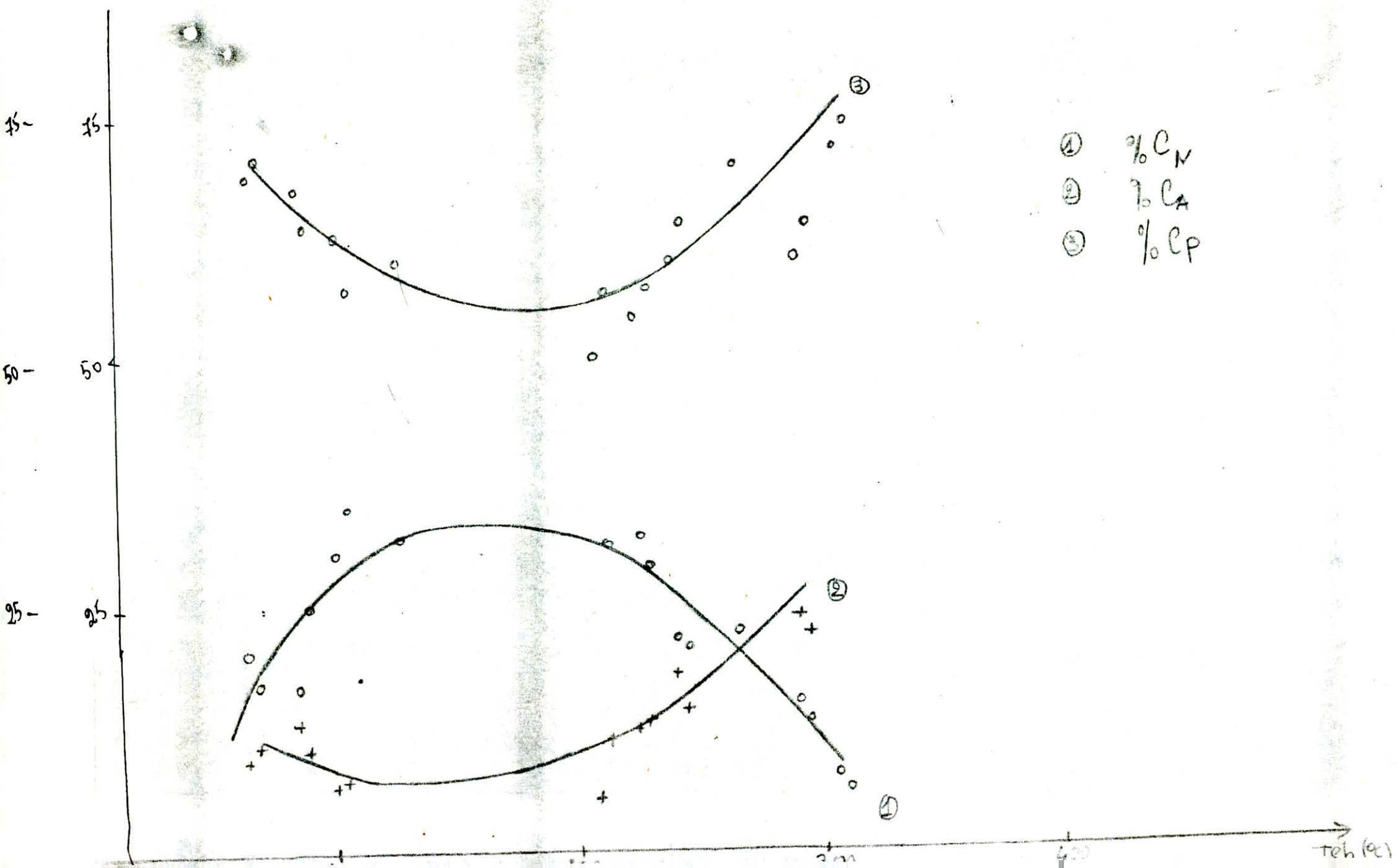
VARIATION DE LA VISCOSITE EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION



A

%CA, %CP, %CN

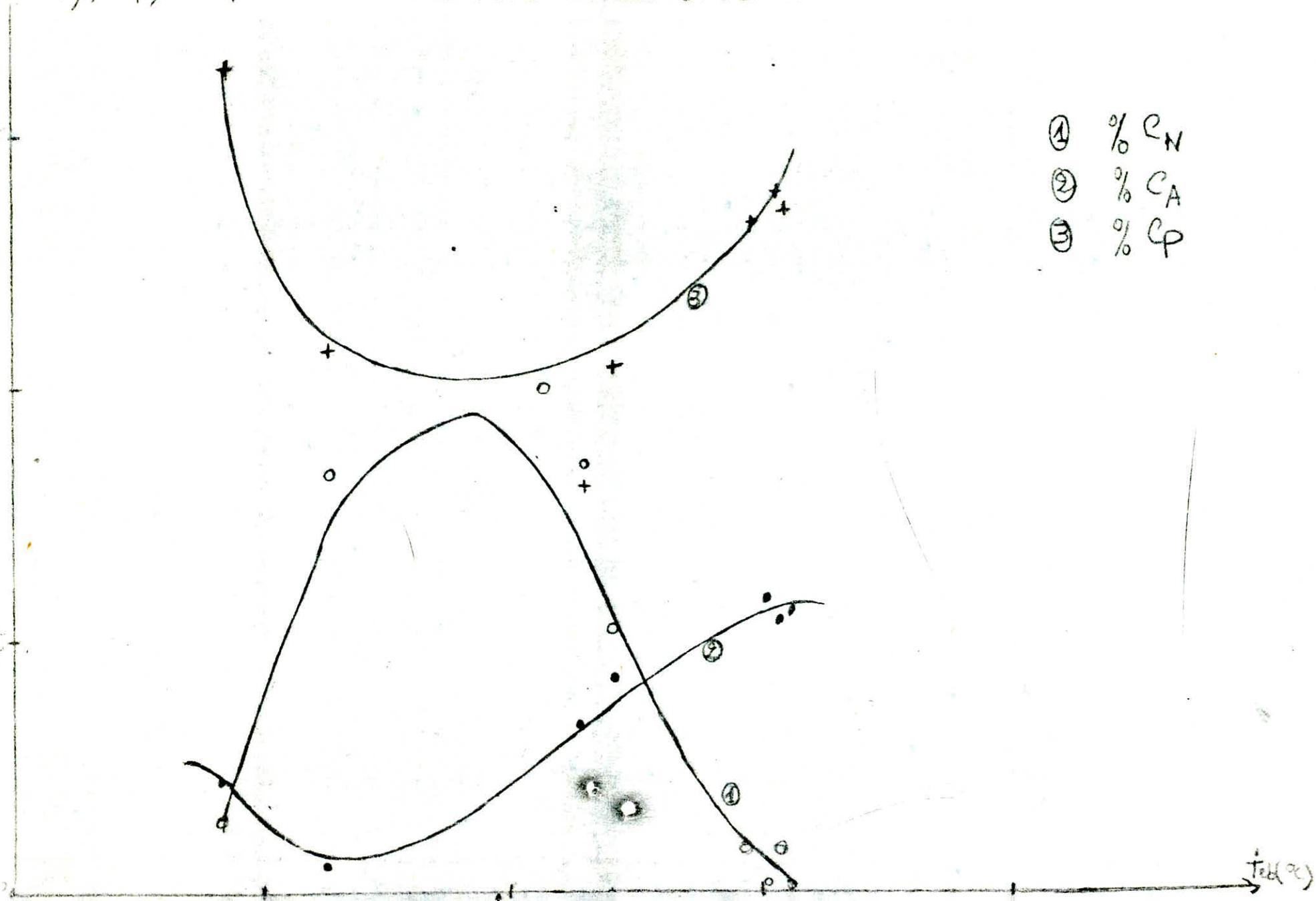
METHODE n-d-PA



- ① %CN
- ② %CA
- ③ %CP

% C_A , % C_N , % C_P

METHODE RIAZI-DAUBERT



- ① % C_N
- ② % C_A
- ③ % C_P

FRACTIONS OBTENUES SOUS VIDE " 40 TORRS ".

Fraction	Intervalle de température	o/oo massique	d_{4}^{18}	γ (dyne/cm)	V Gst 20°C	Point de congélation (°c)	Point éclair (°c)	PA (°c)	Pouvoir calorifique Cal/g	** M	KUOP
1	307/324	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	324/336	72,0	0,847	39,0	12,93	-2	85,6	86	11324	274	12,1
3	336/347	25,0	0,853	29,8	15,36	0	87,5	81		276	12,1
4	347/358	29,0	0,858	30,0	18,50	+2	90	82	11398	290	12,1
5	358/369	169,0	0,869	30,4	25,76	+5	96	86		296	12,0
6	369/381	29,0	0,870	-	28,53	+3	101	88		310	12,1
7	381/392	22,0	0,874	-	31,03	+10	106	94	20806	320	12,1
8	392/403	24,0	0,878	-	-	+14	107	96		335	12,1
9	403/414	51,0	0,885	-	-	+15	109	97	26768	340	12,1

* : Le point de congélation indique seulement la température initiale : l'apparition de la 1ere goutte liquide

** : La masse moléculaire a été déterminée graphiquement Ref "1: " .

Déterminations des pourcentages CA, Cp et CN pour les fractions atmosphériques

Fraction	Teb°C.	%CA			%CN			%Cp		
		ndPA	Riazi D	projet Ref 4"	ndPA	Daubert Riazi-D	Projet Ref: "4"	n.d.PA	Daubert Riazi D	Projet Ref. "4"
4	64	9,88	1	10,88	20,78	-	20,39	69,34	-	68,74
5	68	11,29	-	13,88	17,28	-	11,36	71,43	-	74,76
9	84	13,94	11,09	21,79	17,96	6,34	1,35	68,9	82,57	76,86
13	100	7,06	9,5	18,69	30,80	20,0	18,15	63,03	70,5	63,16
15	126	7,64	2,6	56,07	32,15	43,0	0,21	60,21	54,41	43,72
		ndPA	Riazi-D	nd,M	ndPA	RD	n.d.M	n.d.PA	R.D	n.d.M
24	180	-	105	-	-	39,0	-	-	50,5	-
30	204	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	212	11,024	29,45	3,74	31,47	50,4	86,55	57,51	20,15	9,71
36	228	13,57	16,36	6,51	29,07	43,0	76,47	57,36	40,64	17,02
39	240	18,04	21,14	13,88	21,77	25,9	60,37	60,19	52,96	25,75
43	290	24,1	-	24,39	15,01	-	42,86	60,89	-	32,75
44	294	22,03	27,7	21,13	13,12	4,7	48,6	64,85	67,6	30,27
47	306	19,65	27,27	21,58	7,98	4,50	46,97	72,37	68,30	31,45
48	310	19,08	29,12	29,86	5,20	0,67	45,99	74,72	70,21	45,99

- Détermination des pourcentages en Cp, CN et CA (fractions sous vide).

Le calcul de l'indice de réfraction dans ce cas s'imposait, car il n'est pas aisé de le déterminer expérimentalement. Nous utilisons l'équation de HUANG pour les masses supérieures ou égales à 200.

$$I = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{Teb}^{1,09} (\text{N/d})^{-0,3984}$$

et
$$\bar{n} = \frac{1 + 2 I}{1 - I}^{1/2}$$

Nous avons essayé la méthode n.d.PA qui ne nous a pas satisfait, aussi nous avons eu recours à la méthode n.d.M celle-ci nous a permis de calculer les pourcentages en paraffines, naphthènes et aromatiques.

Fraction	I	N	%CA	%CN	%CP
2 2	0,285	1,482	22,55	35,96	41,49
3	0,291	1,494	39,90	7,25	52,85
5	0,296	1,504	35,85	13,60	50,55
8	0,300	1,511	38,29	4,1	57,61

- Analyse du résidu (sous vide)

L'analyse du résidu nous permet d'établir une carte d'identité comme suit:

- Densité : 0,918
- % S : 0,57
- Pt éclair : 75°C
- Pt feu : 78°C
- Pt de congélation : 8,1°C

On remarque qu'on a un pourcentage en soufre élevé, par rapport au pétrole brut ainsi qu'un point de congélation élevé ce qui prouve la lourdeur.

- Résultats des analyses classiques effectuées pour les fractions :

1- Résultats expérimentaux :

Nous avons analysé pratiquement toutes les fractions par différentes normes (telles que la densité, l'indice de réfraction, la tension superficielle, le point d'aniline, le point de congélation, la viscosité et le pouvoir calorifique) nous remarquons que certaines propriétés n'ont pas d'allure définies comme la tension superficielle et le pouvoir calorifique. Cela est dû aux différences de pourcentages entre famille respectives dans les fractions. D'autres propriétés ont été déterminées par calcul en se basant sur les résultats expérimentaux telles que la masse moléculaire, le facteur de caractérisation Kuop, les propriétés critiques et thermiques, leur validité sera confirmée dans le chapitre V (par comparaison avec les autres résultats).

2. Calcul des pourcentages en familles respectives par différentes méthodes :

Nous avons tenté de déterminer les pourcentages en aromatiques, paraffines et naphthènes par les méthodes n.d.M, n.d.PA et RIAZI-DAUBERT et même par une méthode proposée par (ref.4). Nous avons remarqué une allure semblable pour les méthodes n.d.PA et RIAZI-DAUBERT. Par contre les fractions dont le poids moléculaire est supérieur à 200, la méthode n.d.M. a donné des résultats qui diffèrent plus ou moins de ceux obtenus par les méthodes précédentes. Pour les fractions légères, la méthode (ref.4) concorde avec les méthodes n.d.M et n.d.PA et les écarts augmentent plus on s'en éloigne.

-- Séparation du pétrole brut par cristallisation fractionnée :

Nous avons tenté une séparation du pétrole brut par la méthode de la cristallisation fractionnée qui néanmoins était délicate en raison de la complexité de la composition du pétrole brut. Nous avons réalisé une distillation A.S.T.M. pour les fractions obtenues dans le but d'étudier l'allure de la température d'ébullition en fonction du pourcentage en volume.

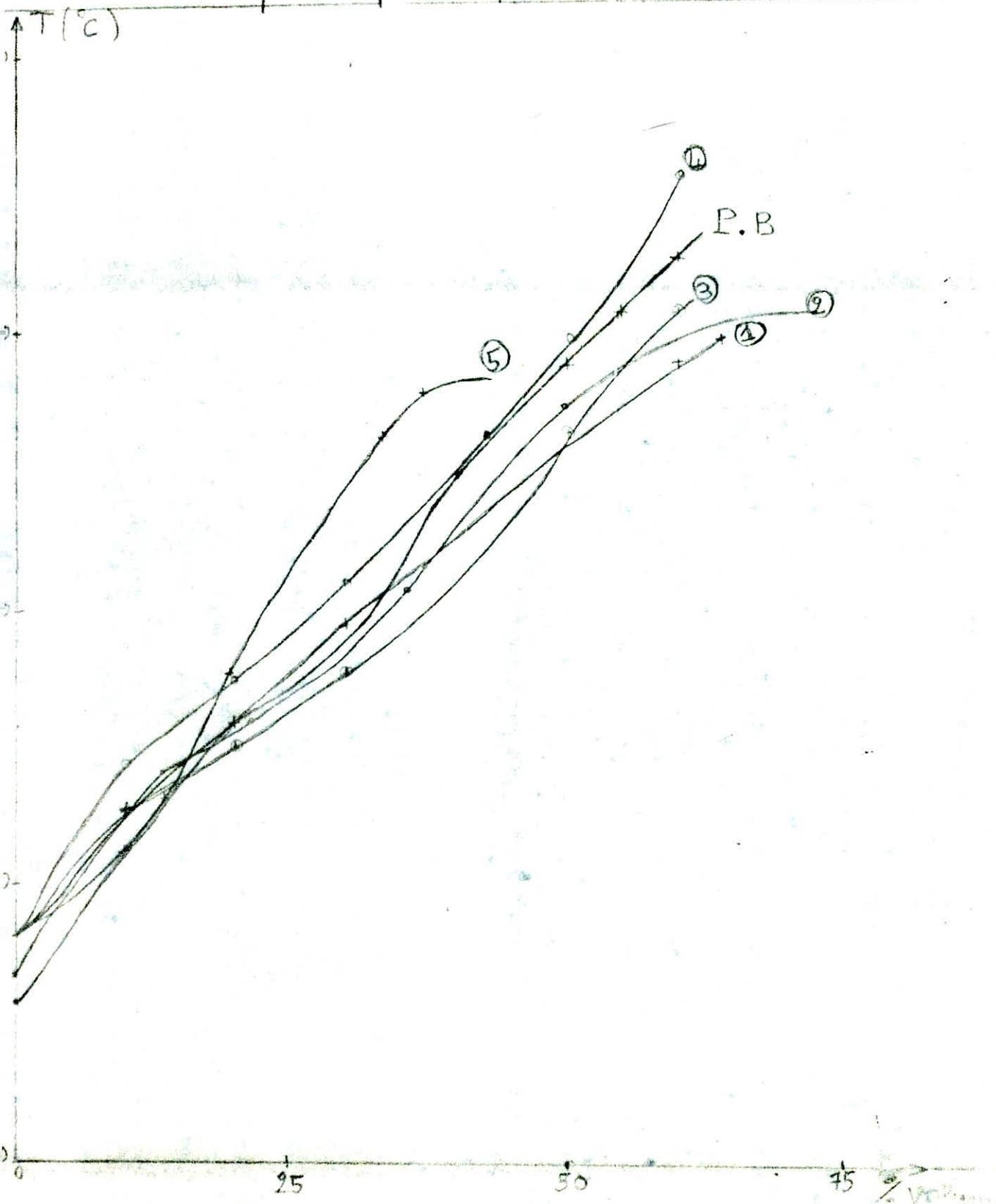
Nous remarquons un changement de densité pour chaque fraction ainsi qu'un changement d'allure pour sa courbe A.S.T.M.

-- Analyse par chromatographie en phase liquide :

Les fractions sous vide ont été analysées par C.P.L à l'INES de TIZICOUZOU mais l'identification des composés n'a pas été réalisé à cause du manque d'étalons (Aromatiques dont la température d'ébullition est supérieur à 300°C). L'avantage c'est que les conditions optimums de séparations ont été trouvées ainsi que le solvant adéquat.

DISTRIBUTION ASTM $[T = f(\%V)]$ du polymère pur et fractions
 issues de sa séparation par cristallisation fractionnée

	$P_g(\%)$	d_4^{20}
1	-29	0,794
2	-35	0,805
3	-38	0,811
4	-32	0,807
5	-41	0,818



Analyse par C.P.G. des fractions (13) et (30) :

Nous avons analysé les fractions (13) et (30), par C.P.G. ainsi que quelques sous fraction issues par cristallisation fractionnée.

-- Conditions opératoires :

L'appareil utilisé est a détecteur F.I.D.

La colonne : SE30; 3% phase stationnaire

débit gaz vecteur : 30ml/mm (N₂).

débit d'air : 330ml/mm.

fraction	(13)	(30)
température de la colonne	80	150
Température de l'injecteur	120	180
température du détecteur	150	200

Etalonnage :

fraction (13)				fraction, (30)	
paraffine		aromatique		composé	t _n _{mn}
composé	tr mn	composé	tr mn.		
nC ₅	1,23	Benzene	2,35	nC ₉	1,78
nC ₆	1,79	toluène	4,17	nC ₁₀	2,49
nC ₇	2,93	éthyl ben- zene	7,4	nC ₁₁	3,63
nC ₈	5,29	orthoxylene	9,06	nC ₁₂	5,48
nC ₁₀	19,81			nC ₁₄	13,23

C.P.G. Fraction (30)

r mm	% poids f mère	sf 1* -71°C	sf 2* -69°C	sf 3* -68°C	sf 4* -66°C	sf 5* -65°C	sf 6* -42°C	sf 7* 4°C	famille
0,87	4,448	0,001	0	0	0,003	0,132	0,004	0,035	nP
1,05	12,873	0,068	0,331	1,472	4,733	1,343	0,058	2,729	N
1,23	11,855	1,18	1,734	5,865	8,095	5,113	0,615	2,572	A
1,32	12,556	2,54	3,075	6,64	10,096	5,464	1,943	2,747	isP
1,43	0	1,146	1,391	2,634	3,244	4,055	1,240	0	N
1,59	10,368	8,003	8,61	11,54	11,724	10,855	6,496	2,661	A
1,75	7,991	8,869	9,125	10,459	9,747	9,211	8,552	3,528	nP
1,97	2,305	3,585	3,677	3,397	2,948	4,139	3,466	0	nP
2,05	0	0	0	0	0	2,506	0	0	isP
2,26	7,158	10,77	11,063	10,4	9,994	9,049	10,93	8,243	isP
2,46	6,531	12,347	12,443	10,641	8,901	9,448	12,91	10,556	nP
2,69	2,986	5,524	5,509	4,562	3,901	1,561	5,749	5,241	N
3,04	3,851	7,852	8,048	6,255	5,125	5,963	8,158	9,594	N
3,58	4,535	8,754	8,826	7,652	6,273	9,02	8,814	12,081	A
3,8	0	1,176	1,302	0	0	0	1,536	1,099	A
3,	1,065	2,255	2,197	1,744	1,384	1,396	2,31	3,238	A
4,52	2,898	6,379	6,306	4,735	3,909	4,875	0,768	9,594	A
5,38	2,104	4,993	4,997	3,650	2,579	4,239	5,134	7,996	A
5,74	1,056	2,368	2,26	1,650	1,244	1,591	2,528	3,55	isP
6,69	1,060	2,248	2,088	1,498	1,346	1,623	2,372	3,10	A
7,33	0,967	2,151	1,898	1,408	1,298	1,352	2,281	2,751	N
8,27	0,182	2,846	2,584	1,393	1,687	2,067	2,968	3,981	N
8,84	0,65	2,085	0,669	0,515	0,659	0,468	1,139	0,818	nP
9,81	0	0,383	0,114	0	0,212	0	0,425	0	A
10,41	0,482	1,562	0,349	0,320	0,526	0,337	1,09	0,242	
11,78	0,116	0,234	0,049	0,034	0,217	0	0,356	0	N
12,99	0,595	1,304	1,085	1,085	0,830	0,834	1,367	1,674	A
13,9	0,273	0,303	0,243	0,243	0,276	0,176	0,397	0,405	/
15,14	0	0	0,036	0,036	0	0,036	0	0	/
16,29	0,019	0,08	0,085	0,085	0,012	0,098	0,017	0,024	nP

f: famille fraction.

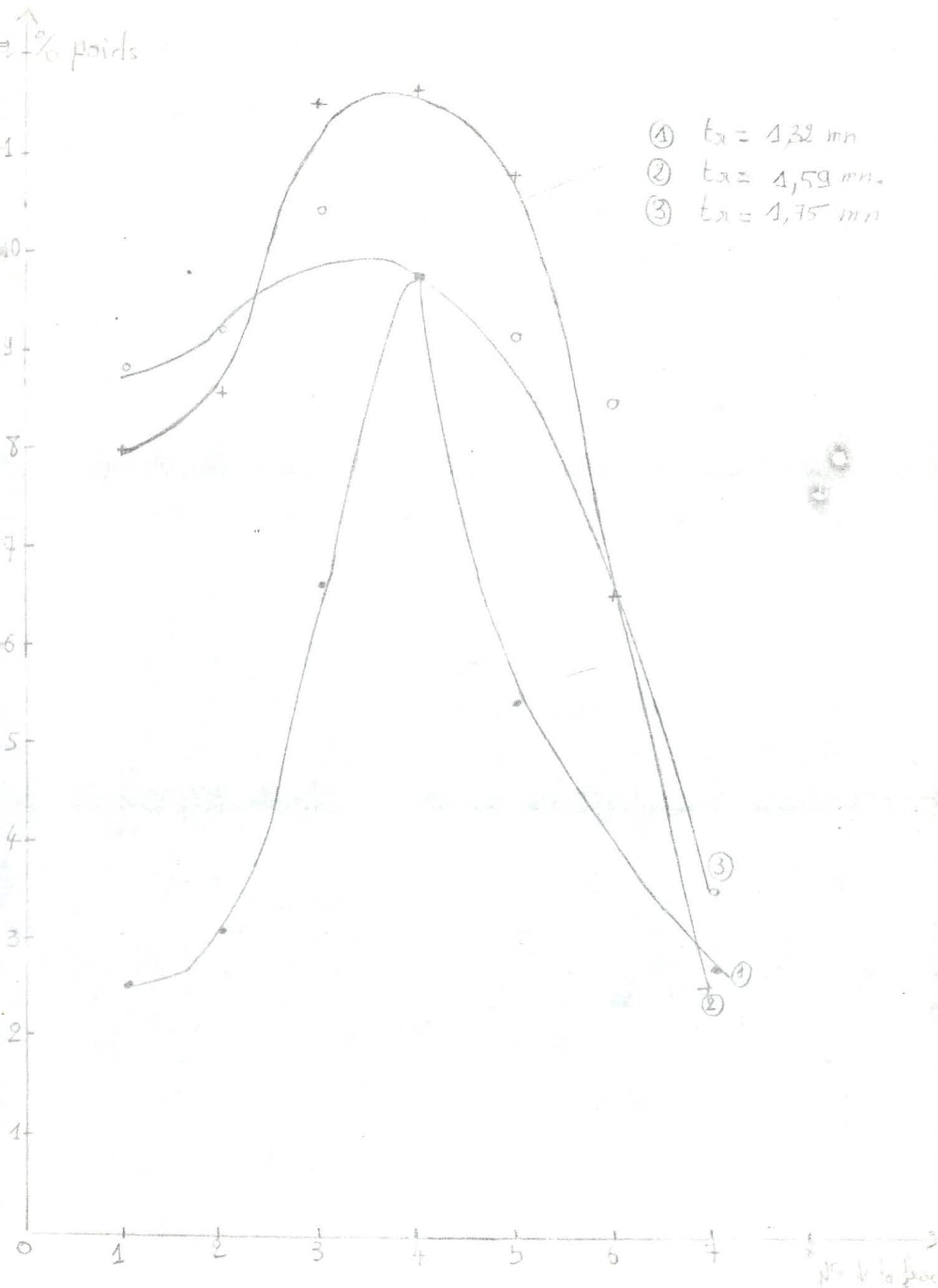
sf : sous fraction.

tr : temps de rétention

* : % poids.

Propriétés des composés de la fraction (30) (Re₂ 7)

tr mm	% Poids	Famille	Teb(°C)	d ₄ ²⁰	M
0,57	4,445	nP	125,675	0,70250	144
1,05	12,873	N	120,05	0,7502	126
1,23	11,835	A	139,118	0,86495	106
1,32	12,556	isP	141,564	0,75479	128
1,43	0	N	144,429		
1,59	10,368	A	150,898	0,88098	106
1,75	7,999	nP	158,5	0,79769	128
1,97	2,305	isP	/	0,7302	142
2,05	0	isP	/	/	/
2,16	7,258	isP	163,7	0,7637	142
2,46	6,539	nP	174,15	0,73003	142
2,69	2,986	N	178	0,790	132
3,04	3,851	N	180,5	0,80	140
3,58	4,535	A	185	0,86	134
3,81	0	A	/	/	/
3,98	1,065	A	192,3	0,8925	132
4,52	2,898	A	198,72	0,9019	132
5,38	2,104	A	208	0,977	116
5,74	1,056	isP	213	0,758	168
6,69	1,06	A	218	1,010	138
7,33	0,967	N	223	0,800	168
8,27	0,182	N	235	0,812	182
8,84	0,65	nP	236,5	0,757	184
9,81	0	A	/	/	/
11,78	0,116	N	254	0,817	196
12,99	0,595	A	261	0,859	190
16,29	0,09	nP	272,7	0,769	292
	=				
	99,24				



VARIATION DU "% poids" EN FONCTION DU "N° de la fraction"
 POUR UN PIC DONNÉ PAR SON TEMPS DE RETENTION " t_R "

- Calcul des propriétés moyennes pour la fraction 30 :

Nous avons utilisé la méthode de KOVACHITS pour identifier les composés présents dans la fraction (30). Connaissant les propriétés de chaque composé, nous avons tenté de déterminer les propriétés moyennes de cette fraction et nous avons comparé aux résultats expérimentaux.

Valeur calculé	valeur expérimentale
$d_4^{20} = 0,791$	$d_4^{20} = 0,790$
$T_{eb} = 170^{\circ}\text{C}$	$T_{eb} = 202^{\circ}\text{C}$
$M = 145$	$M = 175,9$

Nous remarquons que les résultats sont différents cela est dû au fait que l'étalonnage a été fait seulement avec cinq normales paraffines ce qui a conduit à une mauvaise identification.

C-26 - 1 Fraction (13)

Er mn	% Poids fraction m ₁₀₀	% Poids sp -80°C	% Poids sp -28°C	famille	Composé
1,29	0	0,073	1,51 9	isso P	2-Methyl pentane
1,56	6,137	0,267	0,005	isso P	Cis3 hexene
1,67	2,551	0	0	N	1 Cis 2 Dimethyl cyclobutane
1,77	10,569	1,945	1,111	nP	nC6
2,07	3,428	0,735	0,134	isoP	3.3. Dimethyl-1-pentane
2,47	8,764	3,879	0,477	iso P	3 ethyl 1 pentene
2,57	4,222	3,693	2,02	iso P	3.3.Dimethyl pentane
2,92	11,631	11,935	7,632	n P	nC7
3,45	5,859	6,671	4,705	iso P	trans 2 heptene
379	0,665	0,808	0,99	N	Ethyl cyclo pentane
3,94	0,297	0,369	0,396	N	3 Hyptyne
4,29	6,102	14,196	8,702	iso P	1 trans 2 cis 3 trimethyl cyclo pentane
4,49	1,739	0	0	N	3.3 dimethyl hexane
4,77	1,646	2,773	2,77	isoP	nC8
5,28	6,56	11,729	13,183	nP	trans2 cis 3 trans tetra methyl cyclo-pentane
6,69	4,026	7,889	9,45	N	3.3. diméthyl heptane
7,93	5,057	9,827	12,029	iso P	m Xylene
8,39	1,808	3,557	4,537	A	Styrene
9,36	1,78	3,824	3,127	A	nC9
10,07	5,061	9,856	12,571	nP	1 methyl-trems2 ethyl cycle hexane
10,69	0,188	0,816	1,058	N	2.2.4. tetra methyl 3ethyl pentane
11,53	0,289	1,275	1,585	iso P	2.3.5. trimethyl heptane
12,56	0,943	2,749	3,504	iso P	2.3.3.4. tétra methyl héxane
13,45	0,177	0,872	1,099	iso P	2.3.3.4. tétra methyl héxane
14,22	0,062	0,779	0,977	A	Cis 1 propheyl benzene
15,22	0	1,519	1,813	A	Sec buthyl benzene

Propriétés des composés de la fraction (13) (Ref 7)

tr mm	point de congelation (°C)	M	d_4^{20}	Teb (°C)
1,29	-153,681	86	0,653313	60,261
1,56	-137,829	84	0,67988	66,44
1,67	-138,920	84	0,7367	68
1,77	-95,32	86	0,65935	68,732
2,07	-13,389	98	0,6974	77,47
2,47	-12,484	98	0,6960	84,11
2,57	-134,45	100	0,65325	86,06
2,92	-90,58	100	0,68474	98,50
3,45	-109,46	98	0,7012	97,95
3,79	-126,596	98	0,76937	100,93
3,94	-138,458	98	0,76645	103,93
4,21	-130,15	96	0,70998	107,16
4,49	-112,694	112	0,7535	110,41
4,77	-126,1	114	0,70998	111,97
5,28	-56,76	114	0,7025	125,675
6,69	-	116	0,7562	127,24
7,93	-	126	0,7256	137,02
8,39	-47,844	106	0,86415	139,118
9,36	-30,61	104	0,90597	145,16
10,07	-53,48	128	0,79761	150,81
10,69	-	114	0,7940	151,72
11,53	-	110	0,7571	155,3
12,56	-	140	0,7679	160,7
13,45	-	128	0,7694	164,62

RESULTATS DE L'ANALYSE PAR INFRA ROUGE

PEAK THRESHOLD		
CM-1		%T
3425.0	55	55
3174.0	59	56
2992.0	48	74
2917.0	8	89
2731.0	46	82
2669.0	54	99
2419.0	73	39
1954.0	76	81
1722.0	18	32
1699.0	68	53
1463.0	8	35
1379.0	9	31
1307.0	53	95
1218.0	15	47
1171.0	56	89
1146.0	57	95
1099.0	59	24
1038.0	55	93
966.0	57	71
935.0	56	72
896.0	65	82
795.0	64	86
769.0	46	16
741.0	42	82
728.0	26	12
695.0	49	84
676.0	14	71
624.0	8	21
199.0	9	87

Fraction 43⁹
Sans fraction P_g = -50°C

PEAK THRESHOLD		
CM-1		%T
3425.0	51	88
2919.0	8	84
2732.0	46	89
2669.0	55	87
2414.0	73	88
1722.0	8	72
1699.0	52	76
1454.0	8	26
1378.0	9	22
1218.0	18	86
1171.0	53	82
1099.0	52	88
1032.0	59	51
967.0	56	28
892.0	56	13
836.0	63	71
806.0	54	12
795.0	56	89
769.0	34	46
742.0	31	76
728.0	35	88
698.0	47	81
284.0	7	14

Fraction 43
Sans fraction P_g = -60°C

PEAK THRESHOLD		
CM-1		%T
3426.0	53	17
2932.0	8	82
2731.0	46	93
2669.0	55	43
2412.0	73	75
1723.0	9	86
1699.0	51	46
1463.0	8	48
1379.0	9	27
1219.0	18	16
1171.0	52	84
1091.0	49	19
1032.0	58	79
967.0	55	89
892.0	54	52
836.0	62	31
806.0	52	74
795.0	55	52
769.0	34	38
742.0	31	83
728.0	35	81
698.0	46	15
529.0	12	43
332.0	8	27

Fraction 43⁹
Sans fraction P_g = -49°C

PEAK THRESHOLD		
CM-1		%T
3423.0	49	71
2937.0	8	87
2732.0	47	88
2671.0	54	86
2425.0	71	83
2139.0	78	83
1713.0	8	14
1689.0	49	79
1463.0	8	16
1368.0	8	12
1219.0	8	41
1171.0	49	88
1091.0	37	44
966.0	54	51
897.0	47	78
837.0	62	46
807.0	55	37
795.0	56	82
769.0	36	38
742.0	34	87
729.0	36	27
698.0	47	85
538.0	9	71
331.0	8	83
184.0	8	28

- Résultats donnés par la spectroscopie infrarouge :

$$\frac{\%T}{\sum \%T} \quad (1) ; \quad \frac{100-\%T}{\sum (100-\%T)} \quad (2)$$

Les fractions (1) et (2) citées précédemment ont été utilisées pour estimer les pourcentages en familles respectives :

(cm ⁻¹)	fraction mère % poids	Ss fraction -80°C % poids	Ss fraction -60°C % poids	Ss fraction -41°C %poids	formule
1608/1609	4,81	5,60	5,50	5,36	(1)
1608/1609	2,40	3,48	3,32	3,19	(2)

1600cm⁻¹ : Domaine des aromatiques.

Nous remarquons que la formule (1) donne des résultats assez proche de ceux donnés par C.P.G. (4,08 pour la fraction mère). De même les pourcentages en aromatiques diminuent dans les deux cas quand le point de congélation croît.

Séparation par congélation et analyse par C.P.G. et par spectroscopie

infrarouge :

Nous avons choisi les fractions (13) et (30) qui recouvrent en principe le domaine de la distillation des fractions légères (de telle façon à appliquer par la suite les corrélations proposés dans ref(4)).

. Fraction(30) :

Vu le nombre important des sous fractions issues de la fraction(30) qui ont été analysées, on a tracé des courbes donnant le (%poids) en fonction du numéro de la fraction par ordre croissant du point de congélation). On remarque pour les pics importants des courbes à maximums, cela s'explique par une augmentation de la quantité du composé quand on s'approche de son point de congélation et une diminution lorsqu'on s'en éloigne. Pour les pics dont la proportion est faible, il n'en est pas de même, en effet, plus les recettes en sous fraction sont moindres, plus la séparation est délicate, dans ce cas le pourcentage en poids dépend de la quantité présente dans chaque sous fraction. Si nous supposons que la goutte est répartie uniformément dans toutes les sous fractions, alors le pourcentage en poids est donné comme étant le rapport de la masse de la goutte à la masse totale de la fraction, aussi quand on recueille une petite quantité, le % poids est grand (exemple : pour la sous fraction "7", le pourcentage en poids est égale à 5,989 pour le composé dont le temps de rétention est de 8,27 minutes).

. Fraction 13 :

Les sous fractions n'ont pas été toutes analysées, nous nous sommes limité aux cas extrêmes (-80°C, -28°C). Nous constatons que les valeurs obtenues par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie infrarouge sont en bon accord.

C. CALCULS

Propriétés déterminées à l'aide des corrélations (ref 4)

Type	M. moyenne	Teb(°C)	% poids	d_4^{20}	n_D^{20}	Pc atm	Tc(°C)	Hc Cal/g	H _v Cal/g	cp Cal/gC/mole	$\gamma_{25^\circ K}$ dyne/cm
nP	102,51	102,29	36,97	0,6803	1,386	26,69	208,19	1178,055	75,34	40,2322	19,72
ISP	100,91	96,079	47,58	0,6749	1,383	26,79	260,16	1173,2	73,10	40,9322	19,72
N	104,77	106,079	10,57	0,7804	1,428	35,38	315,64	1139,037	78,9	33,07	24,98
A	105,126	142,6	4,08	0,8990	1,4919	36,34	343,37	1114,7	59,7	39,612	39,08
Propriété moyenne	101,19	100,57	100	0,697	1,393	28,07	248,7	1168,23	75,24	35,76	29,1

Propriétés déterminées à l'aide des indices de KOVALES

Type	M. moyenne	Teb(°C)	% poids	d_4^{20}	Pc atm	Tc °C	n_D^{20}	C_p cal/d ^o C/mole	γ dyne/cm	H _v Cal/g
nP	102,51	102,29	36,97	0,6897	/	270	1,386	66,5	/	
ISP	100,91	96,079	47,58	0,7019	/	268	1,389	62,16	/	
N	104,77	106,079	10,57	0,7599	/	274	1,403	58,34	/	
A	105,126	142,6	4,08	0,8855	/	390	1,503	54,33	/	
Pr Moyenne	101,19	100,57	100	0,7091	27,8	267,5	1,381	62,7	20,65	78,28

V.1. Comparaison entre les différentes correlations.

Propriété	valeur experimen- tal	valeur calculé (réf (4))	valeurs calculée (KOVALTS)	ecart exp/ calcul (1) % *	ecart exp/ calcul (2) % **	ecart calcul (1) calcul (2) %
M	105,5	-	101,2	-	4,10	-
Teb (°C)	100	-	100,6	-	0,60	-
d_4^{20}	0,711	0,697	0,709	1,97	0,30	1,7
n_D^{20}	1,399	1,393	1,381	0,43	0,90	0,9
Pc	28,0	28,01	27,8	0,36	0,70	1,1
Tc	272	248,7	267,5	8,80	1,70	7,1
DHv***	75,91	75,24	78,28	0,04	3,92	3,88
CP	64,14	35,76	-	-	-	-
γ	19,3	21,1	20,65	8,43	6,54	2,13

* calcul 1; par correlation rf "4"

** calcul 2; par la méthode des propriétés moyenne déduites après l'identification par la méthode de KOVALTS.

***; valeur expérimental et (KOVALTS): correlation de Ridel.

153

- Comparaison des résultats donnés par C.P.G. expériences et correlations :

Pour certaines propriétés telles que, la température d'ébullition, la densité l'indice de réfraction, la pression critique et la chaleur latente de vaporisation, les écarts entre les différentes méthodes sont insignifiants(4%). Par contre pour les autre propriétés tellesque la chaleur spécifique et la température critique, les écarts sont important surtout pour les résultats KOVALTS/Calcul et expérience/Calcul cela est du au fait que les déterminations " KOVALTS " et " expérience " sont basées sur des équations empiriques ou méthodes graphiques qui sont très approximatives.

CONCLUSION :

Notre travail nous a permis tout d'abord de maîtriser l'appareil de distillation T-B-P, aussi un protocole opératoire permettant des manipulations a été mis au point. Successivement par distillation, une soixantaine de fractions ont été obtenues et analysées par différentes méthodes classiques (densité, indice de réfraction, point d'aniline, viscosité). D'autres propriétés intéressantes ont été obtenues telles que les pouvoirs calorifiques et les tensions superficielles. L'application des méthodes empiriques n.d.M, n.d;PA et RIAZI-DAUBERT a relevé une proportion importante en paraffines. De plus la distillation à pression atmosphérique (70% environ de distillat), et le résidu sous vide (40 torrs) qui est de l'ordre de 17% confirment la légèreté du pétrole brut. Une méthode nouvelle a été mise en oeuvre : la cristallisation fractionnée, une fraction peut être séparée en plusieurs sous fractions et en partant d'un point de congélation expérimentale, on peut sélectionner un ou plusieurs composés dans la fraction par leurs pourcentages en poids. La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée, cette méthode nous a permis d'analyser les fractions mères (13) et (30) et celles issues de la cristallisation fractionnée. La méthode des indices de Kovats nous a permis de repérer les hydrocarbures, plusieurs étalons de référence ont été injectés. La spectroscopie infrarouge a été utilisée et a permis de confirmer qualitativement et globalement l'abondance des familles respectives. Les fractions obtenues sous vides ont été analysées par la chromatographie en phase liquide mais l'identification n'a pas été réalisée par manque d'étalons. Une troisième partie a été consacrée aux vérifications de corrélations calculées dans un précédent travail pour les fractions pétrolières obtenues et ces valeurs ont aussi été comparées à celles obtenues par chromatographie en phase gazeuse, l'accord est satisfaisant pour la majorité des propriétés.

ANNEXE

- Les méthodes chromatographiques :

La chromatographie est une méthode physico-chimique d'analyse, efficace pour la séparation des corps ayant des points d'ébullition voisins, nous considérons dans un premier temps, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des fractions distillant entre 50 et 250°C, puis l'analyse par chromatographie en phase liquide des fractions distillant au delà de 250°C.

1. Chromatographie en phase gazeuse:

En général, on peut présenter une colonne chromatographique en phase gazeuse par un simple tube rempli d'un produit appelé " phase fixe" et parcouru par un gaz dit " porteur" ou vecteur présentant la phase mobile.

Si on introduit en tête de la colonne un soluté quelconque en phase vapeur, il sera poussé par le gaz, aussi le soluté parcourt cette colonne avec une certaine vitesse dépendant de plusieurs paramètres (telle que : la vitesse du gaz vecteur, les propriétés propres du soluté vis à vis de la phase fixe, la température, la pression de travail etc...).

Après un certain temps appelé " temps de rétention " le soluté sort de la colonne suivant un régime de concentration idéalement gaussien.

Le détecteur :

Le détecteur est un élément essentiel dans l'appareillage de chromatographie. Plusieurs types de détections sont utilisés, parmi eux, les détecteurs par mesure de conductibilité thermique " catharimètre" et le détecteur par ionisation de flamme "FID", ce dernier est 100 fois plus sensible que le premier. Le principe du détecteur FID est le suivant : En plus du gaz vecteur, l'appareil est même de deux autres bouteilles, l'une contenant de l'hydrogène, la deuxième de l'air, avant introduction du composé à analyser, il y a seulement de l'hydrogène qui brûle dans l'air pour donner un certain chromatogramme d'ions, mais dès qu'on introduit le composé (un hydrocarbure par exemple).

le courant d'ions produit serait plus important d'où la détection qui se traduit par une courbe d'élution.

2-- La chromatographie en phase liquide :

La chromatographie en phase liquide est employée pour la séparation de composés dont le point d'ébullition est élevé, dans ce cas, la phase mobile est un liquide et la phase fixe peut être : soit un liquide, on a affaire dans ce cas à une chromatographie de partage en phase liquide, soit alors un solide et là on aura la chromatographie d'adsorption en phase liquide.

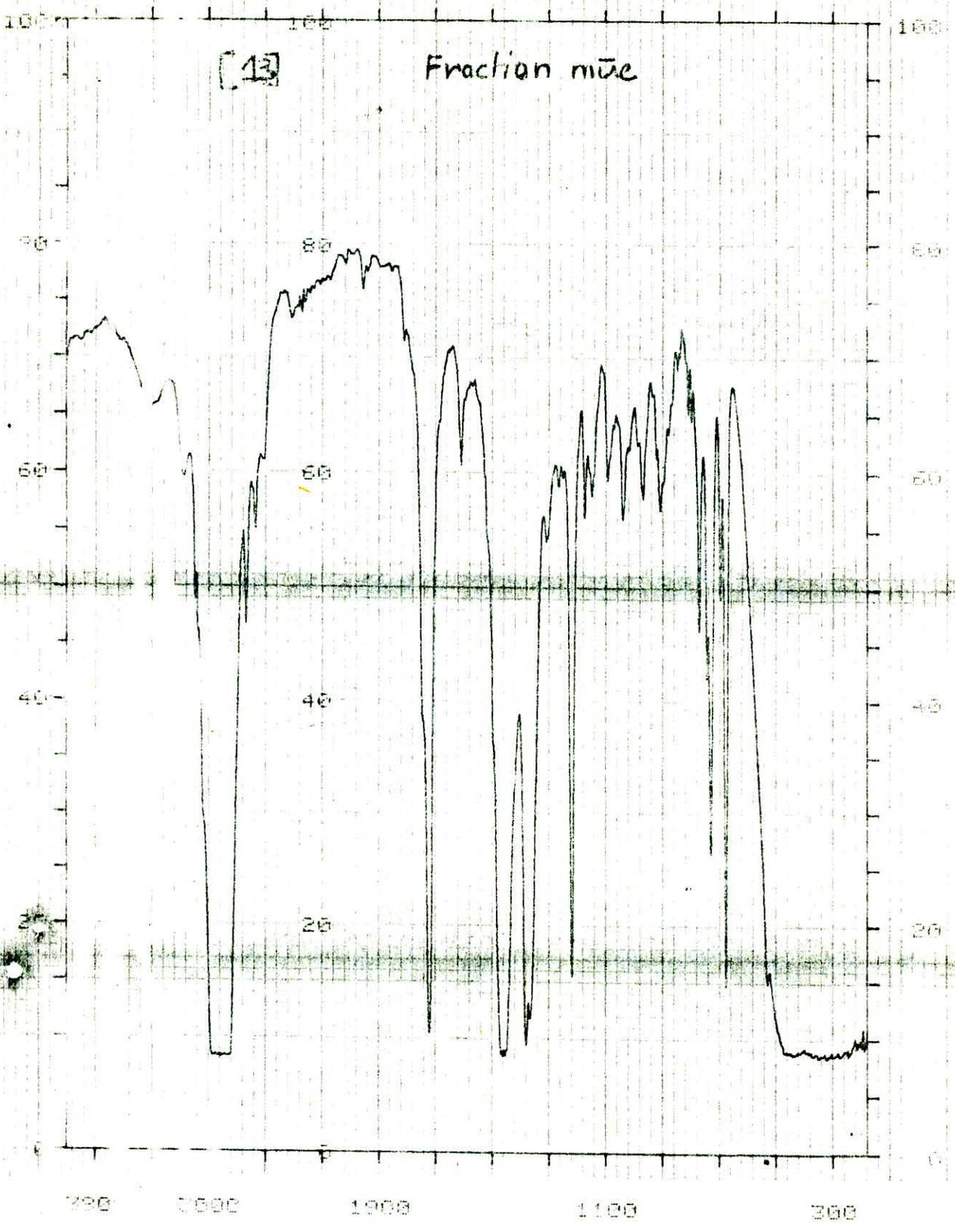
- Les méthodes spectroscopiques :

Une molécule qui absorbe de l'énergie fournie par une radiation électromagnétique peut subir plusieurs types d'excitations. Cette excitation peut être électronique, rotationnelle et peut aussi conduire à une déformation de liaisons. Puisque chacun de ces modes d'excitation nécessite une quantité bien définie d'énergie, les absorptions correspondantes apparaîtront dans des régions différentes du spectre électromagnétique. Les spectres infrarouge sont particulièrement utiles, leur bande d'absorption est comprise entre 0,8 et 300 μ m, ils aident à déterminer les types de liaisons des composés à analyser.

Infrarouge

[13]

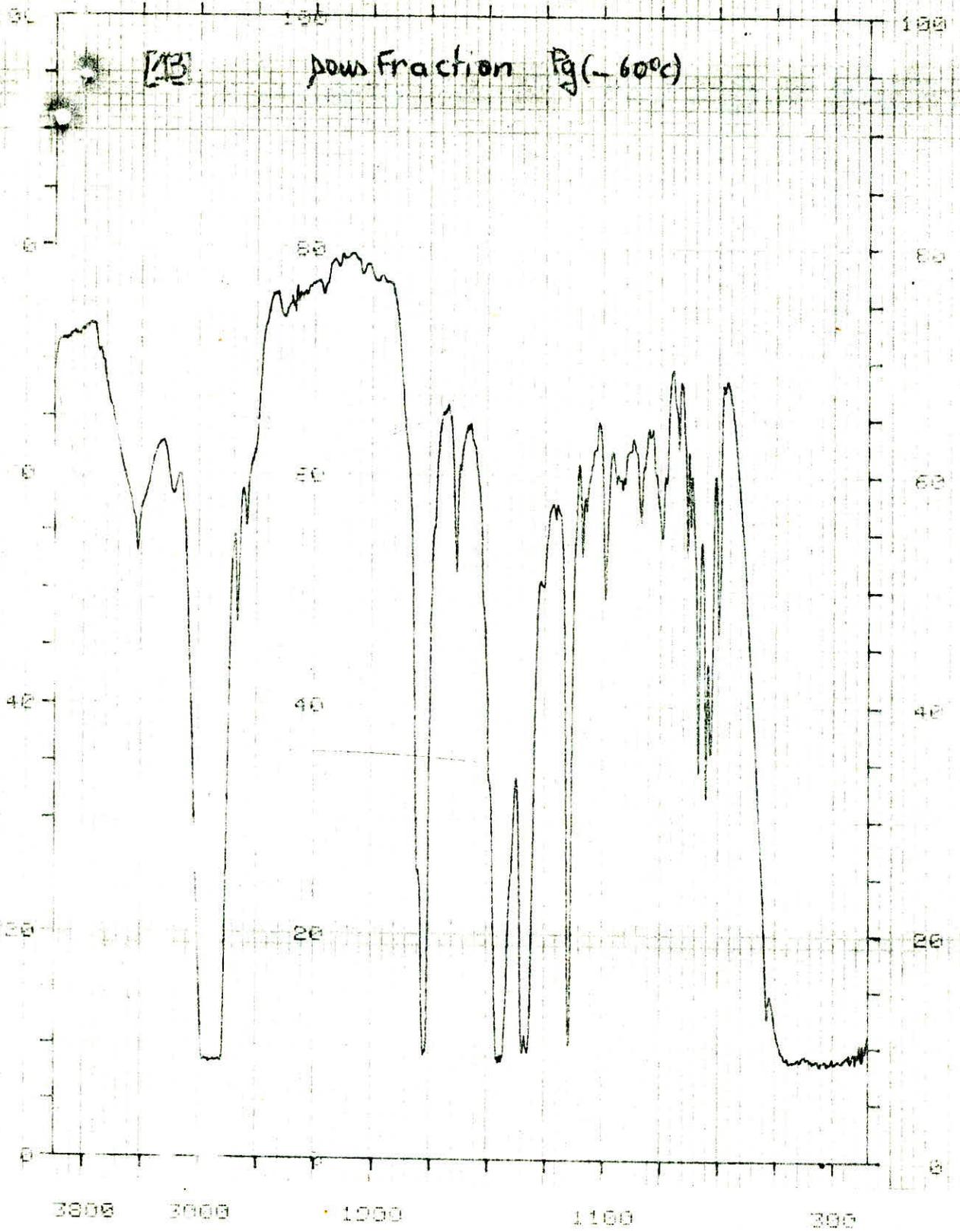
Fraction m_{ue}



Infrared

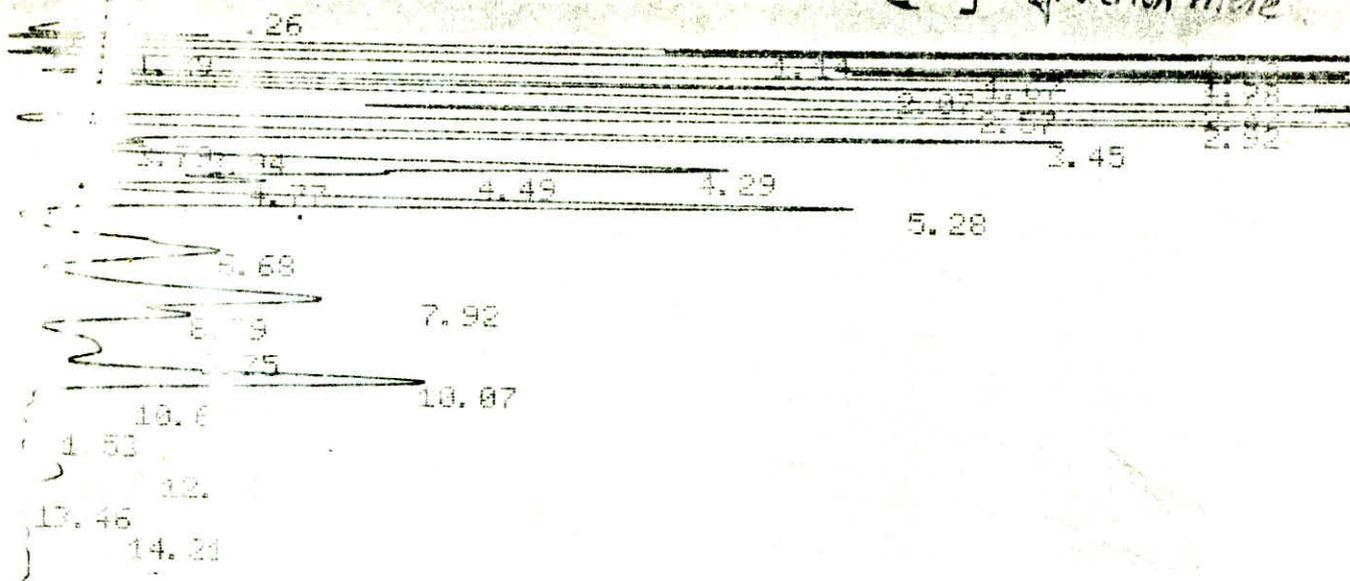
[13]

pow Fraction P_g(-60°C)



CHANNEL A INJECT 24.05.19 17:10:50

Fraction [13] - fraction mēre

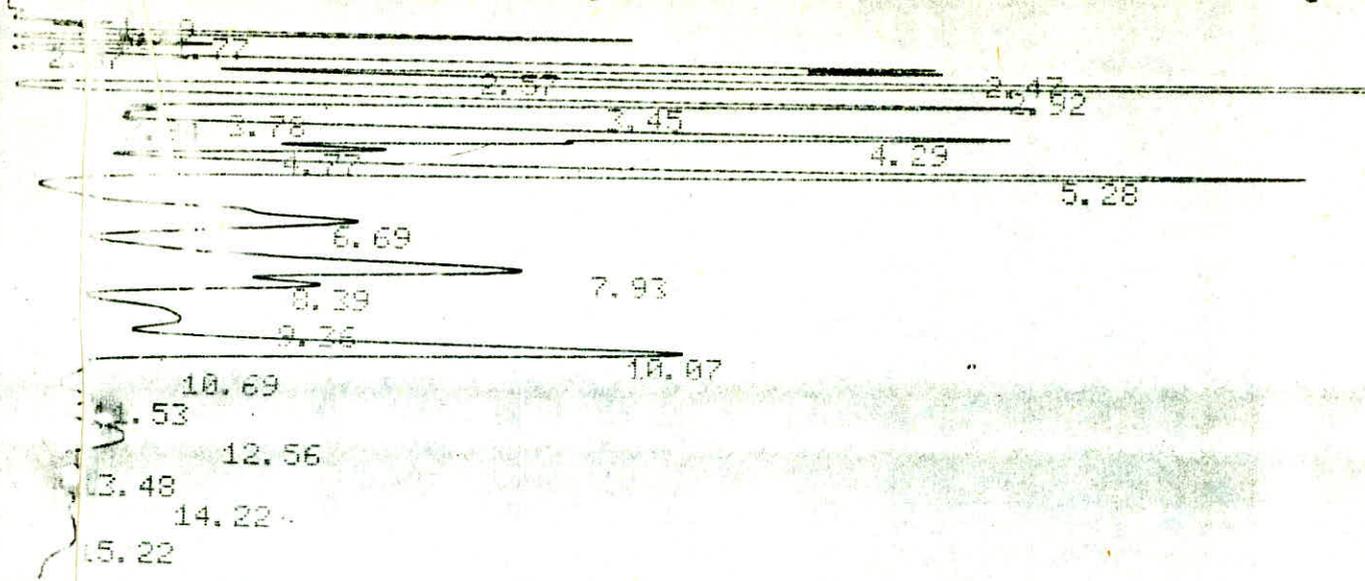


24.05.19 17:10:50 CH= "A" PS= 1.

FILE .. METHOD G. RUN 3 INDEX 3

PK#	AREA	RT	AREA	BC
1	1.34	0.26	188375	01
2	3.73	0.95	48282	02
3	2.43	1.14	397164	02
4	6.5	1.22	1195238	02
5	0.1	1.39	20675	02
6	6.1	1.57	1086615	02
7	2.8	1.67	451625	02
8	0.8	1.78	1871422	02
9	2.8	2.07	607078	02
10	6.76	2.47	1551875	02
11	4.228	2.57	747656	02
12	1.621	3.92	2059473	02
13	5.859	3.45	1037436	02
14	0.645	3.79	117765	02
15	0.207	3.94	52554	02
16	6.102	4.29	1086522	02
17	1.731	4.49	306449	02
18	1.14	4.77	291519	02
19	1.6	5.28	1161549	02
20	1.26	6.68	712892	02
21	7.057	7.92	895380	02
22	1.808	8.39	320145	02
23	1.74	9.35	315127	02
24	7.061	10.07	896160	02
25	1.159	10.63	33329	02
26	3.269	11.53	51251	02
27	3.947	12.56	166962	02
28	3.177	13.46	31371	02
29	3.062	14.21	10981	03

TOTAL 100. 17706870



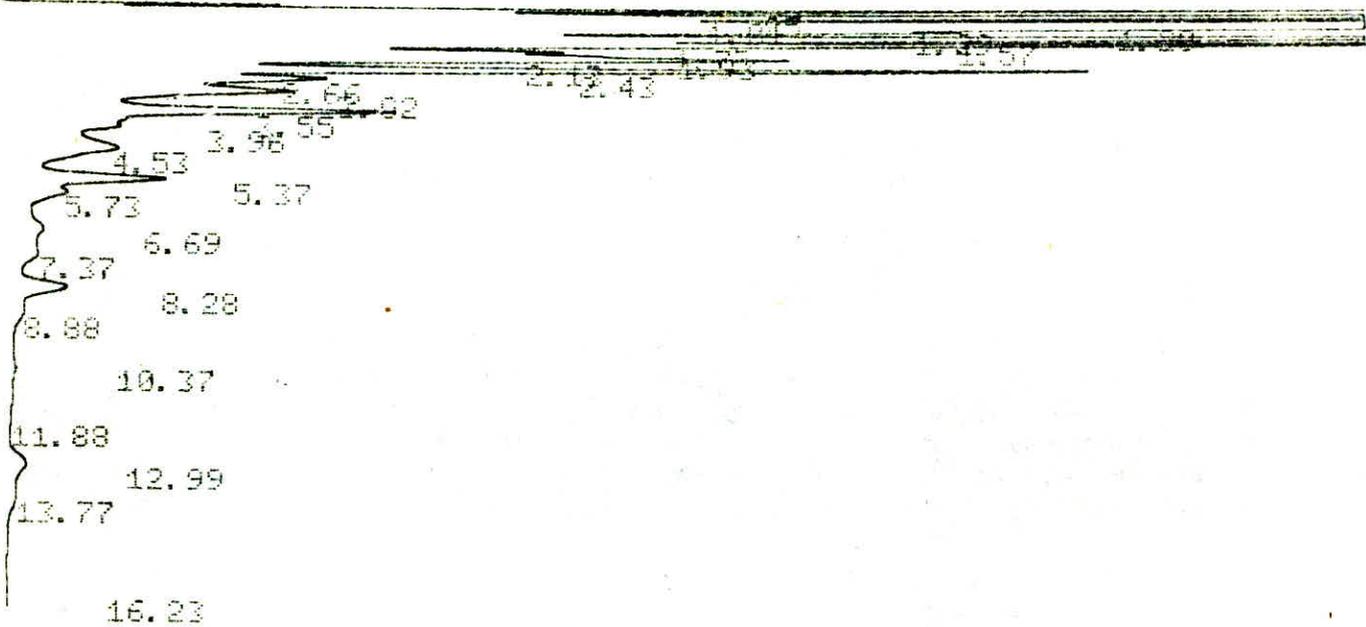
24.05.19 16:35:58 CH= "A" PS= 1.

FILE 1	METHOD 0.	RUN 1	INDEX 1
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.073	1.29	11286 02
2	0.267	1.56	41452 02
3	1.945	1.77	302382 02
4	0.735	2.07	114169 02
5	3.871	2.47	601733 02
6	3.693	2.57	574029 02
7	11.935	2.92	1855066 02
8	3.671	3.45	1036796 02
9	0.808	3.78	125583 02
10	0.369	3.94	57429 02
11	12.196	4.29	1895522 02
12	2.773	4.77	430940 02
13	11.721	5.28	1821742 02
14	7.039	6.69	1226155 02
15	9.835	7.93	1526997 02
16	3.517	8.39	552848 02
17	3.824	9.36	594426 02
18	9.856	10.87	1531822 02
19	0.816	10.69	126786 02
20	1.275	11.53	198148 02
21	2.741	12.56	425990 02
22	0.872	13.48	135459 02
23	0.771	14.22	119785 02
24	1.519	15.22	236169 03

TOTAL 100. 15542713

CHANNEL A INJECT

03:12:47 Fraction [3g] : Fraction mûc



03:12:47 CH= "A" PS= 1.

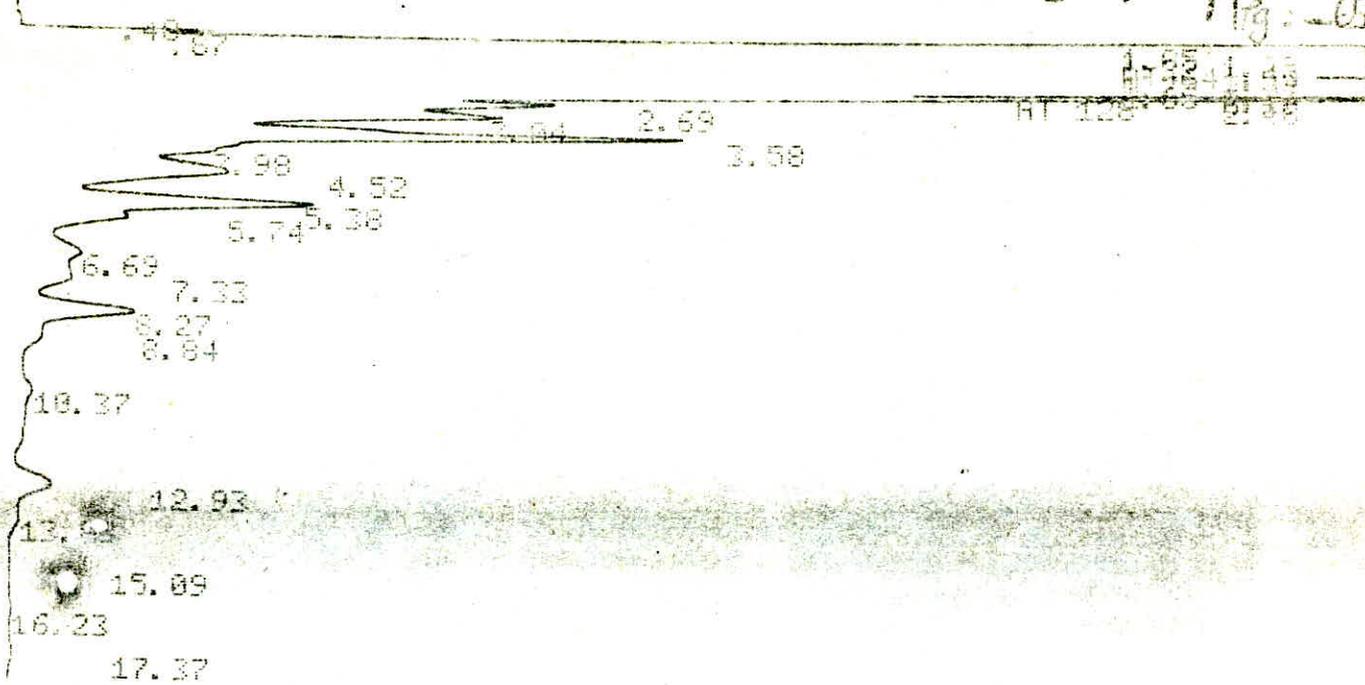
FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREAPX	RT	AREA	BC
1	4.448	0.85	1172672	02
2	12.873	1.01	3393871	02
3	11.835	1.2	3120249	02
4	12.556	1.29	3310370	02
5	10.368	1.57	2723530	02
6	7.991	1.73	2106716	02
7	2.305	1.93	607726	02
8	7.258	2.11	1913489	02
9	6.531	2.43	1721793	02
10	2.986	2.66	787364	02
11	3.851	3.02	1015199	02
12	4.535	3.55	1195673	02
13	1.065	3.96	280860	02
14	2.898	4.53	764109	02
15	2.104	5.37	554787	02
16	1.056	5.73	278285	02
17	1.06	6.69	279339	02
18	0.967	7.37	255027	02
19	1.182	8.28	311555	02
20	0.65	8.88	171335	02
21	0.482	10.37	127055	02
22	0.116	11.88	30477	02
23	0.595	12.99	156814	02
24	0.273	13.77	71870	03
25	0.019	16.23	5016	01

Fraction mûc

TOTAL 100. 26365141

20



01:19:10

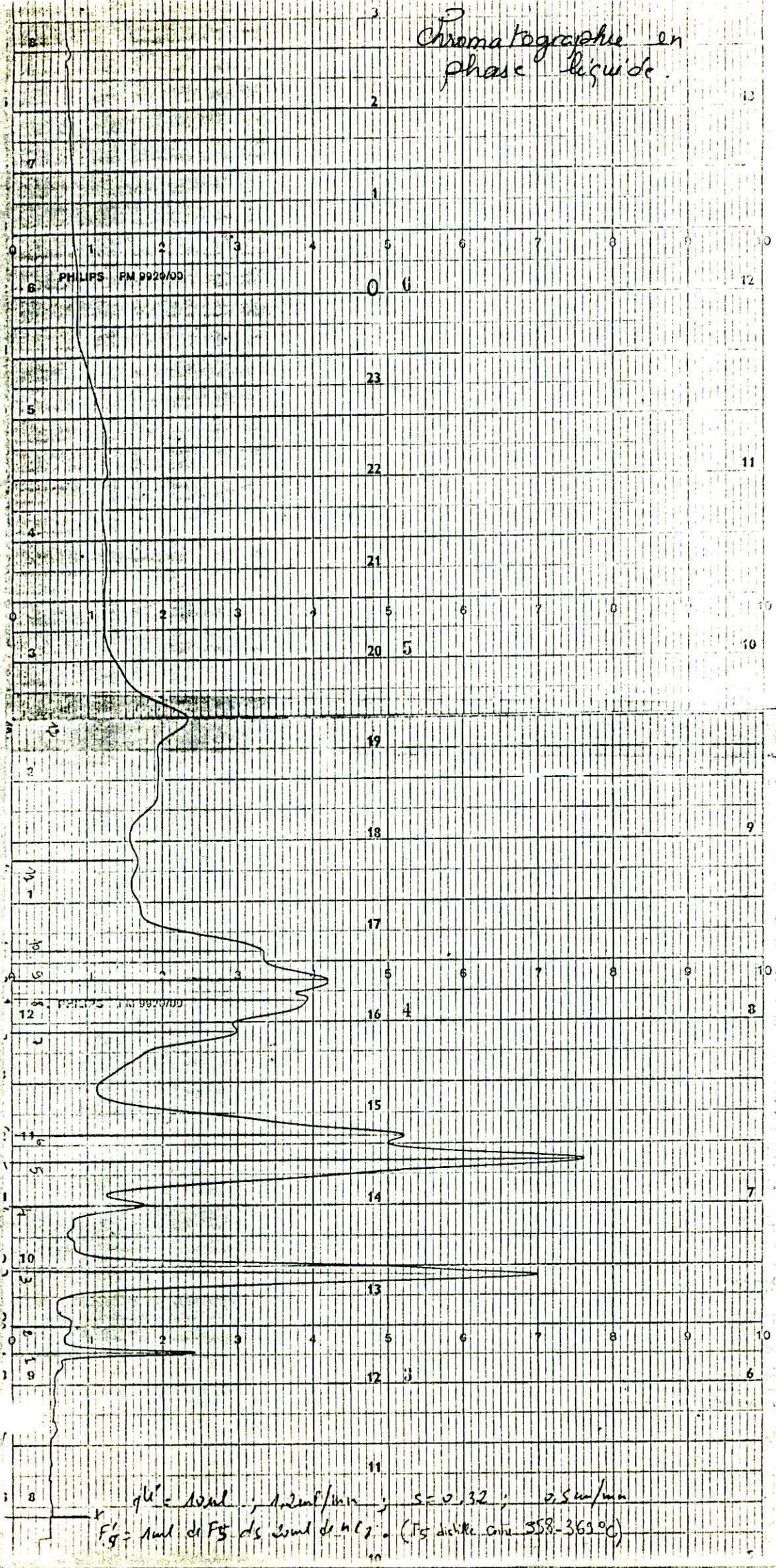
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.001	0.48	339	01
2	0.132	0.87	70767	02
3	1.343	1.05	393255	02
4	5.113	1.23	1497048	02
5	5.464	1.32	1599990	02
6	4.055	1.43	1187304	02
7	10.855	1.59	3178515	02
8	9.211	1.75	2697027	02
9	4.139	1.97	1211841	02
10	2.506	2.05	732744	02
11	9.049	2.16	2646732	02
12	9.448	2.46	2766546	02
13	4.561	2.59	1335446	02
14	5.962	2.84	1746084	02
15	9.02	2.98	2641163	02
16	1.316	3.98	385230	02
17	4.875	4.52	1427533	02
18	4.239	5.38	1241192	02
19	1.591	5.74	466961	02
20	1.623	6.69	475149	02
21	1.352	7.33	395980	02
22	2.067	8.27	605083	02
23	0.468	8.84	137107	02
24	9.337	10.37	98603	03
25	0.834	12.93	244085	02
26	0.176	13.83	51648	02
27	0.036	15.09	10430	02
28	0.098	16.23	28615	02
29	0.427	17.37	37180	02

TOTAL 100. 29286518

Chromatographie en phase liquide.



- BIBLIOGRAPHIE -

- 1- P. WUTHIER . Le pétrole, Raffinage et Genie chimique.
Ed. Technip M. 1972.

 - 2- S.E. CHITOUR, Correlations sur le pétrole brut et les fractions
pétrolières. O.P.U. 1983.

 - 3-Projet de fin d'étude de Y.BERRAH (Juin 1985) Proposé par S.E.CHITOUR.

 - 4- Projet de fin d'Étude de M. MEDJDOUB (Janvier 1986) Proposé par
S.E. CHITOUR.

 - 5- V PROSKOURIAKOV et A DRAEKINE. La chimie du pétrole et du gaz.
Ed. Moscou 1981.

 - 6- ALLINGER,CAVA. JOHNSON, DE LONGH,LEBEL,STEVENS.
Chimie organique, structure des molecules.
Ed. PARIS 1984 (huitième tirage).

 - 7- AMERICAN SOCIETY FOR FORESTING AND METERIALS :
Physical constants of hydrocarbons C₁ to C₁₀.
Ed. Philadelphia 1971.

 - 8- SILVERSTEIN; BESSLER, Spéctrometric identification of organic
compounds . Ed. NEW-YORK 1967 (second edition).
-

