

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Ecole Nationale Supérieure Polytechnique**  
**Département de Génie Chimique**

**Mémoire de magister**

Thème :

**Détermination des propriétés physiques des hydrocarbures  
purs et de leurs mélanges par la méthode de contribution  
de groupes avec interactions intramoléculaires**

Présenté par

Mr Mehassouel Ammar  
Ingénieur en génie chimique (ENSP)

Soutenu le 23 juin 2009 devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> E. H. BEN YOUSSEF, Professeur (E.N.S.P)

M<sup>r</sup> C. E. CHITOUR, Professeur (E.N.S.P)

M<sup>me</sup> F. SOUAHI, Maitre de conférence (E.N.S.P)

M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID, Maitre de conférence (E.N.S.P)

M<sup>elle</sup> N. SKANDER, Docteur

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invitée

Année universitaire 2008/2009

**10, Avenue Hassen Badi El-Harrach Alger**

تقدير الخصائص الفيزيائية للأجسام الهيدروكربونية و خلانطها باستعمال مبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات

ملخص

يتمثل عملنا اولاً في انشاء علاقات على اساس مشاركة المجموعات بواسطة التفاعلات من اجل حساب معامل الانكسار و معامل الصلة للهيدروكربونات النقية و خلائطها

اما الجزء الثاني فيتمثل في انشاء علاقات على اساس مشاركة المجموعات بواسطة التفاعلات من اجل حساب كثافة السوائل للهيدروكربونات النقية بتغير درجة الحرارة

**كلمات مفتاحية** معامل الانكسار معامل الصلة للهيدروكربونات خلائط كثافة السوائل مشاركة المجموعات بواسطة التفاعلات

## **Détermination des propriétés physiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges par la méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires**

### **Résumé :**

la première partie de notre travail consiste a l'établissement des corrélations de contribution de groupe avec interactions intramoléculaires pour la prédiction des indices de réfraction à 20°C ainsi que l'indice de corrélation des hydrocarbures purs et de leurs mélanges.

La deuxième partie consiste à l'élaboration d'une corrélation de contribution de groupe avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide des hydrocarbures purs en fonction de la température.

**Mots clés :** contribution de groupe avec interaction, indice de réfraction, indice de corrélation, densité liquide, mélange, fractions pétrolières.

## **Determination of the physical properties of pure hydrocarbons and their mixtures by the group contribution method with intermolecular interactions**

### **Abstract:**

the first part of our work consists has the establishment of the correlations of contribution of group with intermolecular interactions for the prediction of the indexes of refraction to 20°C as well as the index of correlation of pure hydrocarbons and their mixtures

The second part consists with the development of a correlation of contribution of group with intermolecular interactions for the prediction of the liquid density of pure hydrocarbons according to the temperature

**Key words:** contribution of group with interaction, refraction index, correlation index, liquid density, mixture, oil fractions

## Remerciements

Après mes remerciements à Dieu, je dédie, avec toute ma reconnaissance, le présent mémoire à mes parents qui m'ont soutenu tout le long de mes études et que je remercie aussi pour leur patience et leur abnégation. A mes frères et sœurs.

je remercie surtout notre très honorable promoteur M<sup>f</sup> le Professeur Directeur du laboratoire de valorisation des énergies fossiles C.E.CHITOUR pour avoir bien voulu m'introduire à un sujet aussi intéressant que celui de la contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières, je lui exprime aussi ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et son engagement constant pour l'élaboration du présent document.

Je remercie suffisamment M<sup>lle</sup> N.SKANDER qui n'a pas hésité à mettre à ma disposition ses connaissances et qui ma a dirigé tout le long de mon travail ainsi que M<sup>lle</sup> O.REBAS.

Mes remerciements aussi aux membres de jury à savoir M<sup>f</sup> le professeur E.H.BENYOUSSEF, président de jury, le professeur M<sup>me</sup> F.SOUAHI et le docteur M<sup>f</sup> AHMED ZAID examinateurs.

Nous tenons à exprimer encore notre gratitude à tous nos professeurs du département Génie Chimique pour leurs Assistances pédagogiques et scientifiques, en particulier M<sup>f</sup> AHMED ZAID, dont la gentillesse et la disponibilité furent remarquables.

# SOMMAIRE

## Notations et abreviations

## Introduction générale

## Chapitre I : généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

1-Introduction.....	1
2-Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières.....	2
3-Analyse du pétrole brut .....	5
4-La distillation du pétrole brut .....	7
5-Les méthodes physico-chimiques de séparation des hydrocarbures.....	10

## Chapitre II : les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

1- Les propriétés thermiques .....	15
2-Les propriétés de transport.....	17
3-Les propriétés optiques.....	24
4-Les propriétés thermodynamiques.....	29
5-Les propriétés spécifiques au pétrole brut.....	30
6-Les propriétés critiques.....	31

## Chapitre III : Méthodes de contribution de groupes

1-Introduction.....	33
2-Fondement thermodynamique.....	33
3-Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupe avec interactions intramoléculaires pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs.....	34
3-1-Démarche suivie.....	34
3-2-Résultats obtenus.....	40
3-2-a-Sélection de la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de réfraction $n_{20^{\circ}\text{C}}$ des hydrocarbures purs .....	40

3-2-b-Sélection de la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de corrélation des hydrocarbures purs .....	47
--	----

## **Chapitre IV : application des corrélations choisies pour les mélanges et les fractions pétrolières**

1-1- Application aux mélanges simples.....	55
1-2-Résultats obtenus pour les mélanges binaires et ternaires.....	55
2-Application des corrélations établies aux fractions pétrolières .....	63
2-1-Introduction.....	63
2-2-Résultats de calcul.....	65
2-2-1-Fractions légères .....	65
2-2-2-Fractions moyennes.....	67
2-2-3-Fractions lourdes.....	71

## **Chapitre V : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupe avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité en fonction de la température**

Démarche suivie.....	75
Résultats obtenus :.....	75

### **Conclusion generale**

### **Bibliographie**

### **Annexes**

## NOTATIONS

I	indice de corrélation ;
MM	Masse molaire ;
N <sub>c</sub>	Nombres de carbones ;
P <sub>c</sub>	Pression critique ;
R	Constante du gaz parfait ;
T <sub>eb</sub>	Température d'ébullition (K);
T <sub>r</sub>	Température réduite ;
V <sub>m</sub>	Volume molaire ;
V <sub>c</sub>	Volume critique ;
T <sub>c</sub>	Température critique ;
U	énergie interne ;
a, b, c, d, m, n et p	Paramètres des équations de contribution de groupes avec Interactions ;
n <sub>i</sub>	Nombre de groupement;
n <sub>j</sub>	Nombre de groupement d'interactions ;
ρ	Masse volumique ;
Spgr	specific gravity ;
ρ <sub>c</sub>	Masse volumique critique ;
n <sub>20°C</sub>	indice de réfraction a 20°C ;
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> :	Densité du corps à 20 °C par rapport à l'eau à 4°C ;
r	ramification;
c	cycle;

## ABREVIATION

AAD	Déviati on absolue moyenne (en %),
AD	Déviati on absolue(en°/°) ;
Bz	Benzène;
C/H	Rapport carbone-hydrogène ;
CycC6	Cyclohexane;
EtBz	Ethylbenzène;
MethCycC6	Methylcyclohexane;
PtBz	Pentylbenzène;
P <sub>m</sub>	Propriété du mélange;

Tol Toluène;

## LETTRES GRECQUES :

$\theta$  Propriété physique étudiée ;

$\Delta\theta_i, \Delta\theta_j$  Contribution du groupement "i" structuraux et d'interactions "j" à la propriété ;

$F(\theta)$  la forme généralisée de contribution de groupes reliant la propriété  $\theta$  et les contributions  $\Delta\theta_i$  des groupements de type i;

$\alpha$  coefficient de dilatation ;

# Introduction générale

---

## Introduction générale

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs est nécessaire pour l'ingénieur pétrolier. Ces paramètres sont en général obtenus par le biais de méthodes expérimentales. Cependant, les limitations que présentent ces dernières, à savoir un temps de manipulation long et des équipements onéreux, font que l'ingénieur a souvent recours aux corrélations et aux méthodes graphiques pour accéder rapidement à ces paramètres. Parmi les corrélations existantes, les méthodes dites de contribution de groupes sont largement utilisées et continuent à faire l'objet de nombreux travaux. Ces méthodes ont pour objectif principal de rapporter les propriétés des corps purs à leur structure moléculaire. Leurs formes et leurs précisions sont assez variées et dépendent principalement du choix des groupements structuraux et de la relation mathématique choisie pour représenter les données expérimentales.

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce type de méthodes pour prédire les propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs. Parmi les travaux existants, nous pouvons citer ceux de Lydersen (1955) pour les propriétés critiques et repris par la suite par Joback (1984). Benson (1969) a proposé des corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité calorifique et de l'entropie standard du gaz parfait. Constantinou et Gani (1994), Constantinou *et al.* (1995) ont établi des équations pour estimer les propriétés critiques et thermiques. Cependant, la plupart des corrélations existantes ne permettent pas de distinguer entre les différents isomères, d'une part, et ne s'appliquent pas aux composés lourds à nombres d'atomes de carbone élevés, d'autre part. Des travaux continuent à voir le jour pour tenter de remédier à ces insuffisances.

Notre travail est la suite des travaux déjà effectués dans le laboratoire des énergies fossiles de département de génie chimique de l'école nationale supérieure polytechnique d'Alger sous la direction de Mr le professeur Chitour, Ces travaux ont abouti à l'élaboration de plusieurs corrélations de contribution de groupes sans interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Notre travail consiste à élaborer des corrélations de contribution de groupes en tenant compte de l'effets des interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'indice de réfraction à 20°C, l'indice de corrélation des hydrocarbures purs et de leurs mélanges ainsi que la densité des liquides en fonction de la température.

Il est devisé comme suit :

## Introduction générale

---

- Le premier chapitre consiste des généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières
- Dans le deuxième chapitre nous avons parlé des différentes propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges
- Le chapitre trois consiste en l'élaboration des corrélations de contribution de groupes pour l'estimation de l'indice de corrélation et de l'indice de réfraction à 20°C des hydrocarbures purs, ces corrélations sont appliqués pour les mélanges et les fractions pétrolières dans le chapitre quatre.
- Le dernier chapitre consiste en l'élaboration de corrélation donnant la densité en fonction de la température.

---

*Chapitre I*  
*Généralités sur le pétrole brut et les*  
*fractions pétrolières*

---

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

## 1- Introduction [1], [2]

Le pétrole brut, du latin médiéval « petroleum », du latin classique « petra », (pierre), et « oléum », (huile), est une huile minérale naturelle, de couleur très foncée, douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée. Il se compose en presque totalité d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, et souvent d'un peu de soufre à l'état de combinaisons organiques et de traces de composés oxygénés et azotés.

Le pétrole est un liquide brun plus ou moins visqueux d'origine naturelle, mélange complexe d'hydrocarbures, principalement utilisé comme source d'énergie. On le trouve en grandes quantités dans des gisements enfouis sous la surface des continents ou au fond des mers. Les dépôts de surface de pétrole brut sont connus depuis très longtemps, la Bible mentionne le bitume employé pour recouvrir l'arche de Noé.

Le pétrole, remonté à la surface sous forme de suintement de bitume, était utilisé par les peuples de Mésopotamie il y a plus de trois mille ans, comme mortier dans la construction des remparts, pour le calfatage des coques des navires et pour assurer l'étanchéité des citernes et conduites d'eau, comme source d'énergie et même comme médicament. Depuis l'Antiquité, les utilisations du pétrole à des fins médicinales se sont développées dès le XVe siècle. On attribuait alors au pétrole toutes les vertus.

La révolution industrielle entraîna la recherche de nouveaux combustibles ; les bouleversements sociaux qu'elle occasionna créèrent le besoin d'un pétrole peu onéreux et de bonne qualité pour les lampes.

C'est ainsi que débuta la recherche de plus importantes sources d'approvisionnement en pétrole brut. On savait que les puits creusés pour l'eau et le sel présentent parfois des infiltrations de pétrole. En 1857, l'initiative qui rencontra le plus grand retentissement fut cependant celle d'Edwin L. Drake, le 27 août 1859, à Titusville, en Pennsylvanie. Drake procéda à des forages pour trouver la "nappe mère", origine des affleurements de pétrole de Pennsylvanie occidentale. Si Drake ne put extraire qu'un pétrole d'écoulement aisé et facile à distiller et si le puits était peu profond (23m seulement), sa réussite n'en marquait pas moins le début de l'industrie pétrolière moderne. Cette découverte déclencha une véritable ruée vers l'or noir.

Le pétrole est une source d'énergie relativement économique et il entre dans la

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

fabrication de nombreux produits. Il est facile à transporter, et sa valeur énergétique par unité de volume est élevée. C'est le produit le plus commercialisé du monde.

## 2-Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières [1], [3], [4]

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents, et appelées hydrocarbures. En outre, le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote essentiellement sous forme de composés tels que: hydrogène sulfuré, mercaptans R-SH, disulfures et polysulfures, acides naphthéniques, etc.

Ce sont les composés sulfurés les plus gênants par suite de leur Corrosivité, de leur mauvaise odeur et de leur action sur les catalyseurs ; ils sont Particulièrement concentrés dans les fractions lourdes du pétrole brut qui renferment souvent à l'état de traces des composées organo-metalliques à base de fer, nickel, vanadium etc.

Compte tenu de la tétravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogène, les différentes possibilités de combinaison de ces atomes peuvent se classer selon deux règles générales : addition des atomes de carbone en chaînes ou en cycles, avec saturation ou non entre les atomes de carbone.

### 2-a- les hydrocarbures paraffiniques :

Les hydrocarbures paraffiniques ou les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule générale  $C_nH_{2n+2}$

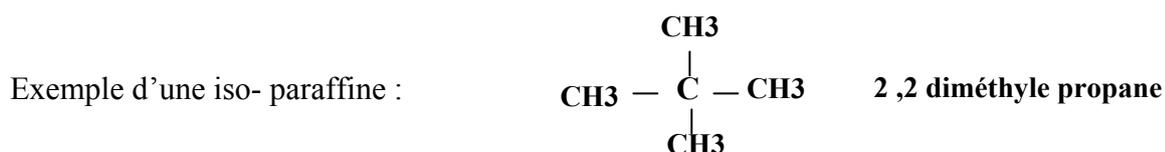
Les hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone, et entrent dans la composition des gaz associés et naturel. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbones sont des liquides. A partir de l'hexadecane  $C_{16}H_{34}$ , les alcanes normaux sont des solides qui, à la température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières à haut point d'ébullition, à l'état dissous de cristallin.

Parmi les alcanes du pétrole, on trouve les isomères normaux ou molécules à chaînes dentées et les isomères ramifiés (iso-paraffines), contenant au moins un carbone tertiaire. Ces derniers sont un peu plus réactifs que les normales paraffines lorsqu'ils réagissent avec l'acide sulfurique ou nitrique et cela, à cause de l'existence du carbone tertiaire.

Les hydrocarbures paraffiniques donnent lieu à des réactions de substitution. Le nombre d'isomères varie de façon exponentielle.

Exemple d'une normale paraffine      **Le propane :  $CH_3-CH_2-CH_3$**

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

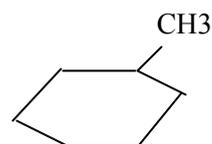


## 2-b- Les hydrocarbures naphténiques :

Les hydrocarbures naphténiques ou les cyclo-alcanes sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , simples ou substitués par des chaînes d'alcane dont plusieurs portent des groupements méthyle.

Le nombre de cycle dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines, ils donnent lieu à des réactions de substitution et d'addition sur le cycle dans certaines conditions. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75% (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de  $\text{C}_5$ .

**Exemple :  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  : méthyle- cyclohexane**



## Les hydrocarbures insaturés

Les alcènes, composés issus principalement du craquage du pétrole, ont pour formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Lorsqu'ils sont en chaîne ouverte, ayant plus d'une double liaison, ils sont désignés par le terme de polyènes. Ces hydrocarbures ne sont pas présents dans le pétrole brut et le gaz naturel mais ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes.

La présence de cette double liaison les rend aptes à s'associer facilement à des halogènes pour donner des produits d'addition. Ces substances sont de très grande importance car, ce sont les produits intermédiaires de première génération qui donnent le point de départ de la synthèse pétrochimique et de la chimie organique de base.

Exemple d'un hydrocarbure insaturé

**Le propène**      $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

## 2-c- Les hydrocarbures aromatiques :

Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure.

Leur formule générale est  $C_nH_{2n-6}$ . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie. Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

Exemple d'une aromatique

### Le benzène



## 2-d- Les composés hétéro-atomiques :

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéro atomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques:

### 2-d-1- Les composés soufrés :

Le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut. Le soufre peut être présent sous forme inorganique tels que l'hydrogène sulfuré  $H_2S$  et l'oxysulfure de carbone  $COS$ , ou engagé dans des molécules organiques tels que les sulfures  $R-S-R$ , les disulfures  $R-S-S-R$ , les thiols ou mercaptans  $RSH$  et les thiophènes et leurs dérivés lorsque l'atome de soufre est inséré dans les cycles aromatiques.

### 2-d-2- Les composés oxygénés :

Les naphtènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.

## **2-d-3- Les composés azotés :**

L'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.

## **3-Analyse du pétrole brut :**

### **3-1 -Essais préliminaires sur le pétrole : [4]**

Quand on découvre un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'essais normalisés qui sera effectuée au laboratoire et ceci pour déterminer la composition de ce pétrole et le rendement en certaines fractions.

#### **3-1-1-La densité :**

La densité est l'une des grandeurs les plus facilement accessibles, elle est déterminée par des essais classiques au laboratoire dans le but de déterminer la composition des produits à étudier.

#### **3-1-2-La viscosité :**

La viscosité est la résistance interne qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide. Elle est provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres. Elle est utile pour calculer les débits à travers les pipe-lines, dans les échangeurs et pour le choix des pompes.

La détermination de la viscosité est couverte par une norme française unique

NF T 60- 100 alors que les normes A.S.T.M. se décomposent en :

- Viscosité cinématique : D445;
- Saybolt test : D88;
- Tables de conversion : D 666 et D 446.

Les anglais utilisent le viscosimètre Redwood et les Allemands le viscosimètre Engler

### 3-1-3 -Teneur en soufre :

Il s'agit de déterminer la teneur en dérivés soufrés : mercaptans, hydrogène sulfuré, sulfures, thiophènes, etc.... Celle-ci intéresse particulièrement l'utilisateur, puisque ce dernier utilisera dans la plupart des cas l'énergie contenue dans les produits pétroliers en ayant recours à la combustion (moteur, chauffage, éclairage). Le soufre est oxydé pendant la combustion et, en présence de l'eau formée, il finit par se transformer en acide sulfurique dilué qui corrode les cheminées des installations de chauffage, les tuyaux d'échappement des moteurs et le moteur lui-même à l'arrêt [5].

Pour la détermination expérimentale de ce paramètre, il existe plusieurs tests normalisés qui sont :

- NF M 07-005 et A.S.T.M. D 1266 : méthode à la lampe ;
- NF T 60-109 et A.S.T.M. D 129 : méthode à la bombe ;
- NF T 60-108 et A.S.T.M. D 1551 : méthode au tube de quartz ;
- NF M 07-015 et A.S.T.M. D 130 : méthode de la lame de cuivre [4] et [5]

### 3-1-4-Le point d'écoulement :

En réchauffant ce produit après solidification prolongée, il redevient fluide. La température correspondante à l'état de fluidité exprime le point d'écoulement. Autrement dit, c'est la température la plus basse à laquelle le produit s'écoule

Il est très important de connaître le point d'écoulement d'un pétrole brut, car il nous permet la bonne manipulation de ce dernier, surtout en hiver, en connaissant les limites de températures à respecter lors de son pompage.

Les tests normalisés utilisés pour le mesurer sont :

AFNOR NF T60-105 ; A. S. T. M. D 97-47 et IP 76/70.

### 3-1-5-Le point éclair :

La détermination du point éclair revient à la détermination de la température à laquelle le brut pourra être chauffé sans danger. On y trouve plusieurs tests normalisés comme :

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

AFNOR NF T60-118 ; A.S.T.M. D92 et IP 36/67 en vase ouvert.

NF M07-011 ; A.S.T.M. D93 et IP 170/59 en vase fermé

## **3-1-6-La tension de vapeur :**

La tension de vapeur d'un pétrole brut est une caractéristique importante à connaître, notamment pour savoir la quantité de produits légers et connaître les conditions de sécurité lors de son transport. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes :

AFNOR NF M07-007

A.S.T.M. D323 et IP 69-63.

## **3-1-7-Teneur en eau et sédiments :**

La présence d'eau et de sédiments cause des problèmes de corrosion des équipements utilisés. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes suivantes AFNOR NF M07-020 ; A.S.T.M. D96 et IP75.

## **3-1-8-Résidu de carbone conradson :**

Le résidu de carbone conradson nous permet d'évaluer la quantité de produits lourds présente dans le brut analysé. Ces analyses sont normalisées par :

AFNOR NF T60-11 ; A.S.T.M. D189 et IP13.

## **3-1-9-Teneur en sels et acidité :**

La connaissance de ces deux paramètres permet d'éviter les problèmes de corrosion des installations. Pour une évaluation expérimentale, les normes utilisées sont :

Teneur en sels : AFNOR NF M07-023 ; A.S.T.M. D526 et IP 77-66T.

Acidité : AFNOR NF T60-112 ; A.S.T.M. D974-64 et IP 182/63.

## **4-La distillation du pétrole brut : [4], [3], [2]**

Dans l'industrie du raffinage, la séparation des mélanges de fluides nécessite la mise en œuvre d'une ou de plusieurs opérations dites opérations unitaires (distillation, absorption, extraction, etc.). Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propres à chaque mélange aux conditions de température et de pression du procédé.

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

La distillation est à la fois une opération unitaire et un procédé physique de séparation qui permet de fractionner les hydrocarbures d'après leur volatilité.

## 4-a- La distillation T.B.P :

La T.B.P (True boiling point) est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue, permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition.

C'est une distillation qui est menée dans une colonne à nombre de plateaux élevé, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité des constituants les plus volatils et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

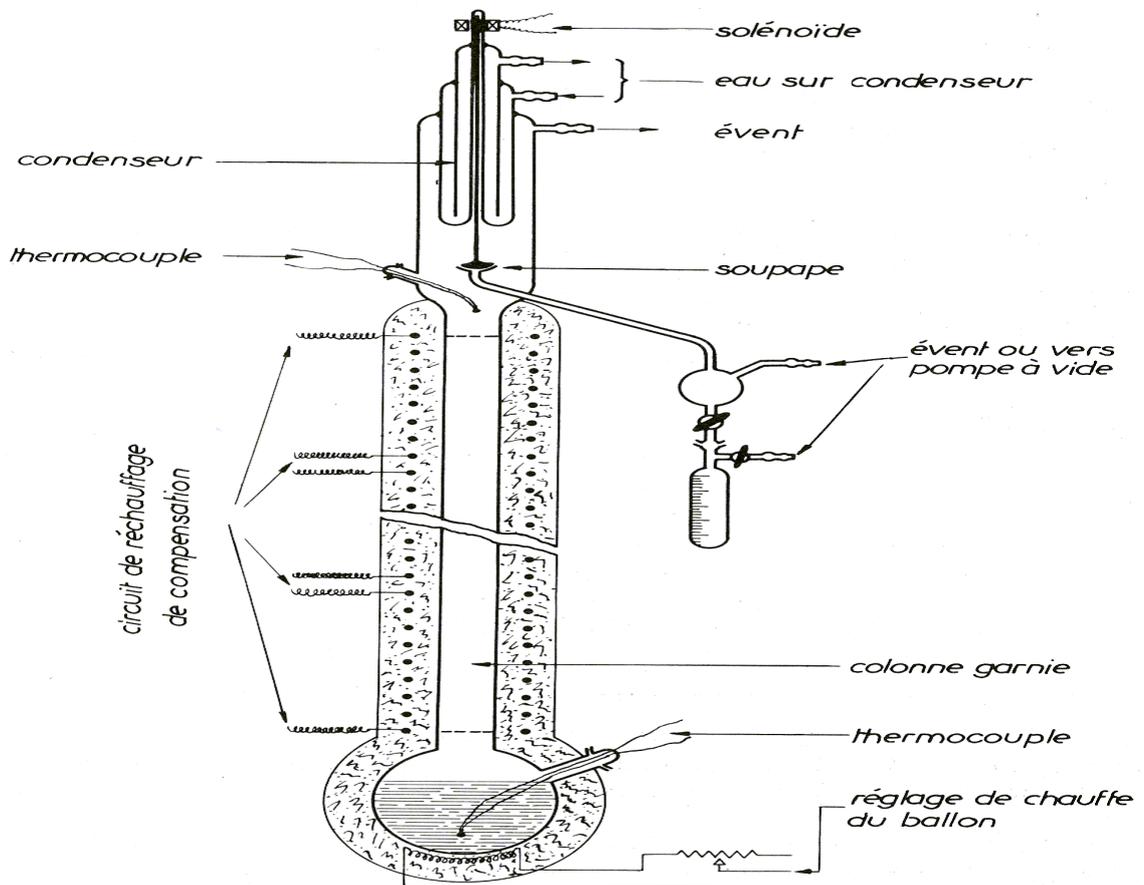


fig.1 : Appareil de distillation TBP

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et

## Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

constituent le reflux. Les fractions sont recueillies tous les 5°C. En notant le pourcentage volumique ou massique de chacune d'elles, on peut alors tracer la courbe T. B.P du pétrole brut.

### 4-b- Distillation A.S.T.M :

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée.

On note la température dans le ballon dès l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est augmentée régulièrement. En fin de distillation, la température décroît par la suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. Ensuite, on présente la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette méthode est plus rapide que la distillation TBP mais elle ne se fait qu'à pression atmosphérique et nous devons arrêter à 300°C.

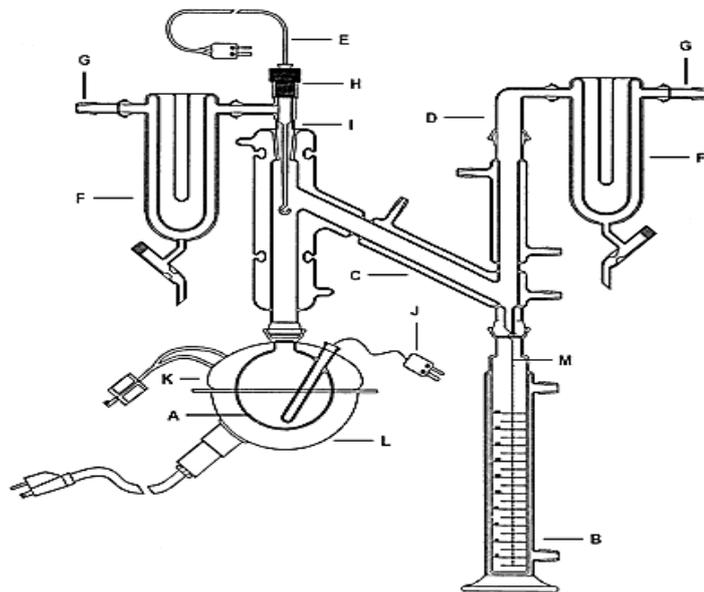


Fig2 :Appareil de distillation ASTM

# Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

## **4-c- La distillation simulée :**

La stabilité des colonnes en CPG haute température est un paramètre important pour l'analyse de routine. Une des principales applications dans ce domaine est la distillation simulée utilisée notamment pour la caractérisation des produits pétroliers. Cette méthode permet d'établir la courbe de distillation donnant la fraction massique en fonction de la température d'ébullition, à partir d'un profil chromatographique de l'échantillon et d'une courbe d'étalonnage reliant les temps de rétention de paraffines normales à leur température d'ébullition. La maîtrise de cette analyse implique de suivre le niveau de la dérive de la ligne de base à la fin de l'analyse et la variation des temps de rétention afin de déterminer la fréquence d'analyse des blancs de colonne et du mélange de calibration. La possibilité d'effectuer ce type de méthode en routine dépend donc directement de la stabilité thermique des colonnes.

## **5-Les méthodes physico-chimiques de séparation des hydrocarbures : [2], [3]**

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

### **5-1-Méthodes chimiques :**

Parmi les méthodes chimiques d'identification des produits pétroliers, il ya lieu de citer l'analyse élémentaire où des produits tel que le carbone, l'hydrogène, le soufre, l'azote et l'oxygène sont déterminés à l'échelle micro ou semi-micro dans les laboratoires spécialement équipés.

D'autres méthodes chimiques qui consistent au dosage des hydrocarbures ont été utilisées, toutefois, notons que les méthodes chimiques sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque le poids moléculaire augmente.

### **5-2-Méthodes physiques :**

#### **5-2-1-Chromatographie en phase gazeuse :**

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico chimique de séparation basée sur la répartition des composants entre deux phases : fixe et mobile, cette

## Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

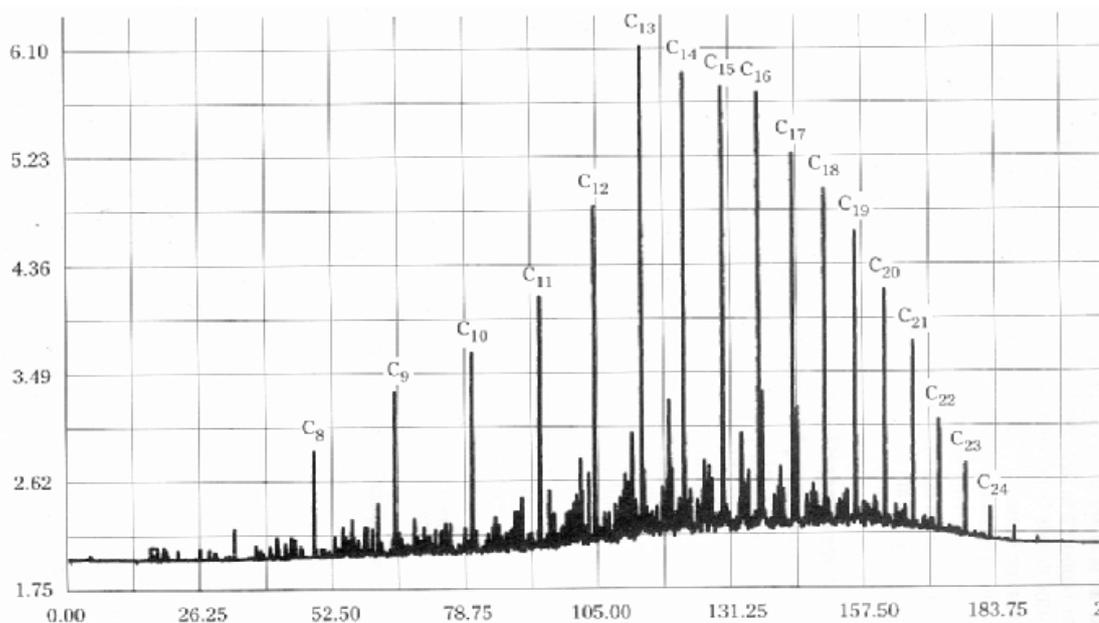
dernière traversant en continue la phase stationnaire. Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y révèle la présence de substances différentes de gaz vecteur. De plus, il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme d'un chromatogramme les informations reçues du détecteur. En règle générale, l'analyse d'un mélange comporte les opérations suivantes :

**a) Séparation** : la séparation se réalise au niveau de la colonne, et la présence de différentes substances dans le gaz vecteur est mise en évidence par le détecteur analysant en continu la phase gazeuse ou mobile à la sortie de la colonne.

**b) méthode d'identification** : l'identification est obtenue en utilisant la méthode de KOVATZ, qui est parfaitement adaptée à l'identification des hydrocarbures présents dans les fractions pétrolières.

**c) Mesure de surfaces** : l'analyse quantitative est obtenue en utilisant un intégrateur électronique pour les mesures des surfaces car l'aire obtenue est proportionnelle à la quantité massique en tenant compte du facteur de réponse.

Il s'agit d'une méthode rapide, et présentant une grande souplesse, car on peut faire varier de nombreux facteurs pour améliorer la séparation. De plus, elle s'applique à presque toutes les substances gazeuses, liquides ou solides (vaporisables) à la température ambiante, enfin c'est une méthode qualitative et quantitative.



**Figure3** : Chromatogramme d'un gazole avec les paraffines normales repérées par le nombre d'atomes de carbones

## Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

---

### 5-2-2-Chromatographie en phase liquide (H.P.L.C) :

A l'inverse de la C.P.G, la chromatographie en phase liquide haute pression (high pressure liquid chromatography) utilise un liquide (solvant) comme phase mobile

En H.P.L.C, nous rencontrons trois types d'interactions :

Soluté  $\leftrightarrow$  phase stationnaire

Phase stationnaire  $\leftrightarrow$  phase mobile

Phase mobile  $\leftrightarrow$  soluté

La H.P.L.C a comme autre avantage la possibilité d'améliorer la séparation en jouant sur la composition de la phase mobile ; pour la détection d'hydrocarbures il est fait recours à l'emploi de détecteurs réfractomètres différentiels et détecteurs ultra-violet visible. Le détecteur réfractomètre différentiel est d'un emploi universel, tandis que le détecteur UV visible est utilisé uniquement pour la détection des composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons.

### 5-2-3-Spectrométrie de masse et couplage G.C/M.S :

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

Le principe de spectromètre de masse consiste en ionisation dissociative des molécules organiques par chocs électroniques, accompagné de formation d'une série de fragments enregistrables, qui caractérisent les molécules initiales.

De plus en plus, on s'oriente vers l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse /spectrométrie de masse. Cette méthode donne des résultats autrement plus performant que les méthodes classiques, en effet, l'apport informatique permet de disposer d'une banque de données de plusieurs milliers de spectre de référence, et l'appareil donne par

## Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

comparaison très rapide les probabilités de ressemblance entre le spectre de référence et celui de l'expérience, et ceci pour chaque pic.

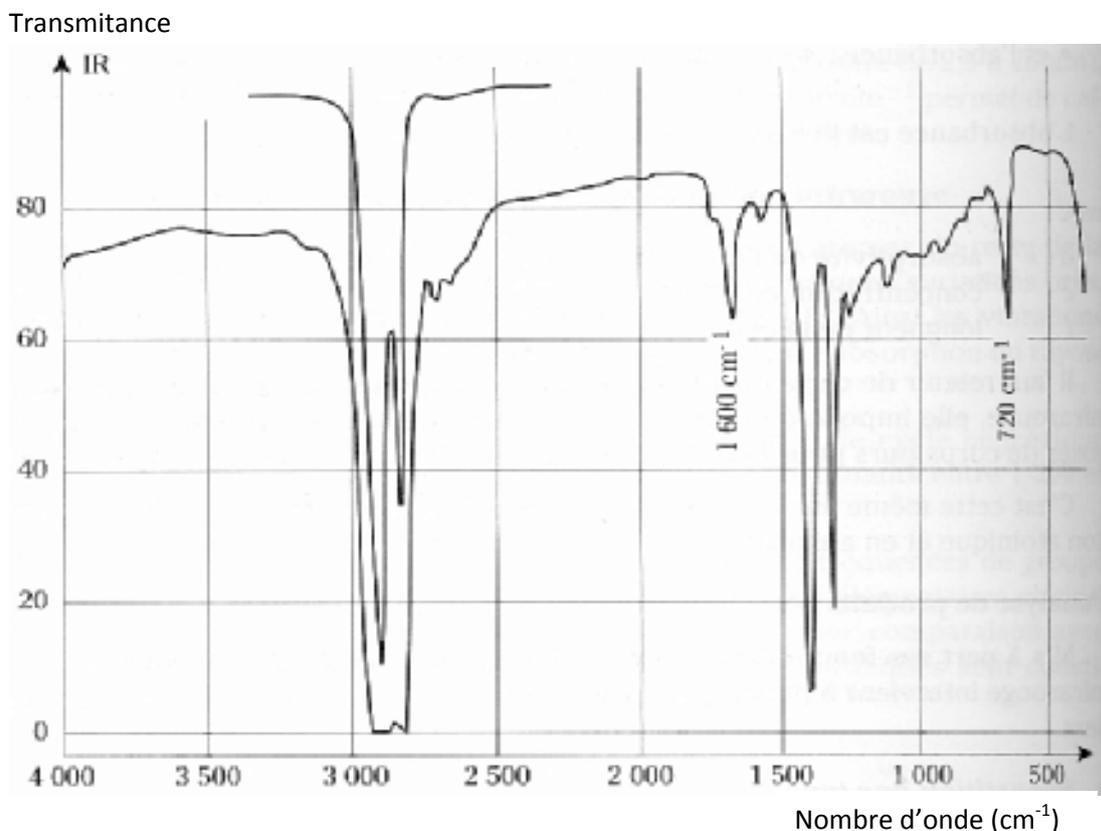
### 5-2-4-Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge (IR) se situe en énergie entre le visible et les micro-ondes, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre  $0.8\mu$  et  $400\mu$ . Lorsqu'une radiation infrarouge rencontre une molécule, on observe, pour certaines longueurs d'onde, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques(7)

$1610\text{cm}^{-1}$  traduisant les vibrations de liaisons  $\text{C}=\text{C}$

$720\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations des liaisons dans les chaînes longues

Notons que dans le cas des essences, la spectroscopie infrarouge permet de déterminer tous les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en  $\text{C}_{10}$ . Cependant cette méthode n'est pas applicable lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres des hydrocarbures d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite



**Figure4** : Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière

### 5-2-5-Spectroscopie ultra-violette

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons. Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényle et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes.

---

## *Chapitre II*

*Les propriétés physiques et  
thermodynamiques des  
hydrocarbures et de leurs  
mélanges*

---

### **1- Les propriétés thermiques [4], [2] :**

#### **1-1- Température d'ébullition :**

##### **1-1-a-Définition :**

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide qui se produit à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression constante.

##### **1-1-b-Mesure expérimentale :**

Au laboratoire, la température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres. Des couples thermoélectriques sont utilisés pour la mesure des températures d'ébullitions supérieures à 500 °C. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation. Pour les fractions étroites, elles peuvent être assimilées à la température du point 50 % de distillation.

#### **1-2- La tension de vapeur :**

##### **1-2-a- Définition :**

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique, c'est une fonction croissante de la température.

La tension de vapeur d'un mélange complexe est définie par sa pression de bulle à température donnée. Elle est mesurée à 37,8°C.

La tension de vapeur est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait, sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport.

##### **1-2-b-Mesure expérimentale :**

Elle est mesurée à l'aide d'une bombe Reid, elle permet la détermination de la tension de vapeur Reid (T.V.R) qui est la somme des pressions partielles de l'échantillon et de l'air.

Deux chambres normalisées, l'une pour le produit, et l'autre pour l'air, sont connectées entre elles. L'ensemble est ensuite agité jusqu'à l'équilibre de la pression. La T.V.R sera relevée sur le manomètre. Cette dernière nous permettra à l'aide des relations graphiques de trouver la vraie tension de vapeur (T.V.V).

### **1-3-Chaleur latente de vaporisation [8], [4]**

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur. Dans le cas des hydrocarbures purs, cette transformation s'effectue à température et pression constantes, alors pour les mélanges elle se réalise selon deux voies :

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

Quel que soit le cas la chaleur de vaporisation s'exprimera en cal/kg ou en cal/mole et dans le système anglo-saxon, en btu/lb. 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.

On la définit aussi comme la différence d'enthalpie entre la vapeur et le liquide saturé du composé considéré à température constante.

### **1-4-La température de congélation :**

La température à laquelle un liquide demeure immobile lorsqu'il est refroidi dans une éprouvette inclinée de 45° est appelé température de congélation.

Cette caractéristique est en relation directe avec la teneur en paraffines d'un produit pétrolier. Sa connaissance est indispensable lors du pompage des produits et plus particulièrement en période d'hiver.

La mesure au laboratoire de cette propriété s'effectue selon des normes spécifiques à chaque type de produit :

- Normes NF 1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs
- Norme NF T60-116 pour les gasoils et les fuels
- Norme NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes

### **1-5-Facteur acentrique :**

Le facteur acentrique  $\omega$  a été proposé par Pitzer (1955) pour caractériser la non-sphéricité des molécules, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini, conventionnellement, à la température réduite de 0.7 sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante:

$$\omega = -\log ( P^{\text{vap}} / P_c )_{T=0.7} - 1$$

Où  $P^{\text{vap}}$  est la tension de vapeur et  $P_c$  la pression critique, exprimées toutes deux en atmosphères.

Ce facteur a joué un rôle très important dans l'élaboration des corrélations des états correspondants à trois paramètres et dans le développement des équations d'état empiriques

## 2-Les propriétés de transport [4], [8], [2]

### 2-1-La densité

#### 2-1-a-Définitions et normes :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides .pour les vapeurs, nous faisons appel soit la masse volumique  $\text{kg}/\text{m}^3$  ou la densité par rapport à l'air.

La densité légale se mesure à  $20^\circ\text{C}$  et a pour symbole :

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad (1)$$

$\rho$  : est la masse volumique (density en anglais).

La terminologie anglo-saxons, propose la specific-gravity ; définie pour deux températures standard identiques, soit  $60^\circ\text{F}$  ( $\text{sg}_{60/60^\circ\text{F}}$ ), c'est-a dire environ la densité à  $15^\circ\text{C}$ .

Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité : le degré API, définie par l'américain petroleum institut comme étant une fonction hyperbolique de la specific gravity. Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, nous pourrions toujours confondre la specific gravity  $60/60^\circ\text{F}$  et la densité à  $15^\circ\text{C}$ .

$$d_4^{15} = 0,99904 \cdot \text{sg}_{60/60^\circ\text{F}} \quad (2)$$

$$d_4^{15} = 0,998475 \cdot \text{sg}_{60/60^\circ\text{F}} + \frac{1,16128}{100} \quad (\text{pour } 0,5 \leq \text{sg} \leq 1,5) \quad (3)$$

### **2-1-b-Mesure de la densité :**

La densité d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière est l'une des grandeurs facilement accessibles expérimentalement. La mesure de la densité fait l'objet de normes pour les produits courants et pour les produits bitumineux. C'est le cas des normes AFNOR et des normes ASTM

NF T -60-101 pour les produits courants

T 66-007 pour les produits bitumineux

Pour les mesures précises de densité, correspondant à quatre décimales exactes, on utilisera de préférence le pycnomètre (méthode du flacon) ou encore la balance de précision équipée d'un plongeur.

Si la connaissance de la densité est très utile pour effectuer des bilans massiques et pour calculer des puissances de pompe, par contre cette caractéristique ne permet pas de définir à elle seule un produit pétrolier néanmoins c'est un critère très simple pour suivre la marche des unités. Mais c'est la caractéristique la plus employée pour suivre la marche des unités. Elle présente également l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles en produits légers dues aux conditions de prélèvement, de transport et de stockage (4)

### **2-1-c-Variation de la densité en fonction de la température à pression atmosphérique :**

Nous pourrions déterminer la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de  $d_4^{20}$  selon la formule :

$$d_4^{20} = d_4^T + \alpha [T(^\circ\text{C}) - 20] \quad (4)$$

ou

$\alpha$  : coefficient de dilatation volumique, donnée par la littérature

**2-1-d-Corrélations : [2], [15]**

**2-1-d -1-Equation de Rackett (1970) :**

Cette équation est la plus connue en ce qui concerne l'estimation de la densité du liquide saturé, elle est de la forme :

$$\frac{1}{\rho_s} = V_C Z_C (1 - Tr)^{\frac{2}{7}} \quad (5)$$

Tel que :

$\rho_s$  : masse volumique du liquide saturé (g/cm<sup>3</sup>)

$$\rho_s = \frac{1}{V_m} \quad (6)$$

$V_m$  = le volume molaire

**2-1-d -2-Equation de Spencer et Danner (1973) :**

L'équation de Rackett a été modifiée par Spencer et Danner pour donner :

$$\frac{1}{\rho_s} = V_C Z_C (1 - Tr)^{\frac{2}{7}} = R \frac{T_C}{P_C} Z_{RA} (1 + (1 - Tr)^{\frac{2}{7}}) \quad (7)$$

$Z_{RA}$  : représente le coefficient SDR de Rackett modifier par Spencer et Danner . Ce coefficient est donné dans la littérature pour les différentes familles d'hydrocarbures

**2-1-d -3-Equation de Yen –Woods (1966):**

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + A(1 - Tr)^{\frac{1}{3}} + B(1 - Tr)^{\frac{2}{3}} + (0,93 - B)(1 - Tr)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

Pour  $Z_C \leq 0.26$   $A = 17.4425 - 214.578Z_C + 989.625Z_C^2 - 1522.06Z_C^3$  (9)

$B = -3.28257 + 13.6377Z_c + 107.4844Z_c^2 - 384.211Z_c^3$  (10)

pour  $Z_C > 0.26$

$$B = 60.2091 - 402.063Z_c + 501Z_c^2 + 641.030Z_c^3 \quad (11)$$

$$\rho_s \text{ et } \rho_c : \text{ en mole/litre, } T_r = T/T_c \quad (12)$$

**2-1-d -4-Equation de Gun-Yamada (1971) :**

Cette équation estime aussi la densité du liquide saturé pour  $T_r$  compris entre 0.2 et 0.98 sur la base de la loi des états correspondants posée par Curl et Pitzer.

$$V_R = V_R^{(0)} + \omega V_R^{(1)} \quad (13)$$

$$1/\rho_s = V_S = [V_R^{(0)}(1.0 - \omega V_R^{(1)})] - V_R^{(0)}(1.0 - \omega V\delta)V_{SC} \quad (14)$$

$V_{SC}$ : volume d'échelle (scaling volume) et qui a pour expression :

$$V_{SC} = - \frac{V_{0.6}}{0.3862 - 0.0866 \omega} \quad (15)$$

$V_{0.6}$  : Volume molaire du liquide a la température réduite de 0.6

$$V_R^{(0)} = 0.33593 - 0.33593T_r - 1.5194T_r^2 - 2.02512T_r^3 + 1.11422T_r^4 \quad (16)$$

Pour  $T_r$  compris entre 0.8 et 1.0

$$\delta = 0.29607 - 0.09045T_r - 0.04842T_r^2 \quad (17)$$

Pour  $T_r$  compris entre 0.2 et 1.0

Si  $V_{0.6}$  n'est pas disponible, on prend  $V_{SC} = V_c$  (volume critique)

**2-1-d -5-Equation de Harkinson -Thomson pour les liquides saturés (1979) :**

En se basant toujours sur la corrélation de base des états correspondants de Curl et Pitzer ,Harkinson et Thomson ont développé la méthode de Costald pour l'estimation de la densité des liquides saturés ,purs .

$$\frac{V_S}{V^*} = V_R^{(0)} [1.0 - \omega_{SRK} V_R^{(\delta\delta)}] \quad (18)$$

OU:

$$V_R^{(0)} = 1 + a(1-T_r)^{1/3} + b(1-T_r)^{2/3} + c(1-T_r) + d(1-T_r)^{4/3} \quad (19)$$

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

Pour  $T_r$  compris entre 0.25 et 0.95

$$V_R^{(6)} = [e + f(T_r) + gT_r^2 + hT_r^3] / (T_r - 1.00001) \quad (20)$$

$\omega$  : Facteur acentrique donné par l'équation de Soave-Redlich-kwong

Pour  $T_r$  compris entre 0.25 et 1.0

Avec :

$$\begin{aligned} a &= -1.52816 & b &= 1.43907 \\ c &= -0.81446 & d &= 0.190454 \\ e &= -0.296123 & f &= 0.386914 \\ g &= -0.0427258 & h &= -0.04480645 \end{aligned}$$

$$V^* = RT_c / P_c (A + B - \omega_{SRK} + C - \omega_{SRK}^2) \quad (21)$$

$V^*$  : est appelé le volume caractéristique en ml/mole, il doit être déterminé pour chaque composé

Les valeurs des paramètres A, B, C sont données dans la littérature

### 2-1-d -6-Equation de Chueh-Prausnitz :

Cette équation donne la densité en fonction de la densité du liquide saturé et de la pression de vapeur de l'hydrocarbure.

$$\rho = \rho_s \left( 1 + \frac{9 \cdot Z_c \cdot A (P - P_{vap})}{T_c} \right)^{\frac{1}{9}} \quad (22)$$

Avec :

$$A = (1 - 0,89 \cdot \omega) \cdot [\exp(6,954 - 76,2853 \cdot T_r + 191,306 T_r^2 - 203,5472 \cdot T_r^3 + 82,7631 \cdot T_r^4)] \quad (23)$$

$\rho_s$  est donné par la relation :

$$\rho_C / \rho_s = V_r^{(0)} + \omega \cdot V_r^{(1)} + \omega^2 V_r^{(2)} \quad (24)$$

Avec :

$$V_r(j) = a_j + b_j T_r^2 + d_j T_r^3 + e_j / T_r + f_j \ln(1 - T_r) \quad (25)$$

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

$\rho_C$  : peut être remplacée par une densité de référence connue

### 2-1-d -7-Corrélation de Skander –Chitour (1996) :

La corrélation proposée est basé sur la méthode de contribution de groupe

$$d_4^{20} = a + \frac{b}{[1 + (Nc/C)]^d} \quad (26)$$

Avec a, b, c, d constantes données pour les différentes familles :

**Tableau1** : valeurs des coefficients de la corrélation de Chitour et Coll.

famille	a	b	c	d
Paraffines	0,069565408	0,77788982	2,1733177	-1,1293012
Naphtenes	0,74856893	0,091408515	9,3554691	-2,2602122
aromatiques	0,85429415	1,290834	1,6227784	3,0424987

### 2-1-d -8-Corrélation de Dermoune-Chitour (1990) :

Ces corrélations sont valables pour les fractions pétrolières légères dont les températures d'ébullition sont :

Paraffines:  $35 < T_{eb} < 175^\circ\text{C}$

Naphtenes :  $50 < T_{eb} < 185^\circ\text{C}$

Aromatiques :  $80 < T_{eb} < 185^\circ\text{C}$

Elles sont basées sur la compilation des valeurs données par l'API projet 44, pour les différentes familles d'hydrocarbures.

$$\ln(d_p) = 7.7510M + 3.835 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.5613 \quad (27)$$

$$\ln(d_N) = 1.887 \times 10^{-4} M + 1.044 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.7469 \quad (28)$$

$$\ln(d_A) = -1.889 \times 10^{-4} M - 1.005 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.8965 \quad (29)$$

**2-1-d -9-Corrélation de Bouamra-Chitour (1991):**

Ces corrélations sont valables pour les fractions pétrolières lourdes à partir de 200°C, les domaines d'application sont les mêmes que ceux cités pour la masse molaire :

$$d_p = -14,310^{-11}Teb^3 - 7,7310^{-8}Teb^2 + 49,4410^{-5}Teb + 0,840 \quad (30)$$

$$d_o = 76,610^{-11}Teb^3 - 1,8010^{-6}Teb^2 + 15,5310^{-4}Teb + 0,341 \quad (31)$$

$$d_N = 29,8610^{-11}Teb^3 - 7,7210^{-7}Teb^2 + 72,6510^{-5}Teb + 0,5995 \quad (32)$$

$$d_A = -1,45710^{-8}Teb^3 + 2,86Teb^2 - 1,8710^{-2}Teb + 0,490 \quad (33)$$

**2-2-La masse molaire :**

La masse molaire est une caractéristique physico-chimique très importante. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur «moyenne » de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière.

La mesure au laboratoire s'effectue moyennant différentes méthodes : cryoscopie, ébullioscopie, osmomètre et spectrométrie de masse.

La masse moléculaire d'un corps pur est aisément calculée à partir de sa structure chimique.

**2-3-Le volume molaire :**

Le volume molaire d'un corps pur est le volume qu'occupe une mole de ce corps à une température donnée T et une pression donnée P. Il est relié à la masse molaire M et à la densité d par la relation suivante:

$$V_M = \frac{M}{d_4^T}$$

**2-4-La tension superficielle :**

Les molécules situées à la surface d'un liquide en équilibre avec une phase gazeuse, sont soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur du liquide. La surface de séparation est ainsi soumise à une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle

### **3-Les propriétés optiques: [20], [2], [1]**

#### **3-1-Indice de réfraction:**

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction.

L'indice de réfraction correspond au facteur de proportionnalité existant entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction lors du passage d'un rayon lumineux de l'air vers la substance étudiée. Généralement, la mesure est effectuée par rapport à la raie D jaune du sodium et à 20°C (589.3 μm). Le test de mesure de cette propriété couvre l'intervalle des indices compris entre 1.33 et 1.60. Il est régi par la norme ASTM D1218 qui utilise le réfractomètre d'ABBE.

L'indice de réfraction est une propriété fondamentale qui peut être utilisée en conjonction avec d'autres propriétés pour caractériser les hydrocarbures et leurs mélanges et ce, par le biais des facteurs de caractérisation spécifiques ou des méthodes de calcul de la composition par familles chimiques.

L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle l'expérience est faite et de la longueur d'onde de la lumière utilisée. L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule

$$n_D^{t_0} = n_D^t - 4.10^{-4} \cdot (t_0 - t) \quad (34)$$

$$t_0 = 20^\circ\text{C}$$

t : température à la détermination expérimentale de l'indice de réfraction

#### **3-1-1-Les corrélations : [2]**

##### **3-1-1-a-Equation de Sellmeier-Drude :**

Ces auteurs présentent une corrélation de la forme

$$n^2 - 1 = \frac{B}{v_0^2 - v^2} \quad (35)$$

Ou

n : indice de réfraction

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

B : constante caractéristique de la substance, elle est donnée par

$$B = \frac{N.e}{3,14.m_0} \quad (36)$$

$V_0$  : fréquence des électrons intervenant dans la dispersion

V : fréquence de la lumière

e : charge de l'électron

$m_0$  : masse de l'électron =  $9,1066.10^{-28}$

N : nombre d'électron dispersés par millimètre, donné par

$$N = k. d .b. A /M \quad (37)$$

Ou

k : nombre d'électrons dispersés par liaison par formule

b : nombre de liaison par molécule

d : densité

M : masse molaire

A : nombre d'Avogadro =  $6,0238.10^{23}$

### **3-1-1-b-Equation de Lipkin-Martin :**

Ces auteurs présentent une relation de la forme

$$n = (69.878 d - 0.4044 Ad - 0.797 A + 136.566) \frac{1}{K} \quad (38)$$

Ou

$$K = (5.543d - 0.746A + 126.683) \quad (39)$$

n : indice de refraction a 20°C

d : densité a 20°C

A :  $-10^5 \alpha$

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

$\alpha$  : coefficient de température de la densité, donné par :

$$10^5 \alpha = -55.3 - 3516 / (M+12) \quad (40)$$

M : masse molaire

### 3-1-1-c-correlation de Riazi-Daubert :

Cette corrélation est basée sur la connaissance de l'indice de corrélation (paramètre de Huang)

$$n = \left[ \frac{2I + 1}{I - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

I : indice de corrélation

### 3-1-2-Indice de réfraction d'un mélange d'hydrocarbure :

#### 3-1-2-a-Corrélation de Skander-Chitour :(1997) [2], [1]

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{Nc}{c}\right)^d} \quad (42)$$

Les constantes de l'équation sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 2:** valeurs des constantes a, b, c, d

Famille	a	b	c	d
Paraffines	1.0383849	0.43547681	1.9777596	-1.1058713
Naphtènes	1.4044036	0.063993849	8.998799	-2.1008282
aromatiques	1.4795363	0.032544169	7.6142466	2.7867861

#### 3-1-2-b-Corrélation de Zidelkhier-Chitour :

$$n_p = 256 + 0.029N - 0.018N^2 + 5.311.10^{-5} N^3 - 5.991.10^{-7} N^4 \quad (43)$$

$$n_N = 1.322 + 0.0215N - 0.014N^2 + 5.311.10^{-5} N^3 - 5.041.10^{-7} N^4 \quad (44)$$

$$n_O = 1.277 + 0.027N - 0.017N^2 + 5.156.10^{-5} N^3 - 5.882.10^{-7} N^4 \quad (45)$$

$$n_A = 1.531 - 0.079N + 0.0005N^2 + 0.0217N^3 - 0.0002N^4 \quad (46)$$

### 3-2-Indice de corrélation : [4], [2]

#### 3-2-1-Définition

L'indice de corrélation I encore appelé facteur de caractérisation de HUANG est défini par :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (47)$$

n : l'indice de réfraction à 20°C

Ce facteur a été proposé comme critère d'identifications de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures. Il croit des paraffines aux aromatiques.

Les variations de cet indice à l'intérieur des trois principales familles d'hydrocarbures rencontrées dans les pétroles bruts sont les suivantes :

Paraffines : 0.267 - 0.273

Naphtènes : 0.278 - 0.308

Aromatiques : 0.298 - 0.362

#### 3-2-2-Les corrélations :

Il existe plusieurs corrélations pour l'estimation de l'indice de corrélation

##### 3-2-2-a-Corrélation de Riazi-Daubert (1987) [22], [2]

À partir de la température normale d'ébullition et de la spécifique gravity, ces auteurs proposent une corrélation globale de la forme :

$$I = a \times \exp \left( b \times \theta_1 + c \times \theta_2 + d \times \theta_1 \theta_2 \right) \times \left( \theta_1 \right)^e \times \left( \theta_2 \right)^f \quad (48)$$

a, b, c, d et f sont des constantes qui dépendent des deux propriétés physiques  $\theta_1$  et  $\theta_2$  choisies dans le cas où  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont la température d'ébullition  $T_{eb}$  et la spécifique gravity spgr respectivement la relation devient :

**Pour MM =(70-300)g/mole et  $T_{eb} =(80- 300)^\circ\text{F}$**

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

$$I = 0.02266 \times \exp \left( 3.905 \times 10^{-4} T_{eb} + 2.468 \text{ spgr} - 5.704 \times 10^{-4} T_{eb} \text{ spgr} \right) \times (T_{eb})^{5.721 \times 10^{-2}} \times (\text{spgr})^{-0.72} \quad (49)$$

**Pour MM=300-600 et Teb=650 -1000°F**

$$I = 2.341 \times 10^{-2} \times \exp \left( 6.464 \times 10^{-4} T_{eb} + 5.144 \text{ spgr} - 3.289 \times 10^{-4} T_{eb} \text{ spgr} \right) \times (T_{eb})^{5.721 \times 10^{-2}} \times (\text{spgr})^{-3.333} \quad (50)$$

Ou

Teb : température normale d'ébullition en °R

Spgr : specific gravity 60 :60°F

La deviation maximale moyenne est de 0.5°/°

### **3-2-2-b-Corrélation de Riazi-Daubert(1980)[28]**

a partir de la température du point 50°/° distillé. De la masse molaire et de la densité, ces deux auteurs ont proposé une corrélation comme suite :

**Pour mMM<200**

$$I = 0.003583 (T_{eb})^{1.0147} \left( \frac{MM}{103d} \right)^{-0.3984} \quad (51)$$

**Pour MM>200**

$$I = 0.0014 (T_{eb})^{1.09} \left( \frac{MM}{103d} \right)^{-0.3984} \quad (52)$$

Ou

Teb : température du point 50°/°

M : masse molaire

d : densité a 20°C

### **3-2-2-c-Corrélation de Riazi [2]**

Elle est définie de la façon suivante

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange

$$I = 1.896 (T_{eb})^{-3} \left( MM \frac{1}{d} \right)^{-0.4439} \quad (53)$$

Teb : température normale d'ébullition en °R

### 3-2-2-d-Corrélation de Riazi-El sahhaf (1996) [23]

Ces auteurs proposent une équation pour estimer l'indice de corrélation des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, alkylcyclohexanes et n-alkylcyclobenzènes à partir de la masse molaire

$$\ln (\theta_{\infty} - \theta) = a - b (MM)^c \quad (54)$$

Ou

$\theta=1$  : pour les n-paraffines, alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes

$\theta=-1$  dans le cas des n- alkylbenzenes

$\theta_{\infty}$  : Indice de corrélation de l'hydrocarbure dont la masse molaire tend vers l'infini

MM : masse molaire

a, b, c et d sont des constantes dépendant de la famille de l'hydrocarbure dont les valeurs sont données dans le tableau suivant :

**tableau 3:** valeurs des constantes a,b,c pour chaque famille d'hydrocarbure

Familles	$I_{\infty}$	a	b	c
n alcanes	0.2833	87.6593	86.62167	0.01
n alkylcyclopentanes	0.283	87.55238	86.97556	0.01
n alkylcyclohexanes	0.277	-2.45512	0.05636	0.7
n alkylbenzenes	-0.2829	137.0918	135.433	0.01

## 4-Les propriétés thermodynamiques [1], [4] :

### 4-1-La capacité calorifique :

La capacité calorifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de cette substance pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime

## **Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange**

en  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  dans le système S.I. Elle est définie soit à pression constante  $C_p$ , soit à volume constant  $C_v$  :

### **4-2-Enthalpie et enthalpie de formation:**

L'enthalpie d'une substance est définie comme étant la quantité de chaleur contenue dans ce système dont l'état thermodynamique est défini par une pression  $P$  et une température  $T$  données.

Les variations d'enthalpies entre deux états fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer pour passer de l'un à l'autre. L'enthalpie s'exprime en fonction de la capacité calorifique par la relation :

$$H = \int C_p \cdot dT + \lambda$$

$\lambda$  Étant l'enthalpie de changement d'état s'il a lieu.

### **4-3-Entropie [1]**

L'entropie d'un système définie comme une mesure du désordre, est une caractéristique particulièrement importante

Par définition, l'entropie de tout corps pur, solide, cristallisé est nulle à la température zéro absolu.

## **5-Les propriétés spécifiques au pétrole brut [1], [4]:**

### **5-1-Facteur de caractérisation de Watson**

Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P (Universal Oil Products) ont introduit la notion de facteur de caractérisation  $K_{uop}$  pour discriminer entre les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$K_{uop} = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr}$$

Où  $T_b$  ( $^{\circ}\text{R}$ ) et  $SpGr$  sont respectivement la température d'ébullition et la specific gravity à  $60^{\circ}\text{F}$ . Ce paramètre intervient comme paramètre intermédiaire dans de nombreuses méthodes de calcul d'autres propriétés.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

## **Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange**

Paraffines : 13.1- 13.5

Naphtènes : 10.5- 13.2

Aromatiques : 9.5- 12.5

### **5-2-Paramètre I/d [1] :**

Ce nouveau facteur a été défini par Vakili-Nezhaad et Madarress (2002) pour caractériser les fractions d'hydrocarbures et les pétroles bruts, au même titre que le facteur de caractérisation de Watson ou le facteur de Huang. Sur la base de la relation de Lorentz-Lorenz et de la nature additive de la réfraction molaire, ces auteurs ont proposé ce nouveau facteur comme suit :

$$R_f / M = I / d$$

Où  $R_f$  est la réfraction molaire,  $M$  la masse moléculaire,  $I$  l'indice de corrélation de Huang et  $d$  la densité du produit mesurée à la même température que l'indice de réfraction.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines : 0.333-0.410

Naphtènes : 0.329- 0.331

Aromatiques : 0.278- 0.324

Contrairement aux autres facteurs de caractérisation, le nouveau paramètre I/d permet de délimiter avec précision les plages de valeurs correspondant aux différentes séries homologues d'hydrocarbures telles que les paraffines, les naphtènes et les aromatiques et ce, sans chevauchement entre les domaines des trois familles.

### **6-Les propriétés critiques [12]:**

Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques; la séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de

## **Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélange**

prévoir le comportement des substances dans un large domaine de températures et de pressions par le biais de la loi des états correspondants ou des équations d'état.

---

*Chapitre III*  
*Méthode de contribution de*  
*groupe*

---

# Méthode de contribution de groupes

## Méthodes de contribution de groupes : [21]

### 1-Introduction

On rassemble sous le terme de "méthodes de contribution de groupes" l'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules.

Les méthodes de contribution de groupes sont régulièrement étudiées. Elles permettent un calcul rapide et simple de différentes grandeurs thermodynamiques de substances pures ou de mélanges.

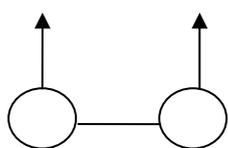
En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation ( $\Delta_f H^\circ$ ), les capacités calorifiques ( $c_{p,g}$ ) et les entropies ( $S^\circ$ ).

### 2-Fondement thermodynamique [12], [1]

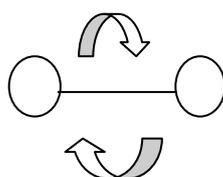
Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie.

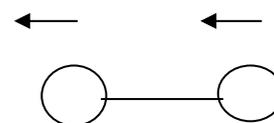
Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques  $\epsilon_i$  des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



Translation



rotation



vibration

## Méthode de contribution de groupes

---

La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (55)$$

Où  $n_i$  représente le nombre de molécules occupant le niveau  $\varepsilon_i$ .

En utilisant la relation de proportionnalité entre  $n_i$  et la constante de Boltzman et en posant

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (56)$$

On arrive à démontrer que l'énergie interne ainsi que toutes les fonctions thermodynamiques qui en découlent sont liées à la fonction de partition  $Q$  de la manière suivante :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (57)$$

$Q$  représente la fonction de partition totale. Elle est liée aux fonctions de partition relatives aux différents mouvements de translation, rotation et vibration de la molécule par la relation suivante :

$$Q \text{ (totale)} = Q \text{ (translation)} \times Q \text{ (rotation)} \times Q \text{ (vibration)}$$

Les deux premiers termes sont fonction des paramètres caractéristiques de la molécule (masse moléculaire dans le cas du mouvement de translation, symétrie et moment d'inertie dans le cas des mouvements de rotation). Quand aux mouvements de vibration, la fonction de partition correspondante est fonction des fréquences de vibrations.

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire.

En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concerné différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.

### **3- Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs.**

#### **3-1-Démarche suivie [12], [6].**

La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après.

# Méthode de contribution de groupes

## 1ère Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995) développée par The Institute of Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994) développée par The Thermodynamic Research Center de l'Université de Houston au Texas. Cette opération a permis de recueillir les valeurs de propriétés étudiées pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques: normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

## 2ème Etape : Définition des groupements structuraux

A partir de la base de données établie, nous avons procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures

**Tableau 4 :** groupements chimiques de chaque famille d'hydrocarbures

Groupements structuraux	Familles
$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$	Normales paraffines
$-\text{CH}<$ $>\text{C}<$	Paraffines ramifiées
$=\text{CH}_2$ $=\text{CH}-$ $=\text{C}<$ $=\text{C}=\text{}$	Alcènes (ou oléfines)
$\equiv\text{CH}$ $\equiv\text{C}-$	Alcynes

En choisissant ces groupements, nous faisons la distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et un groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la contribution qui est attribuée au groupement  $-\text{CH}_2-$  du n-hexane n'est pas la même que celle du  $-\text{CH}_2-$  dans le cyclohexane, de même que le groupement  $=\text{CH}-$  dans le 1-hexène et dans le benzène. Pour les facteurs correctifs, nous n'avons retenu que les corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.

## Méthode de contribution de groupes

### 3ème Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements

La démarche suivie pour introduire les termes d'interactions dans la corrélation de contribution de groupes est la suivante:

- 1- Ecrire la formule semi-développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.
- 2- Définir les termes principaux d'interactions. Les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques et leurs groupements.
  - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A
  - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B-, -B-B-B- et -B-B-A, ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
- 3- Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille

**Tableau 5 :** Groupements principaux d'interactions des n paraffines, iso paraffines, alcènes et alcynes

<b>Groupements principaux d'interactions</b>			
<b>n-paraffines</b>	<b>Isoparaffines</b>	<b>Alcènes</b>	<b>Alcynes</b>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>3</sub> ...-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C- -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C- CH <sub>3</sub> -CH-CH- CH <sub>3</sub> -C-CH- -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-C- -CH-CH <sub>2</sub> -C- -CH-CH-C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH= -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C= -CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH- CH <sub>3</sub> -CH=CH- CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C=CH-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡ CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH≡C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -C≡C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡ -C≡C-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-C≡ -C≡C-CH- CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -C≡ CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-

## Méthode de contribution de groupes

**Tableau 6 :** Groupements principaux d'interactions des naphthènes et des aromatiques

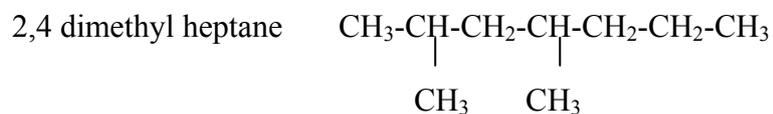
	<b>Cycles</b>	<b>Ramifications</b>	<b>Cycles-Ramifications</b>
<b>Naphtènes</b>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH-CH- -CH-CH-CH- -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C- -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -C-CH- -CH <sub>2</sub> -CH-C- -CH-CH <sub>2</sub> -CH- -C-CH <sub>2</sub> -CH- -C-CH <sub>2</sub> -C-	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3r</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>2r</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>3r</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>c</sub> - -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>c</sub> - CH <sub>3r</sub> -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>c</sub> - CH <sub>3r</sub> -C <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>3r</sub> -C <sub>c</sub> -CH <sub>3r</sub> -
<b>Aromatiques</b>	=CH-CH=CH- =CH-CH=C- -CH=CH-C= -CH=C-CH= -C=CH-C= -C=C-CH= =C-C=CH- =C-C=C-	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$  \begin{array}{l}  \text{-CH}_{2r}\text{-}\overset{\text{  }}{\text{C}}\text{-CH=} \\  \text{-CH}_{2r}\text{-C=CH-} \\  \text{-CH}_{2r}\text{-CH}_{2r}\text{-C=} \\  \text{CH}_{3r}\text{-C=CH-} \\  \text{CH}_{3r}\text{-C-CH=} \\  \text{CH}_{3r}\text{-CH}_r\text{-C=} \\  \text{CH}_{3r}\text{-C=C=} \\  \text{-CH}_r\text{-C-C=}  \end{array}  $

Avec : **r** : ramification

**c** : cycle.

### Exemple d'application

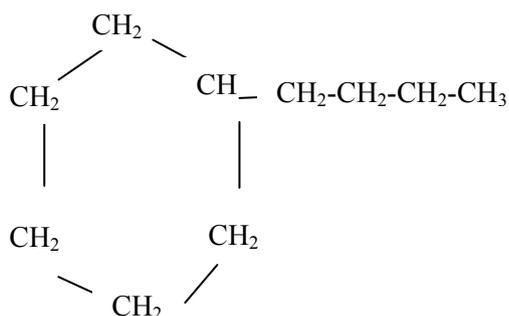
#### Iso-paraffines :



## Méthode de contribution de groupes

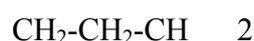
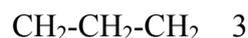
---

### Naphtenes:

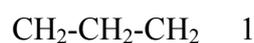
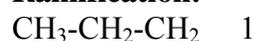


### Butyl cyclohexane:

### Cycle:



### Ramification:



### Cycle-ramification:



### 4ème Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

Pour établir nos corrélations; nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée  $F(\theta)$  reliant la propriété  $\theta$  et les contributions  $\Delta\theta_i$  et  $\Delta\theta_j$  des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type  $i$  et  $j$ , tel que le montre l'équation suivante:

$$F(\theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j)^n \quad (58)$$

$F$  est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau (). Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot).

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes avec interactions permettent de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupes avec interactions sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts absolus moyens AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

## Méthode de contribution de groupes

**Tableau7** : les différents types d'équations

N°eq	F(θ)
1	$\theta = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
2	$\exp(\theta/p) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
3	$1/\theta^p = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
4	$M/\theta = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
5	$T_{eb}/\theta = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
6	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
7	$\exp(\theta/p) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
8	$1/\theta^p = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
9	$M/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
10	$T_{eb}/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
11	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
12	$\exp(\theta/p) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
13	$1/\theta^p = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
14	$M/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
15	$T_{eb}/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
16	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
17	$\exp(\theta/p) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
18	$1/\theta^p = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
19	$M/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
20	$T_{eb}/\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$

### 5ème Etape : Sélection des nouvelles corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt testées, nous avons retenu, dans une première phase, et pour chacune des propriétés étudiées, les équations ayant fourni relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures. Dans une seconde phase, nous avons appliqué aux équations présélectionnées le deuxième critère de sélection en choisissant pour chaque propriété l'équation qui permet d'extrapoler au mieux la propriété lorsque le nombre de carbone augmente.

## Méthode de contribution de groupes

### 6ème Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes basées sur la structure moléculaire et recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence.

#### 3-2-Résultats obtenus

#### 3-2-a-Sélection de la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de réfraction $n_{20^\circ\text{C}}$ des hydrocarbures purs :

En suivant la démarche citée précédemment, nous avons regroupé dans le tableau (8) les déviations absolues moyennes(AAD) enregistrées par les méthodes de contribution de groupe avec et sans interactions intramoléculaires par rapport aux données de référence

**Tableau 8 : Ecart enregistré par les corrélations de contribution de groupes sans et avec interactions intra moléculaires pour le calcul de l'indice de réfraction**

Famille	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		Alcynes		naphènes		aromatiques		AAD	
Intervalle	C5-C40		C5-C11		C5-C40		C5-C39		C5-C42		C6-C42			
N <sup>bre</sup> points	36		294		182		82		166		116		760	
Méthodes	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI
Eq,1	0,7	0,7	0,4	0,2	0,6	1,1	0,7	0,4	0,8	-	1,4	0,1	0,8	-
Eq,2	0,7	0,6	0,4	0,2	0,6	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	1,2	0,1	0,7	0,3
Eq,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,5	0,2	0,4	0,4	0,6	0,3	1,4	0,1	0,8	0,2
Eq,4	0,03	0,02	0,2	0,1	0,4	0,8	0,3	0,7	0,6	0,4	0,6	0,06	0,4	0,4
Eq,5	4,5	4,2	1,8	0,5	3,1	2,9	5,4	3,2	-	5,3	-	1,8	-	2,9
Eq,6	0,7	0,6	0,4	0,2	0,6	0,4	0,7	0,4	0,8	0,4	1,4	0,1	0,8	0,3
Eq,7	0,7	0,6	0,4	0,2	0,6	0,2	0,6	0,3	0,7	0,4	1,2	0,1	0,7	0,3
Eq,8	0,2	0,6	0,3	0,1	0,5	0,2	0,4	0,4	0,6	0,5	1,4	0,1	0,6	0,3
Eq,9	0,03	0,02	0,2	0,1	0,4	0,4	0,3	0,7	0,6	0,2	0,6	0,07	0,4	0,4
Eq,10	4,5	4,2	1,8	0,5	3,1	2,4	5,4	3,2	3,4	2,5	2,3	1,8	3,3	2,1
Eq,11	0,04	0,6	0,3	0,1	1,7	0,1	0,4	0,4	1,7	0,2	4,4	0,1	1,6	0,2
Eq,12	0,04	0,6	0,3	0,1	1,9	0,1	0,4	0,3	1,3	0,3	-	0,1	-	0,2
Eq,13	0,4	0,02	0,3	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,6	0,3	1,3	0,1	0,6	0,2
Eq,14	0,003	0,005	0,2	0,1	0,4	0,4	0,3	0,7	0,6	0,3	0,6	0,06	0,4	0,4
Eq,15	0,04	3,9	0,6	0,3	0,5	0,4	0,7	0,7	0,9	0,7	0,8	0,5	0,7	0,7
Eq,16	0,4	0,6	1,3	0,3	1,6	0,1	1,0	0,4	3,1	0,2	5,1	0,1	2,5	0,2
Eq,17	0,01	0,6	0,3	0,1	0,5	4,9	0,4	0,1	2,6	0,5	4,2	0,1	1,5	1,4
Eq,18	0,01	0,02	0,3	0,1	0,4	0,1	0,4	0,4	0,6	0,2	1,0	0,1	0,5	0,2
<b>Eq,19</b>	<b>0,002</b>	<b>0,003</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>	<b>0,07</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>
Eq,20	0,04	1,0	0,6	0,3	0,5	0,4	0,7	0,7	0,9	0,6	0,8	0,3	0,7	0,5

**CGSI** : méthode de contribution de groupes sans interactions (doctorat de Nachida Skander) (2004) [1]

**CGAI** : méthode de contribution de groupes avec interactions

## Méthode de contribution de groupes

### Interprétation des résultats

D'après les résultats précédents, nous pouvons remarquer que le premier critère de sélection (AAD faible) semble être vérifié pour toutes les équations testées, Néanmoins, nous ne retiendrons dans un premier temps que celles qui ont fourni des écarts inférieurs à 1%. La sélection de la meilleure corrélation sera donc basée principalement sur le 2<sup>ème</sup> critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. La valeur de l'indice de réfraction de 1.476, donnée par Whuitier (1972)[4] et correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les indices des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées, est prise alors comme référence pour sélectionner la meilleure corrélation. Sur la base de cette référence, nous avons retenu l'équation 19 qui s'avère également la plus performante. Les paramètres de l'équation choisie sont regroupés dans le tableau suivant

**Tableau9:** Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour le calcul de l'indice de réfraction à 20°C

n paraffines		iso paraffines	
Equation	eq19	équation	19
<b>Paramètres</b>		<b>paramètres</b>	
a	-83,3	a	-55,8562
b	86,6	b	99,2
c	-44,9	c	-29,1205
m	-0,0164	m	0,9495
d	-44,9	d	-29,1205
n	-0,0164	n	0,9495
<b>Groupements structuraux</b>		<b>Groupements structuraux</b>	
CH <sub>3</sub>	0,7515	-CH <sub>3</sub>	0,957
CH <sub>2</sub>	0,7411	-CH <sub>2</sub> -	0,211
<b>Groupements d'interactions principaux</b>		-CH-	-0,563
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,2491	-C-	-1,34
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,6317	<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,00062
		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	0,00167
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,01480
		CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	0,00466
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,00504
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,01170
		CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,00010
		CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,00319
		CH <sub>3</sub> -CH-CH	0,00118
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,00867
		CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,00035
		CH <sub>3</sub> -C-CH	0,00342
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,00731
		CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,00156
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0,00003

Suite

## Méthode de contribution de groupes

<b>Oléfines</b>		<b>alcynes</b>	
équation	<b>19</b>	équation	<b>19</b>
<b>Paramètres</b>		<b>paramètres</b>	
a	45,5	a	8,18
b	89,7	b	0,870
c	-38,8	c	1,74
m	1,00	m	1,0107
d	-38,7813	d	1,7361
n	1,00	n	1,0107
<b>Groupements structuraux</b>		<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,1429	-CH <sub>3</sub>	2,48
-CH <sub>2</sub> -	0,7909	-CH <sub>2</sub> -	2,2009
-CH<	1,39	≡ CH	1,7915
>C<	1,98	≡ C-	2,9983
=CH <sub>2</sub>	-0,913	<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
=CH-	-0,298	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	-0,5823
=C<	0,282	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-1,1026
<b>Groupements principaux d'interactions</b>		CH≡C-CH <sub>2</sub>	-0,5748
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,005	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,0977
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,012	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,1855
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	0,000	C≡C-CH <sub>2</sub>	-1,8831
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,011	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	-2,1123
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -	0,014	C≡C-CH <sub>3</sub>	
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-0,031		
CH <sub>3</sub> -CH-CH=	0,017		
CH <sub>2</sub> -CH=CH	-0,026		
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	0,008		
CH <sub>3</sub> -C=CH-	0,016		
<b>Termes de position</b>			
Cis	-0,005		
trans	-0,011		

Suite

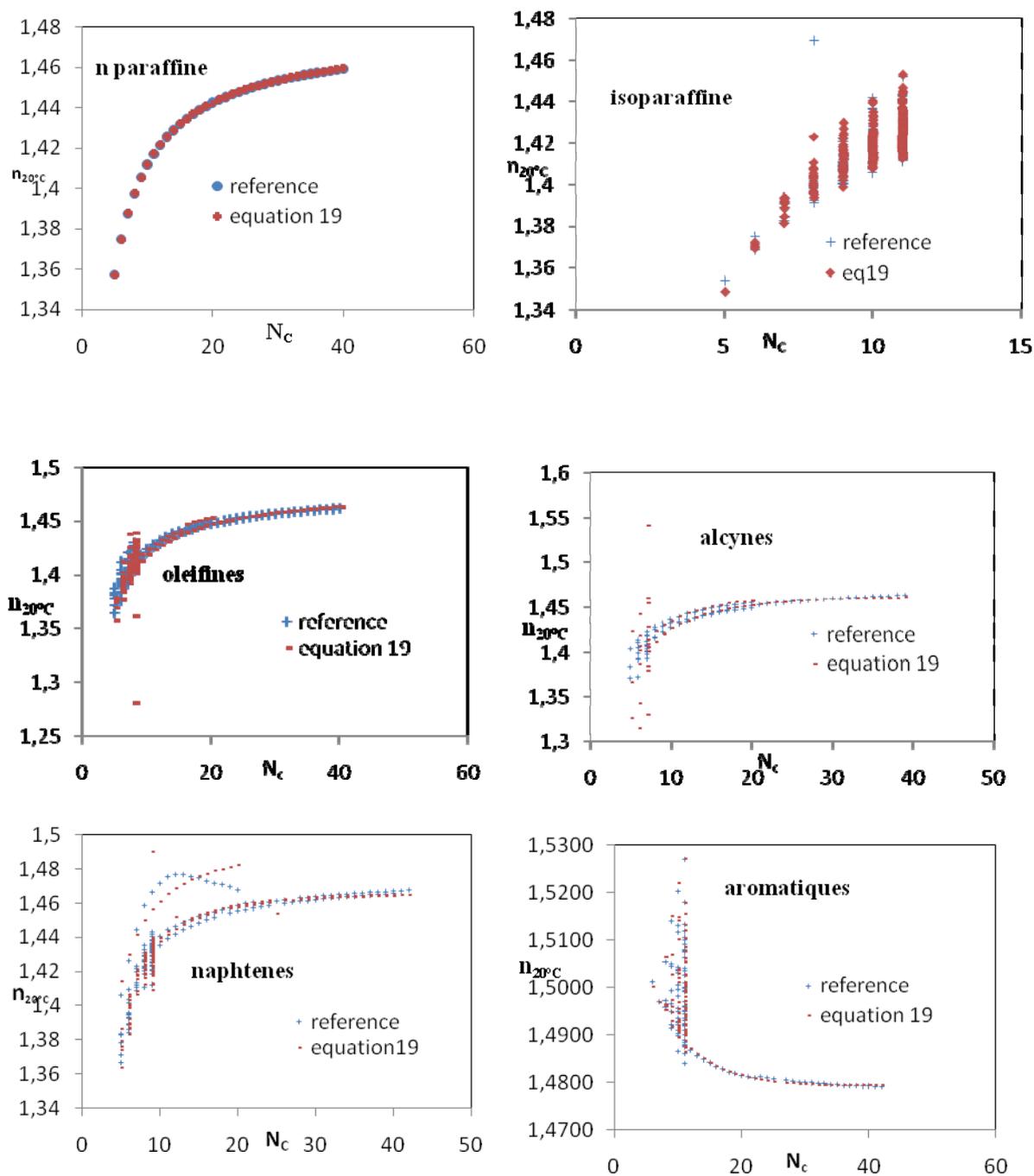
## Méthode de contribution de groupes

<b>naphènes</b>	
<b>équation</b>	<b>19</b>
<b>Paramètres</b>	
a	3,71
b	90,5
c	-39,1
m	0,9987
d	-39,0644
n	0,999
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	1,1754
-CH <sub>2</sub> -	0,745
-CH-	0,292
-C-	-0,0311
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>Cycle</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,0115
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,0243
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,1021
CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,0764
CH-CH-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,0638
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,0655
CH <sub>2</sub> -C-CH	0,0354
CH <sub>2</sub> -CH-C	0,0291
CH-CH <sub>2</sub> -CH	-0,0265
C-CH <sub>2</sub> -CH	-0,0725
C-CH <sub>2</sub> -C	-0,0665
<b>Chaîne linéaire</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,000732
<b>Terme de position</b>	
Cis	-0,041
trans	-0,0324

<b>aromatiques</b>	
<b>équation</b>	<b>19</b>
<b>paramètres</b>	
a	-176
b	79,2
c	-80,8
m	-0,0413
d	-80,8
n	-0,0413
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,00424
-CH <sub>2</sub> -	0,1187
-CH<	0,234
>C<	0,346
=CH-	0,798
=C<	0,907
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>cycle</b>	
CH-CH=CH-	0,00032
CH-CH=C-	-0,00087
CH=CH-C=	0,00153
CH=C-CH=	0,00279
C=CH-C=	-0,00042
C=C-CH=	0,00029
C-C=CH-	-0,00008
C-C=CH-	-0,00207
<b>Ramification -cycle</b>	
CH-CH=CH-	-0,00004
CH-CH=C-	0,00077
CH=CH-C=	0,00261
CH=C-CH=	-0,00071
C=CH-C=	-0,00076

La variation de l'indice de réfraction en fonction du nombre d'atomes de carbone est représentée sur la figure suivante :

## Méthode de contribution de groupes



**Figure5 :** variation de l'indice de réfraction en fonction du nombre d'atomes de carbone

D'autre part la déviation enregistrée par notre corrélation pour les différentes familles chimiques est illustrée sur la figure suivante

## Méthode de contribution de groupes

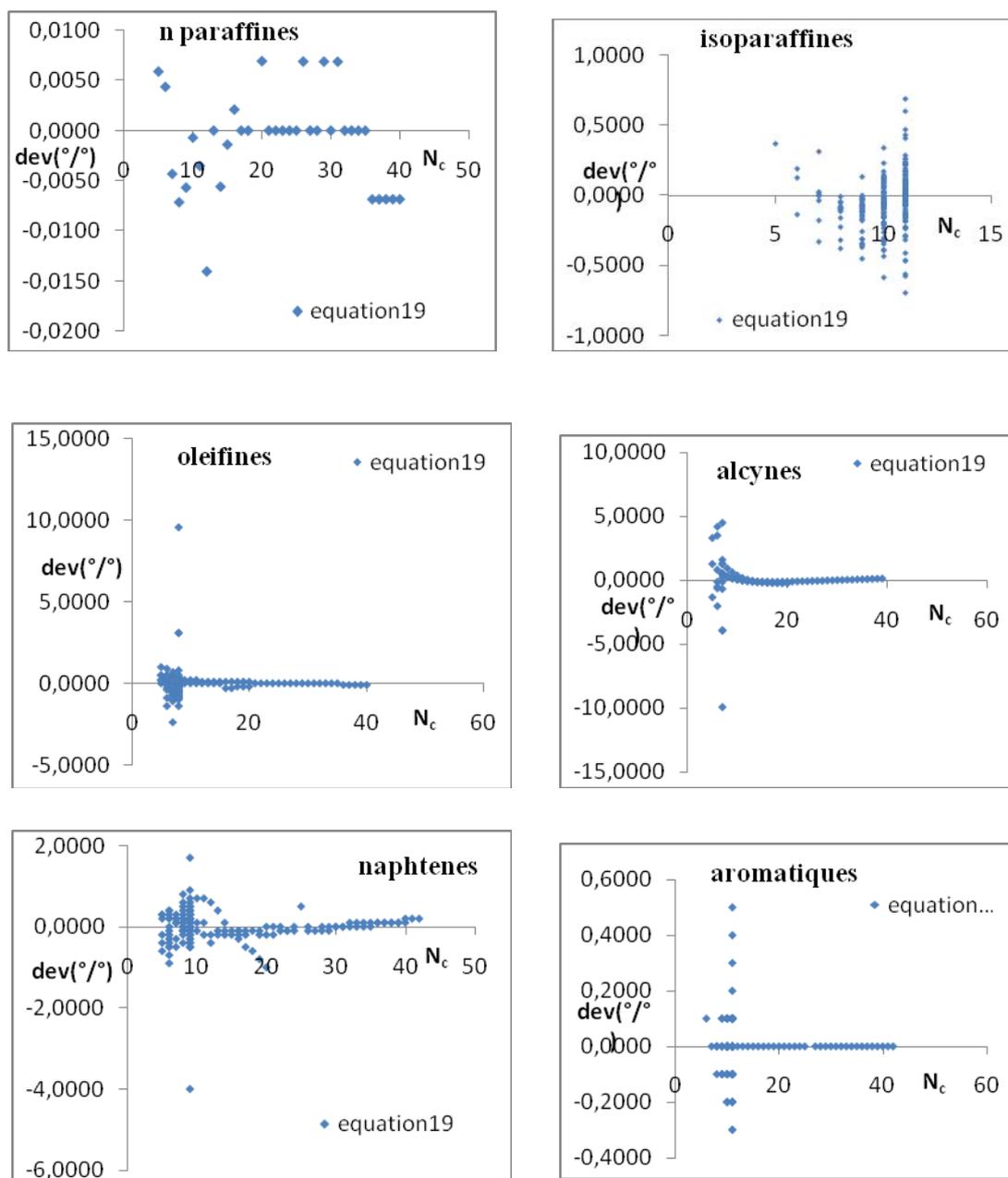


Figure6 : déviations enregistrées par la corrélation choisie

### 3-2-a-1-Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Pour étudier la fiabilité de la corrélation de contribution de groupes avec interactions, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation et ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Le tableau (10) donne les écarts moyens issus de cette comparaison

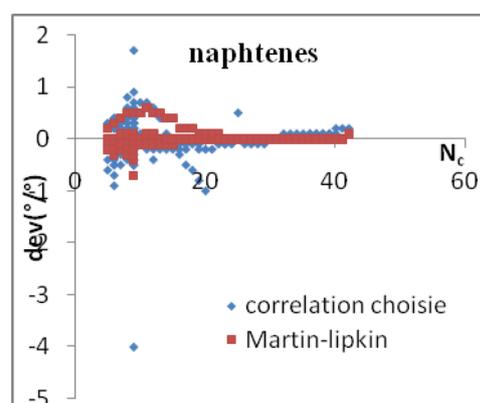
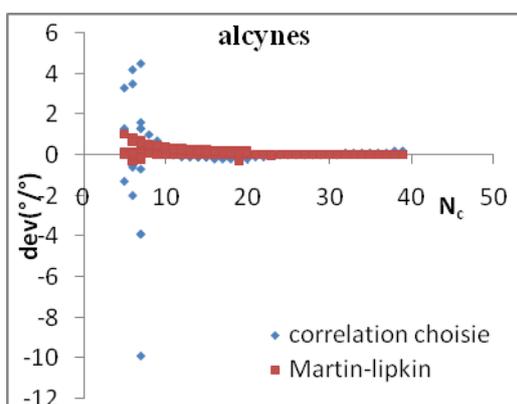
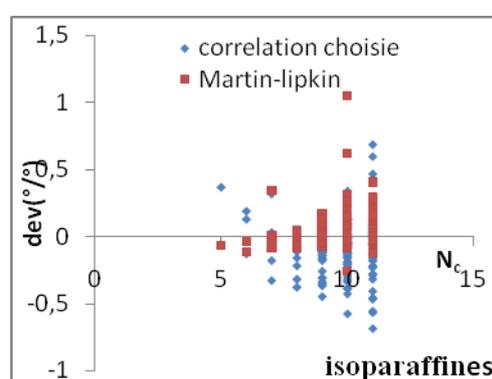
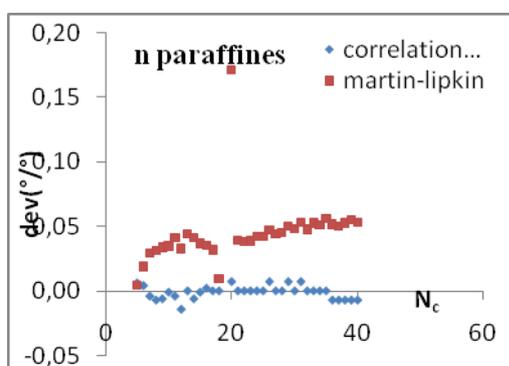
## Méthode de contribution de groupes

**Tableau 10 :** Comparaison de la corrélation choisie avec d'autres corrélations de la littérature

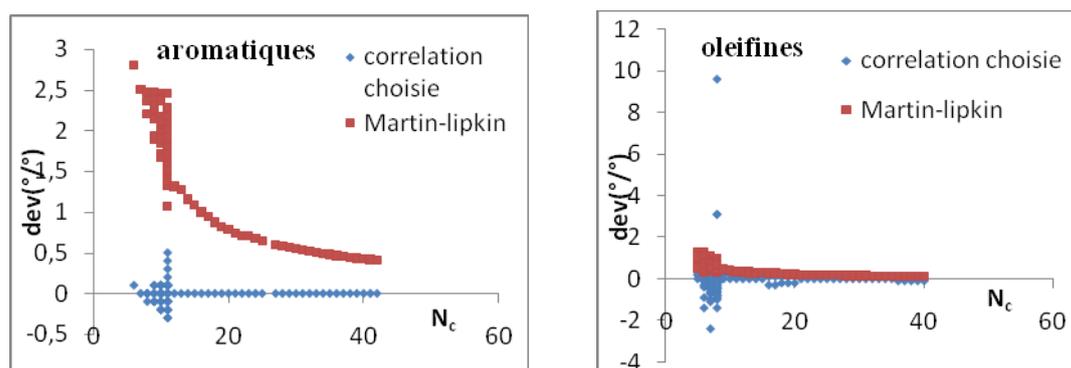
familles	n paraffines	Iso paraffines	oléfines	naphtènes	alcynes	aromatiques
intervalle	C5-C40	C5-C11	C5-C40	C5-C42	C5-C40	C6-C42
Eq19(CGAI)	0,03	0,13	0,40	0,30	0,70	0,07
LipkinMartin[2]	0,04	0,06	0,6	0,10	0,2	1,6
Skander-Chitour (2004)[1]	0,003	0,2	0,40	0,70	0,3	0,6

### Interprétation :

D'après le tableau précédent, nous remarquons que la corrélation choisie a donné de faibles erreurs par rapport à l'équation de Lipkin- Martin pour les aromatiques et des erreurs de même ordre de grandeur pour les familles des n paraffines et naphtènes, D'autre part, les déviations enregistrées par notre équation sont de même ordre de grandeur que celles obtenues par la corrélation de Skander- Chitour, à l'exception des n-paraffines pour lesquelles un écart nettement plus faible a été enregistré par cette dernière méthode.



## Méthode de contribution de groupes



**Figure 7** : comparaison de la corrélation choisie avec la littérature

### 3-2-b-Sélection de la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de corrélation des hydrocarbures purs :

Les valeurs de référence ont été collectées à partir de la banque de données TRC, le tableau suivant donne les déviations absolues moyennes enregistrées.

**Tableau 11: Ecarts enregistrés par les corrélations de contribution de groupes sans et avec interactions intra moléculaires pour le calcul de l'indice de corrélation**

Familles	n.paraffines		i.paraffines		oléifines		alcynes		naphènes		Aromatiques		AAD	
Intervalle	C5-C40		C5-C11		C5-C40		C5-C40		C5-C42		C6-C42			
N <sup>bre</sup> points	36		297		181		83		166		116		879	
méthodes	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI
Eq,1	2,6	2,0	1,3	0,6	2,1	1,2	1,9	1,1	2,8	7,3	3,4	0,4	2,1	2,1
Eq,2	-	0,4	-	0,5	-	0,5	-	0,5	-	0,9	-	0,4	-	0,6
Eq,3	-	2,0	-	0,6	-	1,2	-	1,1	-	2,4	-	0,4	-	1,1
Eq,4	0,2	0,1	1,0	0,8	15,7	0,9	1,5	0,6	5,9	1,4	5,5	0,3	5,6	0,8
Eq,5	3,7	3,3	1,5	0,6	9,7	2,1	4,6	3	5,9	6,1	4,3	1,9	4,8	1,4
Eq,6	2,6	2,0	1,3	0,6	2,1	1,2	1,9	1,1	2,8	1,4	3,4	0,4	2,1	1,0
Eq,7	2,5	0,4	1,3	0,6	2,1	0,5	1,9	0,5	2,7	1,4	3,4	0,4	2,1	0,7
Eq,8	2,6	1,9	1,3	0,6	2,2	0,9	2,0	1,1	2,9	1,4	3,9	0,3	2,3	1,5
Eq,9	0,2	0,1	1,0	0,8	15,7	0,9	0,8	0,6	5,9	0,9	5,5	0,3	5,5	0,7
Eq,10	3,7	3,3	1,5	0,6	9,7	2,1	4,6	3,0	5,9	2,3	4,3	1,9	4,8	1,7
Eq,11	2,6	1,9	1,3	0,5	2,7	1,2	1,9	1,1	2,8	0,5	3,5	0,4	2,3	0,7
Eq,12	-	1,5	-	0,5	-	0,6	-	0,5	-	1,0	-	0,9	-	0,7
Eq,13	0,4	0,09	1,0	0,5	1,4	0,4	1,0	0,3	1,6	2,1	44,5	0,4	6,9	0,7
Eq,14	0,1	0,01	1,0	0,8	15,7	0,8	0,8	0,6	5,9	2,1	5,5	0,3	5,5	0,9
Eq,15	0,1	0,06	1,1	0,6	9,8	0,4	0,6	0,5	2,6	2,3	2,8	0,6	3,3	0,8
Eq,16	0,1	0,09	1,0	0,5	6,4	1,3	1,1	0,3	3,1	0,7	11,4	0,4	3,9	0,7
Eq,17	0,1	0,4	1,0	0,5	1,5	0,6	1,1	0,8	2,0	1,1	9,7	0,4	2,4	0,6
<b>Eq,18</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>	<b>0,9</b>	<b>0,5</b>	<b>1,3</b>	<b>0,4</b>	<b>1,1</b>	<b>0,3</b>	<b>1,8</b>	<b>0,7</b>	<b>2,2</b>	<b>0,4</b>	<b>1,3</b>	<b>0,5</b>
Eq,19	-	0,01	-	0,9	-	0,9	-	0,6	-	2,1	-	0,3	-	1,0
Eq,20	0,1	0,06	1,1	0,7	9,9	0,4	0,6	0,5	2,6	0,7	2,8	0,6	3,3	0,6

## Méthode de contribution de groupes

D'après les résultats précédents, il est clair que toutes les équations ont donné des déviations moyennes faibles (AAD faible) par rapport aux données des tables, de ce faite, la sélection d'une équation pour la prédiction de l'indice de corrélation sera basée sur le pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures à haut poids moléculaire. Pour cela, nous avons pris comme référence la valeur de  $1.476 = n_{20}$  valeur limite vers laquelle convergent les hydrocarbures à haut poids moléculaire pour déduire la valeur limite de

$$I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) = 0,282.$$

En se basant sur ce critère nous avons sélectionné l'équation 18 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de corrélation.

**Tableau12:** Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnée pour le calcul de l'indice de corrélation I

<b>n paraffines</b>	
<b>equation</b>	<b>Eq18</b>
<b>paramètres</b>	
p	-1,34
a	0,0393
b	-0,000422
c	0,0417
m	0,1614
d	0,0417
n	0,1614
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	-0,259
-CH <sub>2</sub> -	0,6962
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,259
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,7467

<b>iso paraffines</b>	
<b>équation</b>	<b>19</b>
<b>paramètres</b>	
a	-55,8562
b	9,92
c	-29,1205
m	0,9495
d	-29,1205
n	0,9495
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,957
-CH <sub>2</sub> -	0,211
-CH-	-0,563
-C-	-1,34
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,00062
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	0,00167
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,01480
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	0,00466
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,00504
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,01170
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,00010
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,00319
CH <sub>3</sub> -CH-CH	0,00118
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,00867
CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,00035
CH <sub>3</sub> -C-CH	0,00342
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,00731
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,00156
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0,00003

Suite

## Méthode de contribution de groupes

<b>Oléfines</b>		<b>alcynes</b>	
équation	18	équation	18
<b>Paramètres</b>		<b>paramètres</b>	
P	-1,7400	p	-1,3900
a	0,0223	a	0,0449
b	-0,0003	b	-0,0002
c	0,0183	c	0,0373
m	0,2360	m	0,1363
d	0,0183	d	0,0373
n	0,2361	n	0,1363
<b>Groupements structuraux</b>		<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	5,5169	-CH <sub>3</sub>	1,2878
-CH <sub>2</sub> -	3,24	-CH <sub>2</sub> -	2,7058
-CH<	1,4758	≡CH	-2,69
>C<	1,1362	≡C-	2,21
=CH <sub>2</sub>	-4,1297	<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
=CH-	-3,6945	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	-0,176
=C<	-2,79	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-2,0282
<b>Groupements principaux d'interaction</b>		CH≡C-CH <sub>2</sub>	-0,6821
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,0865	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,2589
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,3608	C≡C-CH <sub>2</sub>	0,3794
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	0,0653	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	-2,5371
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1,43	C≡C-CH <sub>3</sub>	-0,4513
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -	-0,473		
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-0,9544		
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	-0,3023		
CH <sub>2</sub> -CH=CH	0,2743		
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -	-1,0107		
<b>Termes de position</b>			
Cis	-0,2862		
Trans	-0,6035		

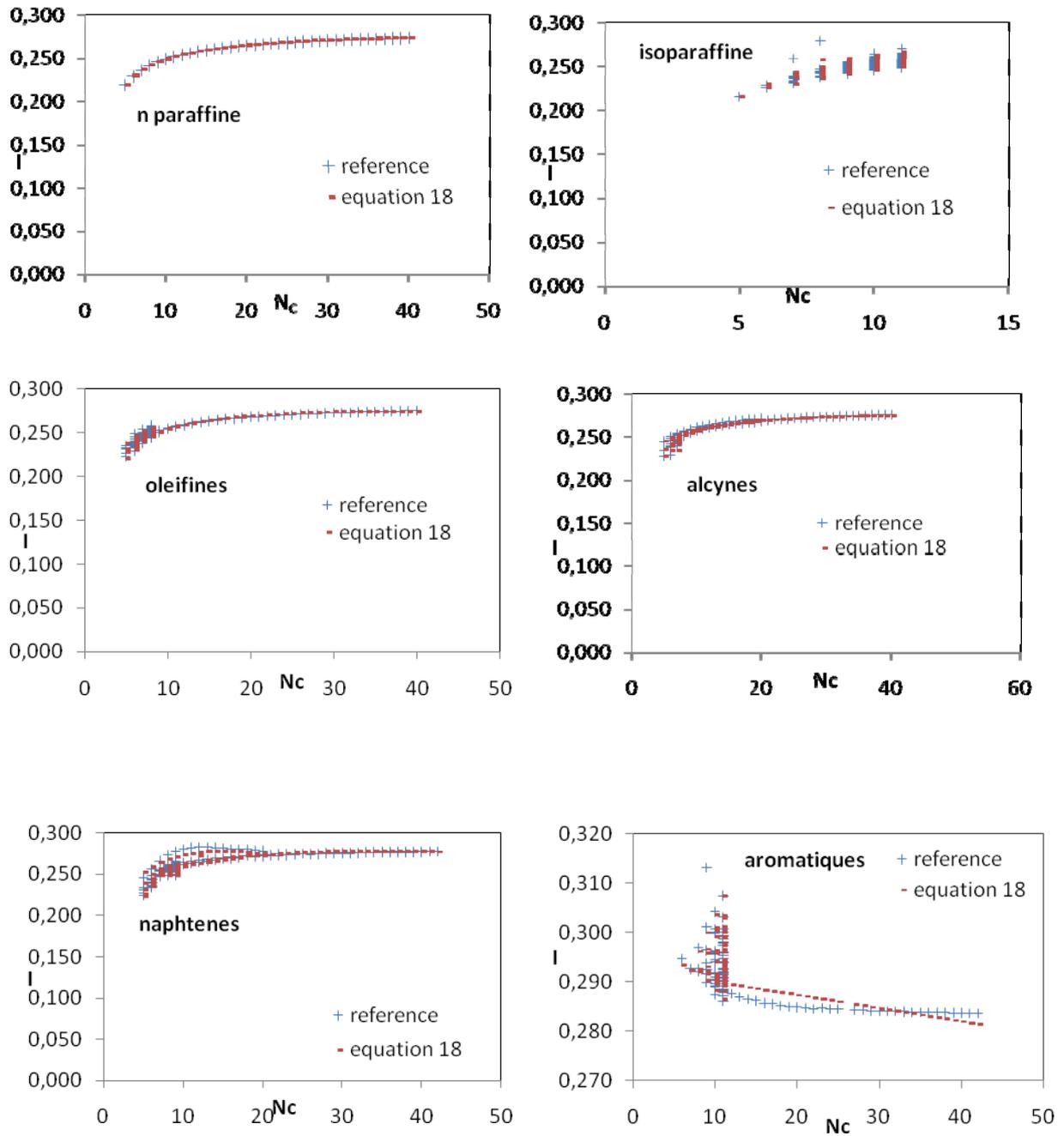
Suite

## Méthode de contribution de groupes

<b>naphtènes</b>		<b>aromatiques</b>	
équation	<b>18</b>	équation	<b>18</b>
<b>Paramètres</b>		<b>paramètres</b>	
P	-1,83	p	-1,12
a	-0,0949	a	0,0502
b	-1,0766	b	0,00121
c	0,2242	c	0,0503
m	0,2026	m	0,0113
d	0,2242	d	0,0503
n	0,203	n	0,0113
<b>Groupements structuraux</b>		<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	0,00260	-CH <sub>3</sub>	-1,2165
-CH <sub>2</sub> -	0,00103	-CH <sub>2</sub> -	-0,2107
-CH-	0,00008	-CH<	-1,63
-C-	-0,00051	>C<	0,1141
		=CH-	13,8522
		=C<	15,9
<b>Groupements principaux d'interaction</b>		<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>Cycle</b>		<b>cycle</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,001990	CH-CH=CH-	-0,453
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,000692	CH-CH=C-	0,6359
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,001830	CH=CH-C=	-1,02
CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,000895	CH=C-CH=	-1,13
CH-CH-CH	1,000000	C=CH-C=	0,485
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0,001620	C=C-CH=	0,749
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,000627	C-C=CH-	-0,0135
CH <sub>2</sub> -C-CH	-0,000003	C-C=C-	1,4817
CH <sub>2</sub> -CH-C	0,001420	<b>Ramification -cycle</b>	
CH-CH <sub>2</sub> -CH	-0,000899	CH <sub>2r</sub> -C=CH-	-0,7695
C-CH <sub>2</sub> -CH	-0,000369	CH <sub>2r</sub> -C-CH=	-0,392
C-CH <sub>2</sub> -C	-0,000726	CH <sub>3r</sub> -C=CH-	-1,06
<b>Term de position</b>		<b>Chaîne linéaire</b>	
Cis	0,002	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-1,18
trans	0,001		

La variation de l'indice de corrélation en fonction du nombre d'atomes de carbone est représentée sur les courbes suivantes :

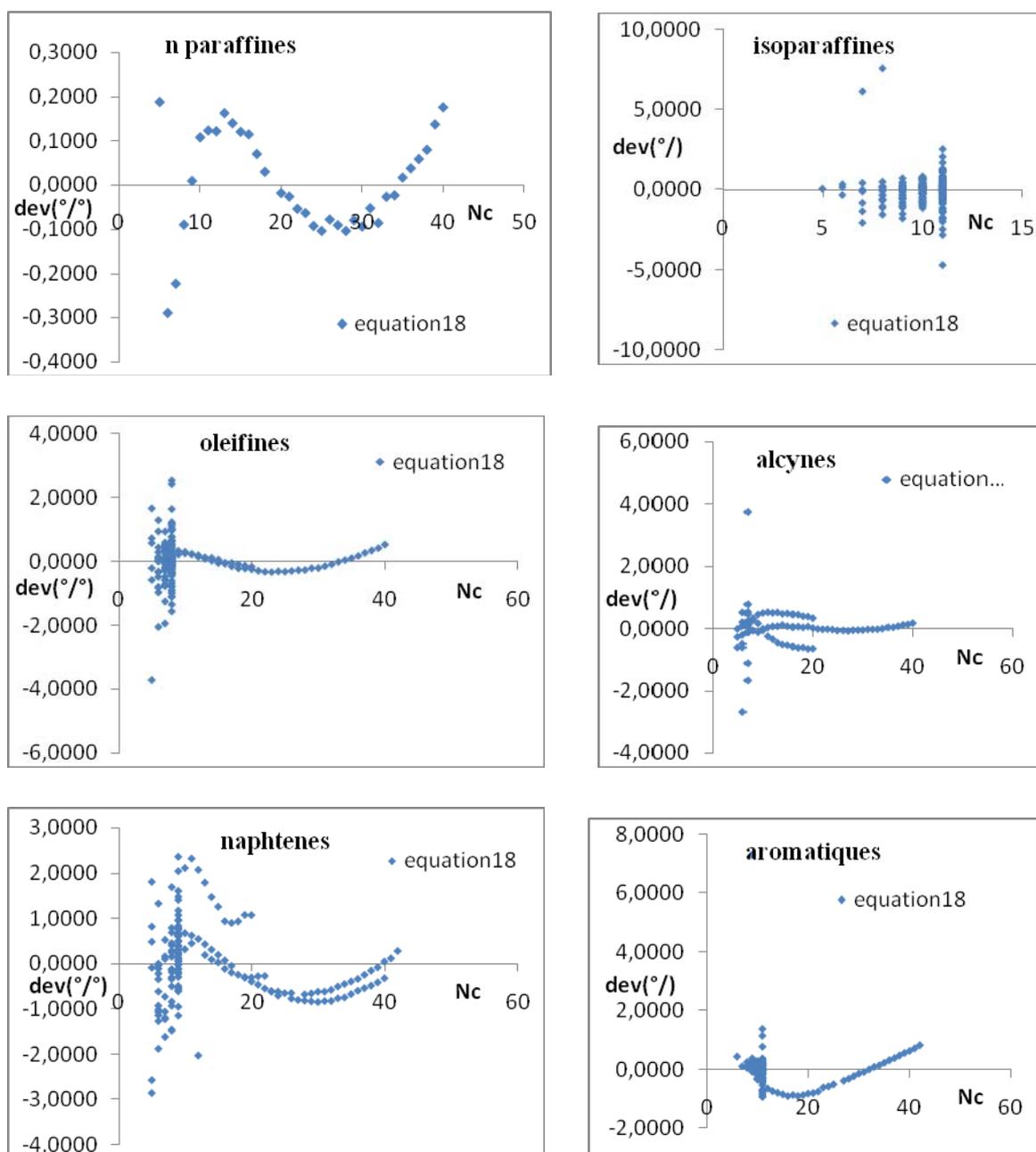
## Méthode de contribution de groupes



**Figure 8 :** variation de l'indice de corrélation en fonction du nombre d'atomes de carbone

La déviation enregistrée par notre corrélation pour les différentes familles chimiques est illustrée dans la figure suivante

## Méthode de contribution de groupes



**Figure 9 :** déviation enregistrée par la corrélation proposée pour le calcul de I

### 3-2-b -1-Comparaison de la corrélation établie avec les corrélations de la littérature

Après avoir établi la corrélation, nous l'avons comparé à d'autres corrélations de la littérature. Les déviations absolues moyennes enregistrées par chaque corrélation sont présentées dans le tableau suivant :

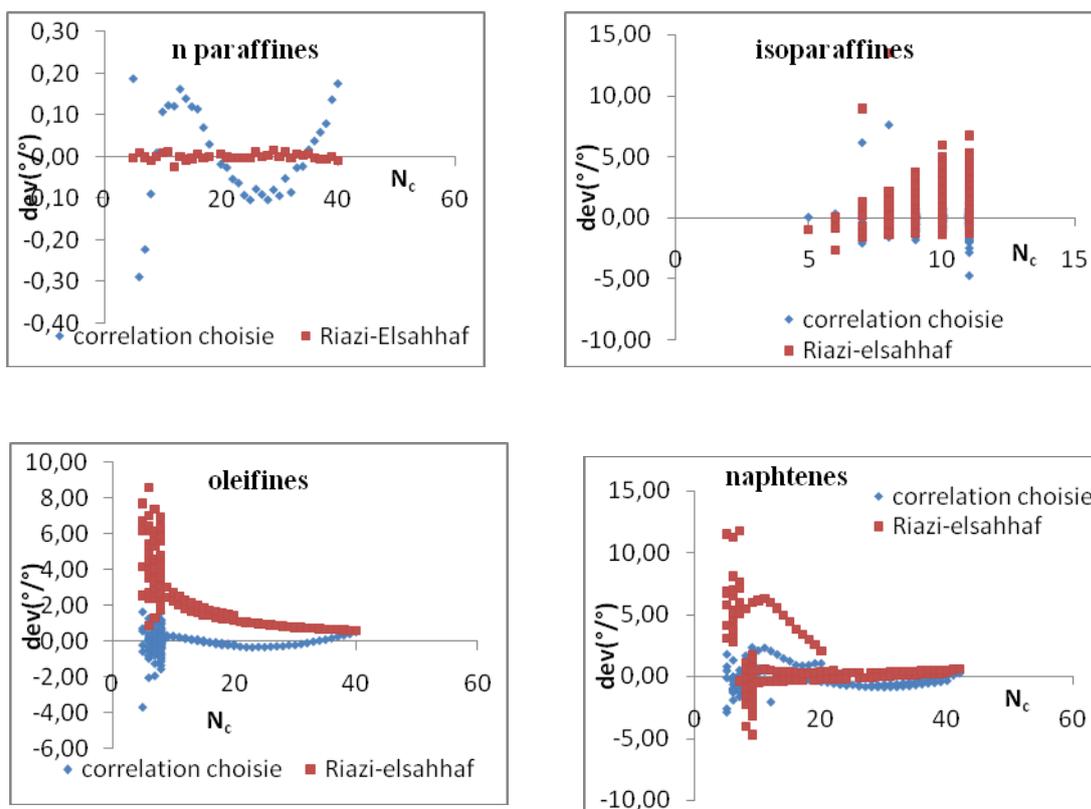
## Méthode de contribution de groupes

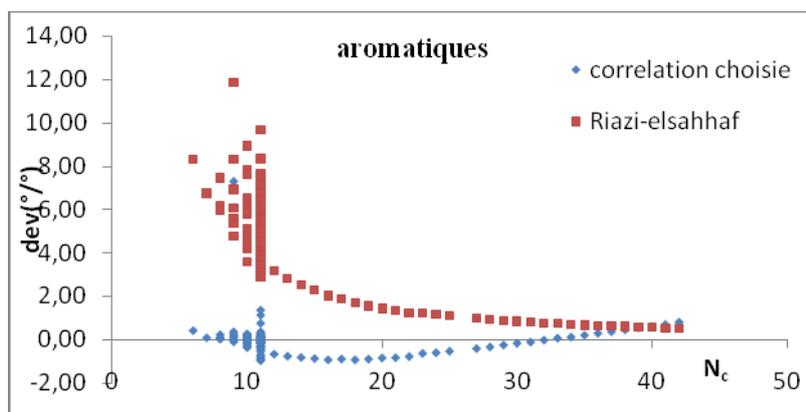
**Tableau 13 :** comparaison de la corrélation établie pour le calcul des indices de corrélation avec les corrélations de la littérature

familles	n paraffines	Iso paraffines	oléfines	naphènes	alcynes	aromatiques
intervalle	C5-C40	C5-C11	C5-C40	C5-C42	C5-C40	C6-C42
Equation 18	0,09	0,5	0,4	0,7	0,3	0,4
Riazi-El Sahhaf[23](1996)	0, 01	1,6	3,3	1,9	-	4,5
Skander-Chitour [1](2004)	0, 01	0,9	1,3	1,8	1,1	2,2

Le tableau(13) montre bien que notre équation semble performante par rapport à la corrélation de Riazi el- Sahhaf, elle donne de très faibles erreurs pour toutes les familles d'hydrocarbures.

Les déviations enregistrées par chaque famille d'hydrocarbures par notre équation et celle de Riazi-el-Sahhaf sont représentées sur la figure suivante :





**Figure10** : comparaison de la corrélation choisie pour le calcul de l'indice de corrélation avec la corrélation de Riazi- El Sahhaf

---

*Chapitre IV*  
*Applications des corrélations*  
*choisies aux mélanges et aux*  
*fractions pétrolières*

---

**Application des corrélations établies aux mélanges et aux fractions pétrolières :**

**1-1- Application aux mélanges simples :**

Dans le cas des mélanges simples de composition connue, nous pouvons appliquer la règle d'additivité classique suivante pour le calcul de leurs propriétés moyennes:

$$P_m = \sum p_i x_i \quad (59)$$

Ou

$P_m$  : propriété de mélange

$p_i$  : propriété du constituant  $i$

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange

Dans le cadre de cette étude, nous avons appliqué nos corrélations à des mélanges simples (Benselama 2003) [24], soient 76 mélanges binaires et 29 mélanges ternaires (annexe 1). Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

**1-2-Résultats obtenus pour les mélanges binaires et ternaires**

**1-2-1-Indice de réfraction :**

**1-2-1-a- : mélanges binaires**

Les résultats obtenus par notre corrélation pour le calcul des indices de réfraction des mélanges binaires et ternaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont donnés dans le tableau suivant.

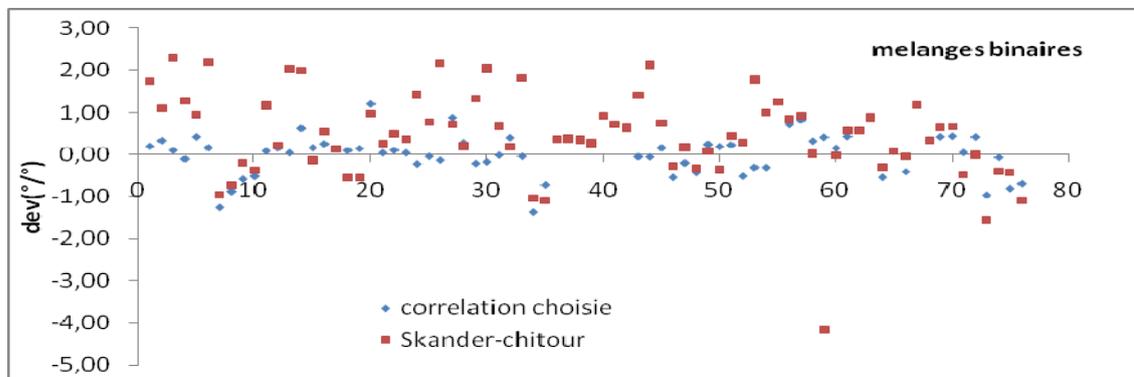
**Tableau 14:** comparaison de la corrélation proposée avec d'autres corrélations de la littérature dans le cas des mélanges binaires

N° mélange	n <sub>20°C</sub> exp	Nouvelle corrélation (CGAI)		Skander-Chitour(CGSI)(2004)[1]	
		n <sub>20°C</sub> calculé	AD	n <sub>20°C</sub>	AD
1	1,4287	1,4260	0,2	1,4038	1,7
2	1,4276	1,4230	0,3	1,4119	1,1
3	1,4298	1,4285	0,1	1,3970	2,3
4	1,4281	1,4297	0,1	1,4098	1,3
5	1,4353	1,4294	0,4	1,4216	1,0
6	1,4321	1,4299	0,2	1,4006	2,2
7	1,4529	1,4713	1,3	1,4669	1,0
8	1,4289	1,4415	0,9	1,4393	0,7
9	1,4822	1,4910	0,6	1,4851	0,2
10	1,4661	1,4738	0,5	1,4715	0,4
11	1,4624	1,4613	0,1	1,4454	1,2
12	1,4852	1,4830	0,2	1,4820	0,2
13	1,4428	1,4423	0,03	1,4133	2,0
14	1,4621	1,4532	0,6	1,4331	2,0
15	1,4995	1,4972	0,2	1,5015	0,1
16	1,5032	1,4995	0,3	1,4952	0,5
17	1,4397	1,4379	0,1	1,4377	0,1
18	1,4853	1,4840	0,1	1,4936	0,6
19	1,4957	1,4937	0,1	1,5039	0,6
20	1,4681	1,4506	1,2	1,4538	1,0
21	1,4969	1,4964	0,03	1,4931	0,3
22	1,5008	1,4994	0,1	1,4935	0,5
23	1,4988	1,4983	0,03	1,4933	0,4
24	1,4201	1,4234	0,2	1,3998	1,4
25	1,4169	1,4176	0,1	1,4059	0,8
26	1,4259	1,4279	0,1	1,3950	2,2
27	1,4122	1,3999	0,9	1,4021	0,7
28	1,4198	1,4159	0,3	1,4170	0,2
29	1,4093	1,4124	0,2	1,3906	1,3
30	1,4211	1,4237	0,2	1,3919	2,1
31	1,3984	1,3987	0,02	1,3889	0,7
32	1,4347	1,4291	0,4	1,4321	0,2
33	1,4291	1,4298	0,1	1,4032	1,8
34	1,4622	1,4823	1,4	1,4774	1,0
35	1,4618	1,4725	0,7	1,4778	1,1
36	1,3859	1,3810	0,4	1,3809	0,4
37	1,39	1,3848	0,4	1,3848	0,4
38	1,3825	1,3778	0,3	1,3777	0,4
39	1,4311	1,4273	0,3	1,4272	0,3
40	1,3934	1,3805	0,9	1,3805	0,9
41	1,40	1,3899	0,7	1,3899	0,7
42	1,3883	1,3796	0,6	1,3796	0,6
43	1,4044	1,4052	0,1	1,3846	1,4
44	1,42	1,4209	0,1	1,3897	2,1
45	1,3892	1,3871	0,2	1,3788	0,8

## Application des corrélations établies aux mélanges et aux fractions pétrolières

46	1,4409	1,4489	0,6	1,4450	0,3
47	1,4791	1,4822	0,2	1,4766	0,2
48	1,402	1,4082	0,4	1,4065	0,3
49	1,5021	1,4986	0,2	1,5009	0,1
50	1,5003	1,4976	0,2	1,5058	0,4
51	1,5029	1,4996	0,2	1,4962	0,5
52	1,4798	1,4876	0,5	1,4755	0,3
53	1,442	1,4465	0,3	1,4164	1,8
54	1,4665	1,4711	0,3	1,4518	1,0
55	1,4102	1,3927	1,2	1,3926	1,3
56	1,4153	1,4054	0,7	1,4034	0,8
57	1,411	1,3995	0,8	1,3981	0,9
58	1,4494	1,4449	0,3	1,4491	0,0
59	1,444	1,4382	0,4	1,5042	4,2
60	1,4619	1,4598	0,1	1,4621	0,02
61	1,4034	1,3975	0,4	1,3956	0,6
62	1,388	1,3801	0,6	1,3801	0,6
63	1,41	1,3976	0,9	1,3975	0,9
64	1,4418	1,4498	0,6	1,4461	0,3
65	1,4994	1,4984	0,1	1,4981	0,1
66	1,4621	1,4682	0,4	1,4627	0,0
67	1,4088	1,3923	1,2	1,3922	1,2
68	1,4203	1,4155	0,3	1,4155	0,3
69	1,4276	1,4217	0,4	1,4185	0,6
70	1,4283	1,4222	0,4	1,4189	0,7
71	1,4558	1,4552	0,04	1,4628	0,5
72	1,4398	1,4339	0,4	1,4399	0,00
73	1,461	1,4752	1,0	1,4838	1,6
74	1,46	1,4611	0,1	1,4658	0,4
75	1,4802	1,4923	0,8	1,4864	0,4
76	1,466	1,4763	0,7	1,4821	1,1
<b>AAD</b>			<b>0,4</b>		<b>0,8</b>

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles de la littérature est illustrée sur la figure suivante :



**Figure11** : Ecart enregistré par notre corrélation et la corrélation de Skander-Chitour pour le calcul de l'indice de réfraction des mélanges binaires

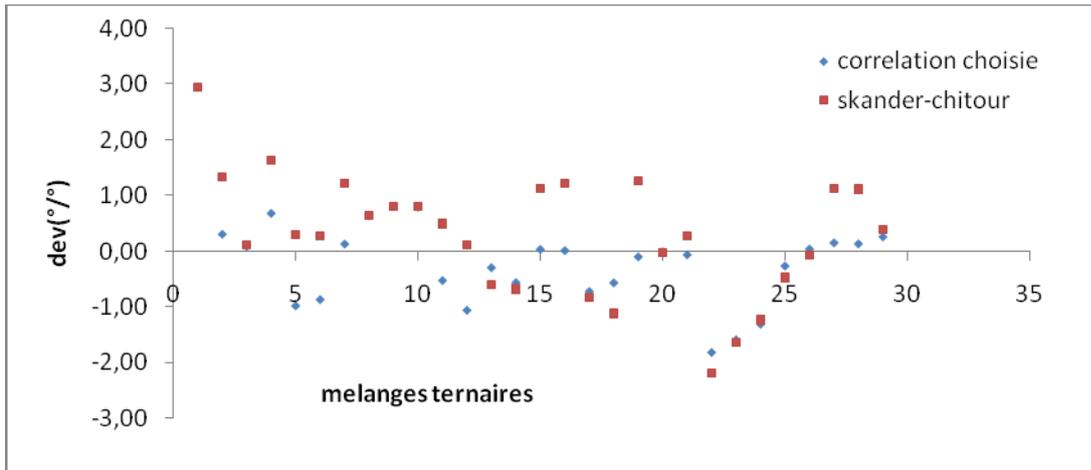
**1-2-1-b- Mélanges ternaires :**

Le tableau suivant donne les résultats de calcul ainsi que la comparaison avec d'autres méthodes de la littérature.

**Tableau 15 :** comparaison de la corrélation proposée avec d'autres corrélations de la littérature dans le cas des mélanges ternaires

N° mélange	n <sub>20°C</sub> nouvelle corrélation		n <sub>20°C</sub> Skander-Chitour(CGSI)(2004)[1]	
	n <sub>20°C</sub>	AD	n <sub>20°C</sub>	AD
1	1,3949	2,9	1,3949	2,9
2	1,4268	0,3	1,4122	1,3
3	1,4976	0,1	1,4972	0,1
4	1,4268	0,7	1,4131	1,6
5	1,4362	1,0	1,4181	0,3
6	1,4569	0,9	1,4404	0,3
7	1,4468	0,1	1,4310	1,2
8	1,3874	0,6	1,3873	0,6
9	1,4005	0,8	1,4004	0,8
10	1,3907	0,8	1,3906	0,8
11	1,4407	0,5	1,4261	0,5
12	1,4625	1,1	1,4455	0,1
13	1,4432	0,3	1,4475	0,6
14	1,4712	0,6	1,4729	0,7
15	1,4150	0,04	1,3995	1,1
16	1,4227	0,01	1,4056	1,2
17	1,4818	0,7	1,4834	0,8
18	1,4776	0,6	1,4857	1,1
19	1,4270	0,1	1,4075	1,3
20	1,4393	0,01	1,4396	0,03
21	1,4735	0,1	1,4686	0,3
22	1,4977	1,8	1,5031	2,2
23	1,4466	1,6	1,4473	1,6
24	1,4631	1,3	1,4620	1,2
25	1,4916	0,3	1,4947	0,5
26	1,4834	0,04	1,4850	0,1
27	1,4390	0,2	1,4250	1,1
28	1,4040	0,1	1,3902	1,1
29	1,4114	0,3	1,4095	0,4
<b>AAD</b>		<b>0,6</b>		<b>0,9</b>

Dans la figure suivante, nous avons représenté les déviations enregistrées par notre corrélation et celles de la littérature pour le calcul des indices de réfraction des mélanges ternaires.



**Figure 12:** Ecarts enregistrés par notre corrélation et la corrélation de Skander-Chitour pour le calcul de l'indice de réfraction des mélanges ternaires

D'après les résultats précédents nous remarquons que les deux corrélations de contribution de groupes (avec et sans interactions) s'appliquent correctement pour les mélanges simples de composition connue, les déviations enregistrées par rapport aux valeurs prises comme références sont très faibles.

**1-2-2-L'indice de corrélation :**

L'indice de corrélation pris comme référence est calculé à partir de la relation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{60}$$

I : indice de corrélation

n : valeur expérimentale de l'indice de réfraction à 20°C du mélange

Les résultats obtenus ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont présentés dans ce qui suit.

**1-2-2-a-Mélanges binaires :**

Le tableau 16 regroupe les résultats des indices de corrélations des mélanges binaires étudiés et obtenus en utilisant notre corrélation ainsi que d'autres équations recommandées dans la littérature.

**Application des corrélations établies aux mélanges et aux fractions pétrolières**

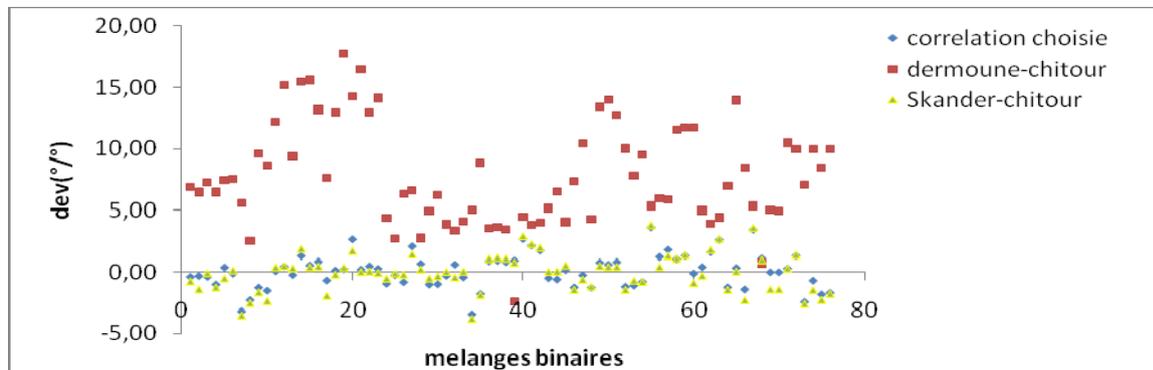
**Tableau 16:** comparaison de la corrélation proposée avec d'autres corrélations de la littérature pour le calcul des indices de corrélation des mélanges binaires

N mélange	I exp	I corrélation choisie		I Dermoune-Chitour [2]		I Skander-Chitour(CGSI) [1](2004)	
		I	AD	I	AD	I	AD
1	0,2576	0,2586	0,4	0,2398	6,9	0,2595	0,7
2	0,2571	0,2579	0,3	0,2404	6,5	0,2607	1,4
3	0,2582	0,2592	0,4	0,2394	7,3	0,2584	0,1
4	0,2573	0,2599	1,0	0,2406	6,5	0,2605	1,2
5	0,2611	0,2601	0,4	0,2416	7,5	0,2624	0,5
6	0,2594	0,2597	0,1	0,2398	7,6	0,2590	0,2
7	0,2702	0,2788	3,2	0,2551	5,6	0,2797	3,5
8	0,2577	0,2636	2,3	0,2511	2,6	0,2642	2,5
9	0,2852	0,2888	1,3	0,2578	9,6	0,2899	1,7
10	0,2770	0,2812	1,5	0,2530	8,7	0,2835	2,3
11	0,2751	0,2749	0,1	0,2415	12,2	0,2740	0,4
12	0,2867	0,2854	0,5	0,2432	15,2	0,2852	0,5
13	0,2650	0,2656	0,2	0,2400	9,4	0,2641	0,4
14	0,2750	0,2714	1,3	0,2325	15,5	0,2698	1,9
15	0,2939	0,2923	0,5	0,2480	15,6	0,2927	0,4
16	0,2957	0,2932	0,9	0,2567	13,2	0,2943	0,5
17	0,2634	0,2652	0,7	0,2432	7,7	0,2685	1,9
18	0,2868	0,2864	0,1	0,2497	12,9	0,2873	0,2
19	0,2920	0,2913	0,2	0,2403	17,7	0,2909	0,4
20	0,2780	0,2706	2,7	0,2384	14,3	0,2732	1,7
21	0,2926	0,2920	0,2	0,2443	16,5	0,2925	0,0
22	0,2945	0,2931	0,5	0,2563	13,0	0,2943	0,1
23	0,2935	0,2927	0,3	0,2520	14,2	0,2936	0,0
24	0,2531	0,2555	0,9	0,2420	4,4	0,2544	0,5
25	0,2514	0,2520	0,2	0,2445	2,8	0,2516	0,1
26	0,2562	0,2583	0,8	0,2400	6,3	0,2567	0,2
27	0,2489	0,2437	2,1	0,2324	6,7	0,2453	1,5
28	0,2530	0,2513	0,7	0,2460	2,8	0,2524	0,2
29	0,2474	0,2499	1,0	0,2352	4,9	0,2486	0,5
30	0,2536	0,2561	1,0	0,2377	6,3	0,2544	0,3
31	0,2416	0,2423	0,3	0,2322	3,9	0,2415	0,0
32	0,2608	0,2592	0,6	0,2520	3,4	0,2619	0,4
33	0,2579	0,2590	0,4	0,2473	4,1	0,2577	0,0
34	0,2750	0,2844	3,4	0,2612	5,0	0,2854	3,8
35	0,2748	0,2797	1,8	0,2504	8,9	0,2799	1,9
36	0,2348	0,2327	0,9	0,2265	3,5	0,2322	1,1
37	0,2370	0,2348	1,0	0,2284	3,7	0,2342	1,2
38	0,2330	0,2311	0,8	0,2250	3,4	0,2304	1,1
39	0,2589	0,2565	0,9	0,2651	2,4	0,2569	0,8
40	0,2389	0,2325	2,7	0,2282	4,5	0,2319	2,9
41	0,2424	0,2372	2,2	0,2331	3,9	0,2369	2,3
42	0,2361	0,2320	1,8	0,2266	4,0	0,2314	2,0
43	0,2448	0,2460	0,5	0,2321	5,2	0,2447	0,0
44	0,2531	0,2546	0,6	0,2365	6,5	0,2529	0,1

## Application des corrélations établies aux mélanges et aux fractions pétrolières

45	0,2366	0,2362	0,2	0,2270	4,1	0,2353	0,6
46	0,2640	0,2673	1,2	0,2446	7,4	0,2678	1,4
47	0,2836	0,2843	0,2	0,2540	10,5	0,2853	0,6
48	0,2435	0,2466	1,3	0,2330	4,3	0,2464	1,2
49	0,2952	0,2929	0,8	0,2556	13,4	0,2937	0,5
50	0,2943	0,2925	0,6	0,2532	14,0	0,2930	0,4
51	0,2956	0,2932	0,8	0,2578	12,8	0,2943	0,4
52	0,2840	0,2874	1,2	0,2555	10,0	0,2881	1,4
53	0,2646	0,2675	1,1	0,2438	7,9	0,2664	0,7
54	0,2772	0,2794	0,8	0,2508	9,5	0,2794	0,8
55	0,2479	0,2389	3,6	0,2346	5,4	0,2384	3,8
56	0,2506	0,2475	1,2	0,2356	6,0	0,2495	0,4
57	0,2483	0,2438	1,8	0,2337	5,9	0,2450	1,4
58	0,2684	0,2656	1,1	0,2374	11,6	0,2654	1,1
59	0,2656	0,2621	1,3	0,2343	11,8	0,2619	1,4
60	0,2749	0,2752	0,1	0,2425	11,8	0,2773	0,9
61	0,2442	0,2432	0,4	0,2320	5,0	0,2449	0,3
62	0,2360	0,2322	1,6	0,2267	4,0	0,2317	1,8
63	0,2478	0,2413	2,6	0,2368	4,4	0,2411	2,7
64	0,2645	0,2678	1,3	0,2460	7,0	0,2683	1,4
65	0,2938	0,2928	0,4	0,2528	14,0	0,2936	0,1
66	0,2750	0,2789	1,4	0,2517	8,5	0,2813	2,3
67	0,2471	0,2386	3,5	0,2338	5,4	0,2382	3,6
68	0,2532	0,2504	1,1	0,2514	0,7	0,2507	1,0
69	0,2571	0,2571	0,0	0,2442	5,0	0,2607	1,4
70	0,2574	0,2574	0,0	0,2447	5,0	0,2610	1,4
71	0,2717	0,2709	0,3	0,2432	10,5	0,2709	0,3
72	0,2634	0,2599	1,4	0,2371	10,0	0,2597	1,4
73	0,2744	0,2811	2,4	0,2549	7,1	0,2815	2,6
74	0,2739	0,2758	0,7	0,2465	10,0	0,2779	1,5
75	0,2842	0,2894	1,8	0,2600	8,5	0,2906	2,3
76	0,2770	0,2817	1,7	0,2494	10,0	0,2819	1,8
<b>AAD</b>			<b>1,1</b>		<b>7,9</b>		<b>1,1</b>

Les déviations du tableau précédent sont représentées sur la figure suivante



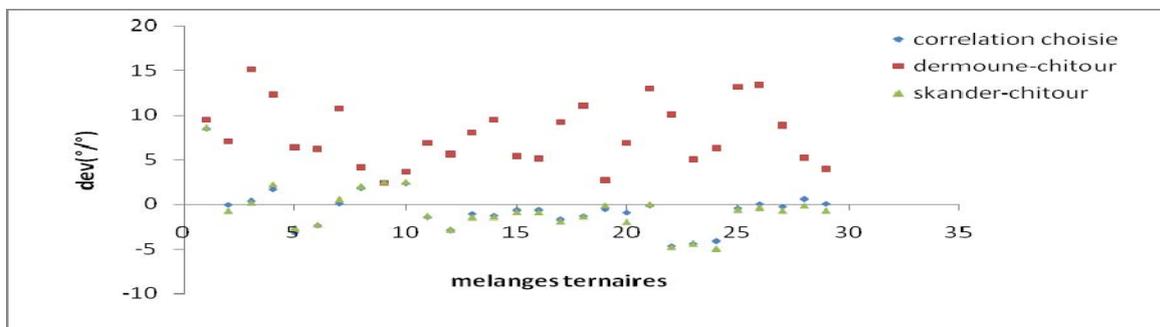
**Figure13** : Ecart enregistré par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de l'indice de corrélation des mélanges binaires

**1-2-2-b- Mélanges ternaires :**

**Tableau 17:** comparaison de la corrélation proposée avec d'autres corrélations de la littérature pour le calcul des indices de corrélation des mélanges ternaires

N mélange	I <sub>exp</sub>	corrélation choisie		Dermoune-Chitour [2]		Skander-Chitour(CGSI)[1](2004)	
		I	AD	I	AD	I	AD
1	0,2621	0,2399	8,5	0,2372	9,5	0,2396	8,6
2	0,2590	0,2591	0,1	0,2406	7,1	0,2609	0,7
3	0,2936	0,2924	0,4	0,2492	15,1	0,2931	0,2
4	0,2618	0,2573	1,7	0,2296	12,3	0,2560	2,2
5	0,2543	0,2622	3,1	0,2381	6,4	0,2611	2,7
6	0,2658	0,2721	2,4	0,2494	6,2	0,2720	2,3
7	0,2681	0,2678	0,1	0,2392	10,8	0,2666	0,6
8	0,2404	0,2360	1,9	0,2304	4,2	0,2356	2,0
9	0,2488	0,2428	2,4	0,2427	2,4	0,2426	2,5
10	0,2434	0,2377	2,3	0,2344	3,7	0,2373	2,5
11	0,2600	0,2637	1,4	0,2422	6,9	0,2634	1,3
12	0,2673	0,2750	2,9	0,2521	5,7	0,2749	2,9
13	0,2630	0,2658	1,1	0,2420	8,0	0,2669	1,5
14	0,2754	0,2789	1,3	0,2492	9,5	0,2794	1,4
15	0,2507	0,2523	0,7	0,2370	5,5	0,2529	0,9
16	0,2546	0,2562	0,6	0,2415	5,1	0,2569	0,9
17	0,2796	0,2843	1,7	0,2540	9,2	0,2850	1,9
18	0,2786	0,2823	1,3	0,2479	11,0	0,2826	1,4
19	0,2560	0,2573	0,5	0,2491	2,7	0,2564	0,2
20	0,2631	0,2655	0,9	0,2451	6,9	0,2684	2,0
21	0,2803	0,2807	0,1	0,2440	13,0	0,2803	0,0
22	0,2795	0,2925	4,7	0,2513	10,1	0,2930	4,8
23	0,2552	0,2663	4,4	0,2424	5,0	0,2665	4,4
24	0,2657	0,2766	4,1	0,2490	6,3	0,2790	5,0
25	0,2880	0,2893	0,5	0,2501	13,2	0,2898	0,7
26	0,2861	0,2860	0,0	0,2479	13,4	0,2872	0,4
27	0,2642	0,2649	0,3	0,2408	8,9	0,2661	0,7
28	0,2456	0,2441	0,6	0,2327	5,3	0,2460	0,2
29	0,2505	0,2503	0,1	0,2405	4,0	0,2523	0,7
<b>AAD</b>			<b>1,7</b>		<b>7,8</b>		<b>1,9</b>

Les déviations du tableau précédent sont représentées sur la figure 14 qui suit.



**Figure14 :** déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature dans le calcul de l'indice de corrélation des mélanges ternaires

Les résultats obtenus montrent bien que notre corrélation a donné des résultats plus performants par rapport à la corrélation de Dermoune- Chitour pour les mélanges binaires ainsi que pour les mélanges ternaires, d'autre part elle a donné des erreurs de même ordre de grandeurs par rapport à la corrélation de Skander-Chitour.

## **2-Application des corrélations établies aux fractions pétrolières :**

### **2-1-Introduction :**

L'objectif de cette partie de notre mémoire consiste en l'application des corrélations établies à des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes.

#### **Cas des fractions pétrolières légères :**

Pour ce type de fraction on suit la même démarche que celle adoptée dans le cas des mélanges simples. En effet, connaissant la composition qualitative et quantitative de ce type de fractions, nous pouvons leur appliquer la règle d'additivité classique.

#### **Cas des fractions moyennes et lourdes :**

Pour ce type de fractions, nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudos composants (hydrocarbure hypothétique) comme suit :

#### **En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière :**

L'application des nouvelles corrélations aux fractions moyennes et lourdes est basée sur la méthode de caractérisation établie par Daubert (1980) et basée sur les hypothèses des pseudo-composants et de l'additivité des propriétés. En effet, il s'agit d'assimiler une fraction pétrolière à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphtène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes masses molaires que la fraction pétrolière. La propriété moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

$$P_{fp} = X_p P_p + X_N P_N + X_A P_A \quad (61)$$

Où

$P_{fp}$  : propriété de la fraction pétrolière

$P_p$ ,  $P_N$ ,  $P_A$  : propriété de l'hydrocarbure paraffinique, naphthénique et aromatique respectivement qui a la même masse molaire que la fraction pétrolière

$X_p$ ,  $X_N$ ,  $X_A$  : fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenus dans la fraction pétrolière et déterminées soit expérimentalement, soit d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA telles que les corrélations de Riazi-Daubert(1986) [22] suivantes :

**Fractions pétrolières moyennes (MM<200g)**

$$X_p = 373,87 - 408,29SPGR + 1,4772m \quad (62)$$

$$X_N = -150,27 + 210,152SPGR - 2,388m \quad (63)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_p) \quad (64)$$

SPGR : la specific gravity

$$m = M(n - 1,475) \quad (65)$$

M : la masse molaire de la fraction pétrolière

n : indice de réfraction à 20°C

**Fractions pétrolières lourdes (MM≥200g) :**

$$X_p = 198,42 - 27,722 Ri - 15,643 C / H \quad (66)$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745 Ri + 6,8048 C / H \quad (67)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_p) \quad (68)$$

Ou

$$Ri = n - \frac{d}{2} \quad (69)$$

$$C / H = \left( \frac{100}{2,55312 Kuop - 0,0022248 T_{eb} (°R) - 14,77732618} \right)^{-1} \quad (70)$$

Ri : la réfractivité intercepte

## Application des corrélations établies aux mélanges et aux fractions pétrolières

d : densité à 20°C

### En se basant sur la température d'ébullition de la fraction pétrolière :

Nous adoptons la même démarche que précédemment sauf que cette fois ci nous considérons la paraffine, le naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

L'application des corrélations établies aux fractions pétrolières a porté sur les fractions Pétrolières issues de la distillation d'un brut algérien, brut d'El-Agreb, dont les caractéristiques sont données en annexe.2

### 2-2 Résultats de calcul :

#### 2-2-1 Fractions légères

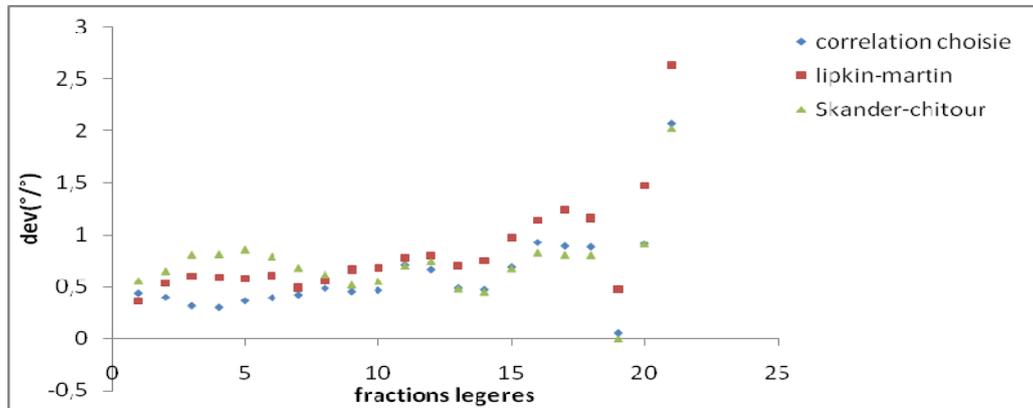
##### 2-2-1-a- Indice de réfraction

Les résultats de calcul ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 18:** Ecart enregistrés par la corrélation proposée et celles de la littérature

N° fraction	n <sub>20°C</sub> (exp)	n <sub>20°C</sub> (corrélation)	AD	Martin Lipkin[2]	AD	Skander-Chitour(CGSI)[1](004)	AD
1	1,3720	1,366	0,4	1,367	0,4	1,3644	0,6
2	1,3925	1,387	0,4	1,385	0,5	1,3835	0,7
3	1,3994	1,395	0,3	1,391	0,6	1,3881	0,8
4	1,4032	1,399	0,3	1,395	0,6	1,3918	0,8
5	1,4041	1,399	0,4	1,396	0,6	1,3921	0,9
6	1,4045	1,399	0,4	1,396	0,6	1,3934	0,8
7	1,4049	1,399	0,4	1,398	0,5	1,3954	0,7
8	1,4068	1,400	0,5	1,399	0,6	1,3981	0,6
9	1,4154	1,409	0,5	1,406	0,7	1,4081	0,5
10	1,4176	1,411	0,5	1,408	0,7	1,4098	0,6
11	1,4180	1,408	0,7	1,407	0,8	1,4081	0,7
12	1,4184	1,409	0,7	1,407	0,8	1,4079	0,7
13	1,4189	1,412	0,5	1,409	0,7	1,4121	0,5
14	1,4237	1,417	0,5	1,413	0,8	1,4173	0,5
15	1,4268	1,417	0,7	1,413	1,0	1,4172	0,7
16	1,4272	1,414	0,9	1,411	1,1	1,4154	0,8
17	1,4277	1,415	0,9	1,410	1,2	1,4162	0,8
18	1,4296	1,417	0,9	1,413	1,2	1,4181	0,8
19	1,4328	1,432	0,1	1,426	0,5	1,4329	0,0
20	1,4361	1,423	0,9	1,415	1,5	1,4230	0,9
21	1,4378	1,408	2,1	1,400	2,6	1,4087	2,0
<b>AAD</b>			<b>0,6</b>		<b>0,8</b>		<b>0,7</b>

Les résultats du tableau précédent montrent que la corrélation proposée ainsi que les corrélations de la littérature utilisées ont enregistré de très faibles déviations pour le calcul des indices de réfraction des fractions légères. La figure suivante illustre bien ce résultat.

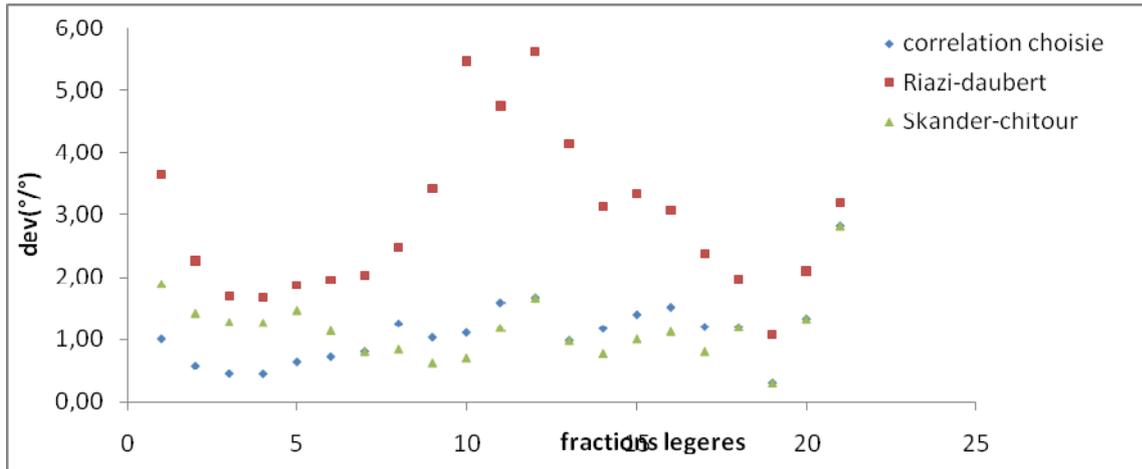


**Figure15** : déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de l'indice de réfraction des fractions légères

**2-2-1-b- Indice de corrélation :**

**Tableau19** : Ecart enregistrés par notre corrélation et celles de la littérature

N° fraction	I(exp)	I(corrélation)	AD	Riazi-Daubert [13]	AD	Skander-Chitour [1](2004)	AD
1	0,2273	0,225	1,0	0,219	3,7	0,223	1,9
2	0,2384	0,237	0,6	0,233	2,3	0,235	1,4
3	0,2421	0,241	0,5	0,238	1,7	0,239	1,3
4	0,2441	0,243	0,5	0,240	1,7	0,241	1,3
5	0,2446	0,243	0,7	0,240	1,9	0,241	1,5
6	0,2448	0,243	0,7	0,240	2,0	0,242	1,1
7	0,2450	0,243	0,8	0,240	2,0	0,243	0,8
8	0,2461	0,243	1,3	0,240	2,5	0,244	0,9
9	0,2506	0,248	1,0	0,242	3,4	0,249	0,6
10	0,2518	0,249	1,1	0,238	5,5	0,250	0,7
11	0,2520	0,248	1,6	0,240	4,8	0,249	1,2
12	0,2522	0,248	1,7	0,238	5,6	0,248	1,7
13	0,2525	0,250	1,0	0,242	4,2	0,250	1,0
14	0,2550	0,252	1,2	0,247	3,1	0,253	0,8
15	0,2566	0,253	1,4	0,248	3,4	0,254	1,0
16	0,2569	0,253	1,5	0,249	3,1	0,254	1,1
17	0,2571	0,254	1,2	0,251	2,4	0,255	0,8
18	0,2581	0,255	1,2	0,253	2,0	0,255	1,2
19	0,2598	0,259	0,3	0,257	1,1	0,259	0,3
20	0,2615	0,258	1,3	0,256	2,1	0,258	1,3
21	0,2624	0,255	2,8	0,254	3,2	0,255	2,8
<b>AAD</b>			<b>1,1</b>		<b>3,0</b>		<b>1,1</b>



**Figure 16:** comparaison de la corrélation choisie avec d’autres corrélations de la littérature pour le calcul de l’indice de corrélation des fractions légères

Les résultats précédents montrent que notre corrélation et la corrélation de Skander-Chitour ont fourni les plus faibles écarts, comparativement à la corrélation de Riazi-Daubert.

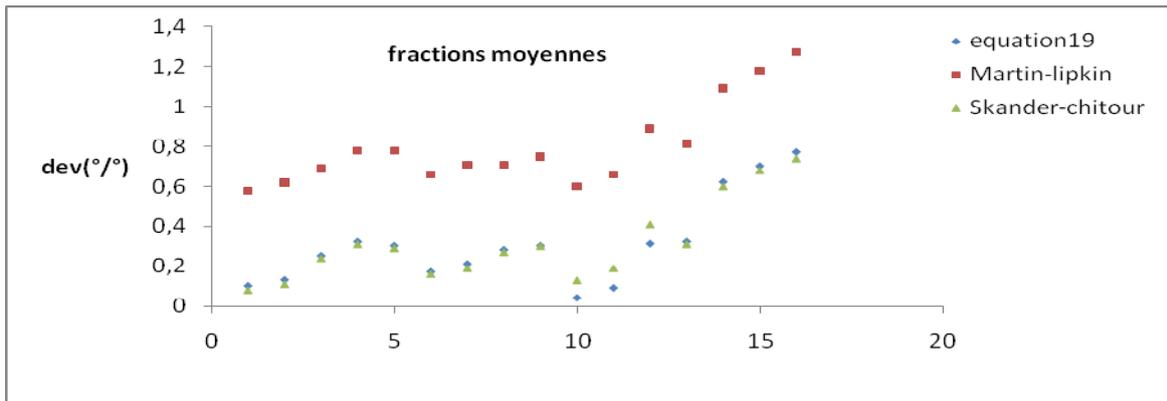
**2-2-2-Fractions pétrolières moyennes :**

**2-2-2-1-Indice de réfraction :**

**2-2-2-1-a-En se basant sur la masse molaire :**

**Tableau19 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	n <sub>20°C</sub> (exp)	n <sub>20°C</sub> calculé	AD	n <sub>20°C</sub> Lipkin Martin[2]	AD	n <sub>20°C</sub> Skander-chitour(CGSI)[1](2004)	AD
22	1,4406	1,4392	0,1	1,4323	0,6	1,4395	0,1
23	1,4413	1,4394	0,1	1,4324	0,6	1,4397	0,1
24	1,4432	1,4396	0,3	1,4332	0,7	1,4398	0,2
25	1,4448	1,4402	0,3	1,4336	0,8	1,4404	0,3
26	1,4461	1,4417	0,3	1,4348	0,8	1,4418	0,3
27	1,4473	1,4448	0,2	1,4377	0,7	1,4450	0,2
28	1,4484	1,4454	0,2	1,4381	0,7	1,4456	0,2
29	1,4492	1,4452	0,3	1,4389	0,7	1,4453	0,3
30	1,4498	1,4454	0,3	1,4390	0,8	1,4455	0,3
31	1,4505	1,4499	0,0	1,4419	0,6	1,4485	0,1
32	1,4518	1,4505	0,1	1,4422	0,7	1,4491	0,2
33	1,4562	1,4517	0,3	1,4432	0,9	1,4503	0,4
34	1,4575	1,4528	0,3	1,4457	0,8	1,4530	0,3
35	1,4628	1,4538	0,6	1,4469	1,1	1,4540	0,6
36	1,4650	1,4547	0,7	1,4478	1,2	1,4550	0,7
37	1,4682	1,4569	0,8	1,4496	1,3	1,4573	0,7
<b>AAD</b>			<b>0,30</b>		<b>0,8</b>		<b>0,3</b>

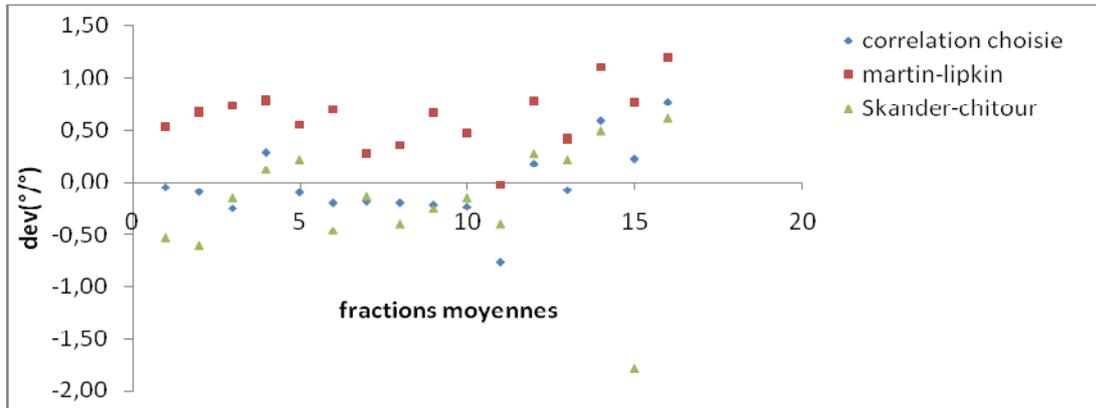


**Figure 17:** comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de  $n_{20^{\circ}\text{C}}$  des fractions moyennes du brut d'EL-Agreb

**2-2-2-1-b-En se basant sur la température d'ébullition :**

**Tableau20 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	$n_{20^{\circ}\text{C}}(\text{exp})$	$n_{20^{\circ}\text{C}}$ calculé	AD	$n_{20^{\circ}\text{C}}$ Lipkin -Martin[2]	AD	Skander-Chitour[1](2004)	AD
22	1,4406	1,4413	0,1	1,4329	0,5	1,4483	0,5
23	1,4413	1,4426	0,1	1,4316	0,7	1,4500	0,6
24	1,4432	1,4468	0,3	1,4326	0,7	1,4454	0,2
25	1,4448	1,4407	0,3	1,4334	0,8	1,4431	0,1
26	1,4461	1,4475	0,1	1,4381	0,6	1,4430	0,2
27	1,4473	1,4501	0,2	1,4372	0,7	1,4540	0,5
28	1,4484	1,4510	0,2	1,4445	0,3	1,4504	0,1
29	1,4492	1,4520	0,2	1,4441	0,4	1,4550	0,4
30	1,4498	1,4529	0,2	1,4401	0,7	1,4535	0,3
31	1,4505	1,4539	0,2	1,4437	0,5	1,4527	0,2
32	1,4518	1,4629	0,8	1,4522	0,0	1,4576	0,4
33	1,4562	1,4536	0,2	1,4449	0,8	1,4523	0,3
34	1,4575	1,4586	0,1	1,4514	0,4	1,4544	0,2
35	1,4628	1,4541	0,6	1,4466	1,1	1,4557	0,5
36	1,4650	1,4617	0,2	1,4538	0,8	1,4911	1,8
37	1,4682	1,4569	0,8	1,4506	1,2	1,4592	0,6
<b>AAD</b>			<b>0,3</b>		<b>0,6</b>		<b>0,4</b>



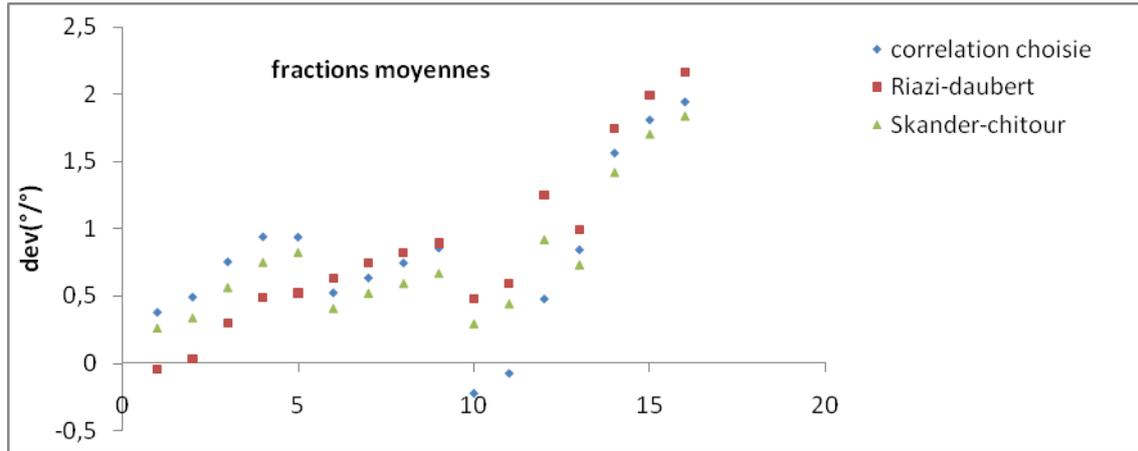
**Figure18** : comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul des indices de réfraction des fractions moyennes

**2-2-2-2-Indice de corrélation :**

**2-2-2-2-a-En se basant sur la masse molaire**

**Tableau21** : Ecart enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	I(exp)	corrélation	AD	Riazi-Daubert[13]	AD	Skander-Chitour[1](2004)	AAD
22	0,2639	0,2629	0,4	0,2640	0,1	0,2632	0,3
23	0,2642	0,2629	0,5	0,2641	0,0	0,2633	0,3
24	0,2652	0,2632	0,8	0,2644	0,3	0,2637	0,6
25	0,2660	0,2635	0,9	0,2647	0,5	0,2640	0,7
26	0,2667	0,2642	0,9	0,2653	0,5	0,2645	0,8
27	0,2673	0,2659	0,5	0,2656	0,7	0,2662	0,4
28	0,2679	0,2662	0,6	0,2659	0,7	0,2665	0,5
29	0,2683	0,2663	0,8	0,2661	0,8	0,2667	0,6
30	0,2686	0,2663	0,9	0,2662	0,9	0,2668	0,7
31	0,2690	0,2696	0,2	0,2677	0,5	0,2682	0,3
32	0,2697	0,2699	0,1	0,2681	0,6	0,2685	0,5
33	0,2719	0,2706	0,5	0,2685	1,2	0,2694	0,9
34	0,2726	0,2703	0,8	0,2699	1,0	0,2706	0,7
35	0,2753	0,2710	1,6	0,2705	1,7	0,2714	1,4
36	0,2765	0,2715	1,8	0,2710	2,0	0,2718	1,7
37	0,2781	0,2727	1,9	0,2721	2,2	0,2730	1,9
<b>AAD</b>			<b>0,8</b>		<b>0,9</b>		<b>0,8</b>

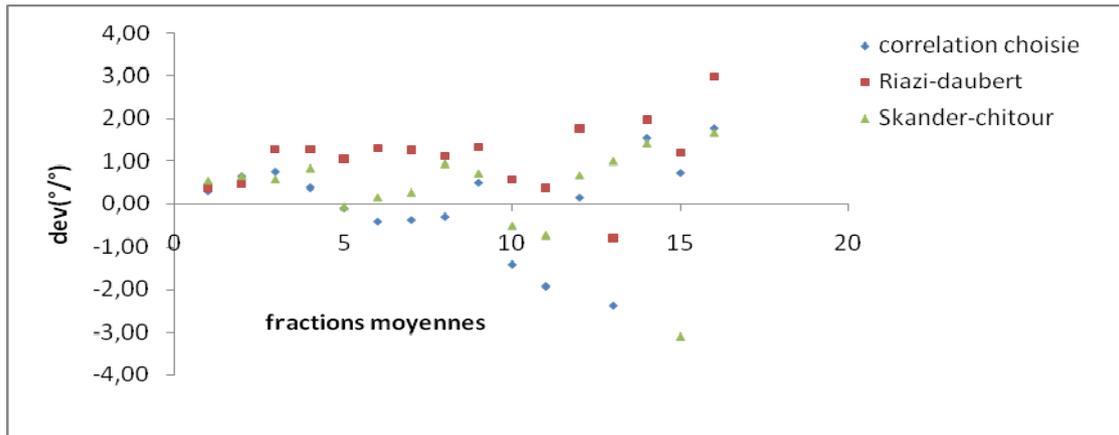


**Figure 19:** comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de I des fractions moyennes

**2-2-2-2-b- En se basant sur la température d'ébullition :**

**Tableau22 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	I(exp)	I corrélation	AD	Riazi-Daubert[13]	AD	SkanderChitour[1](2004)	AD
22	0,2639	0,2631	0,3	0,2629	0,4	0,2625	0,5
23	0,2642	0,2625	0,6	0,2630	0,5	0,2625	0,6
24	0,2652	0,2632	0,8	0,2618	1,3	0,2637	0,6
25	0,2660	0,2650	0,4	0,2626	1,3	0,2638	0,8
26	0,2667	0,2670	0,1	0,2639	1,1	0,2669	0,1
27	0,2673	0,2684	0,4	0,2638	1,3	0,2669	0,1
28	0,2679	0,2689	0,4	0,2645	1,3	0,2672	0,3
29	0,2683	0,2691	0,3	0,2653	1,1	0,2658	0,9
30	0,2686	0,2673	0,5	0,2650	1,3	0,2667	0,7
31	0,2690	0,2728	1,4	0,2675	0,6	0,2704	0,5
32	0,2697	0,2749	1,9	0,2687	0,4	0,2717	0,8
33	0,2719	0,2715	0,2	0,2671	1,8	0,2701	0,7
34	0,2726	0,2791	2,4	0,2748	0,8	0,2699	1,0
35	0,2753	0,2711	1,5	0,2699	2,0	0,2714	1,4
36	0,2765	0,2745	0,7	0,2732	1,2	0,2851	3,1
37	0,2781	0,2732	1,8	0,2698	3,0	0,2735	1,7
		<b>AAD</b>	<b>0,9</b>		<b>1,2</b>		<b>0,9</b>



**Figure 20:** Déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de I des fractions moyennes

Les résultats précédents montrent clairement que les corrélations proposées et les autres corrélations de littératures donnent des résultats comparables pour les fractions pétrolières moyennes, en se basant aussi bien sur la température d'ébullition que sur la masse molaire. Les écarts enregistrés par les différentes méthodes sont faibles pour toutes les fractions moyennes étudiées.

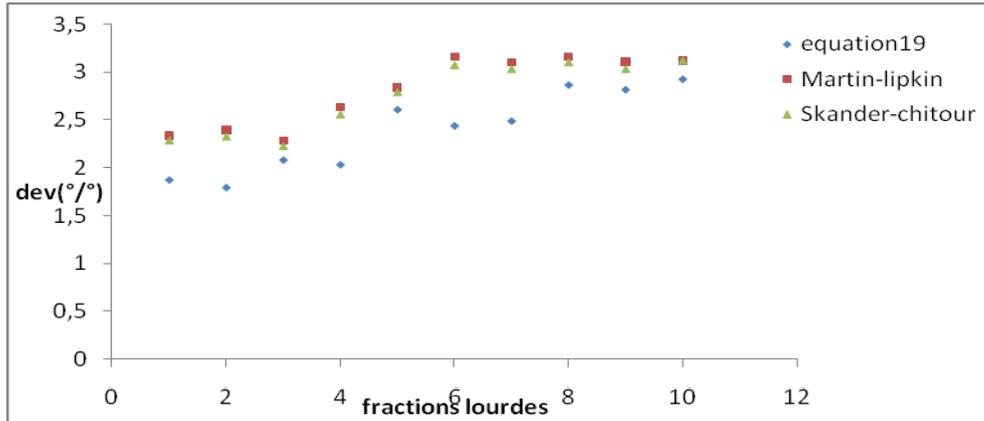
**2-2-3-Fractions lourdes :**

**2-2-3-1-Indice de réfraction**

**2-2-3-1-a-En se basant sur la masse molaire :**

**Tableau23 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	n <sub>20°C</sub> (exp)	n <sub>20°C</sub> calculé	AD	n <sub>20°C</sub> Lipkin Martin[2]	AD	Skander-Chitour[1](2004)	AD
38	1,4736	1,4461	1,9	1,4391	2,3	1,4398	2,3
39	1,4742	1,4478	1,8	1,4388	2,4	1,4399	2,3
40	1,4747	1,4441	2,1	1,4409	2,3	1,4418	2,2
41	1,4807	1,4506	2,0	1,4416	2,6	1,4427	2,6
42	1,4865	1,4477	2,6	1,4442	2,8	1,4450	2,8
43	1,4918	1,4554	2,4	1,4446	3,2	1,4460	3,1
44	1,4924	1,4552	2,5	1,4462	3,1	1,4472	3,0
45	1,4932	1,4504	2,9	1,4460	3,2	1,4469	3,1
46	1,4935	1,4514	2,8	1,4471	3,1	1,4483	3,0
47	1,4968	1,4529	2,9	1,4500	3,1	1,4500	3,1
		<b>AAD</b>	<b>2,4</b>		<b>2,8</b>		<b>2,8</b>

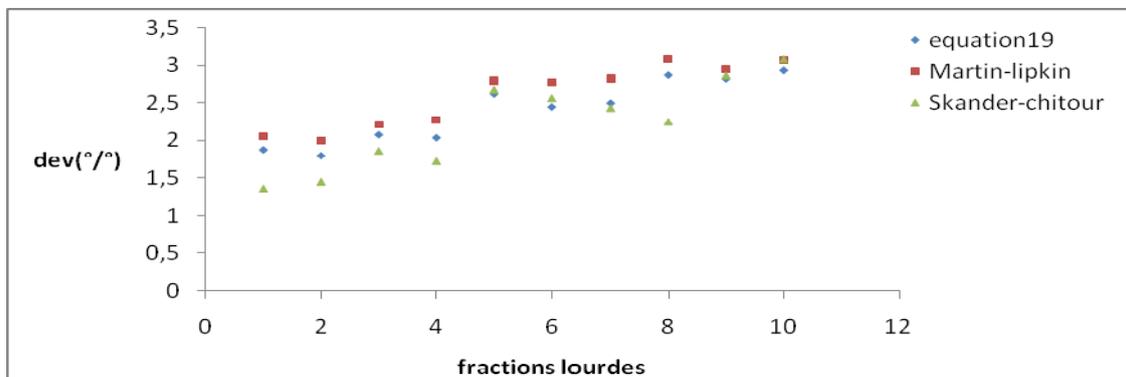


**Figure 21:** Déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de n des fractions lourdes du brut d'EL-Agreb

**2-2-3-1-b-En se basant sur la température d'ébullition :**

**Tableau24 :** Ecartes enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	n <sub>20°C</sub> (exp)	n <sub>20°C</sub> calculé	AD	n <sub>20°C</sub> Lipkin Martin[2]	AD	n <sub>20°C</sub> Skander-Chitour[1](2004)	AD
38	1,4736	1,4461	1,9	1,4433	2,1	1,4536	1,4
39	1,4742	1,4478	1,8	1,4448	2,0	1,4529	1,5
40	1,4747	1,4441	2,1	1,4421	2,2	1,4472	1,9
41	1,4807	1,4506	2,0	1,4470	2,3	1,4553	1,7
42	1,4865	1,4477	2,6	1,4449	2,8	1,4468	2,7
43	1,4918	1,4554	2,4	1,4505	2,8	1,4536	2,6
44	1,4924	1,4552	2,5	1,4501	2,8	1,4562	2,4
45	1,4932	1,4504	2,9	1,4472	3,1	1,4597	2,3
46	1,4935	1,4514	2,8	1,4495	3,0	1,4506	2,9
47	1,4968	1,4529	2,9	1,4508	3,1	1,4507	3,1
		<b>AAD</b>	<b>2,4</b>		<b>2,6</b>		<b>2,2</b>



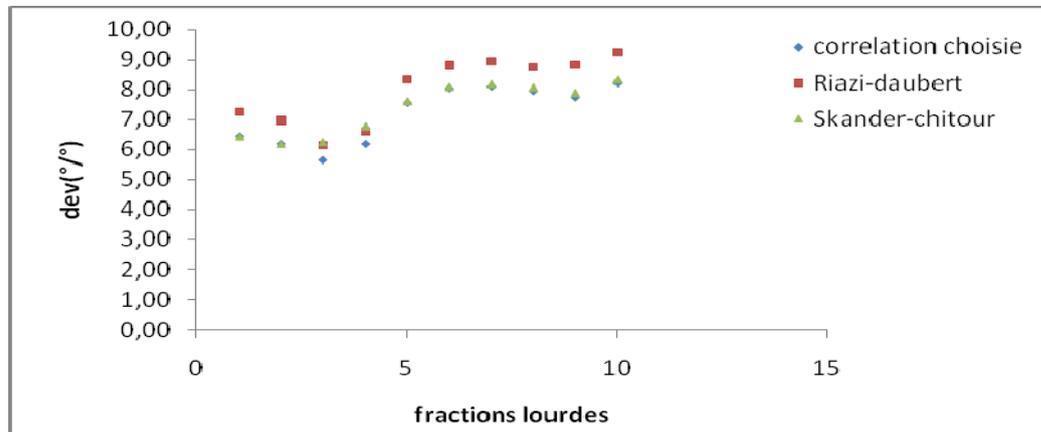
**Figure 22:** Déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de n<sub>20°C</sub> des fractions lourdes du brut d'ELAgreb

**2-2-3-2-Indice de corrélation :**

**2-2-3-2-a-En se basant sur la masse molaire :**

**Tableau25 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	I(exp)	I calculé	AD	I Riazi-Daubert[13]	AD	Skander-Chitour[1](2004)	AD
38	0,2808	0,2627	6,5	0,2604	7,3	0,2627	6,5
39	0,2811	0,2637	6,2	0,2615	7,0	0,2637	6,2
40	0,2814	0,2655	5,7	0,2641	6,1	0,2638	6,3
41	0,2844	0,2668	6,2	0,2656	6,6	0,2651	6,8
42	0,2874	0,2657	7,5	0,2634	8,4	0,2655	7,6
43	0,2900	0,2667	8,0	0,2644	8,8	0,2665	8,1
44	0,2903	0,2668	8,1	0,2643	9,0	0,2665	8,2
45	0,2907	0,2676	8,0	0,2652	8,8	0,2672	8,1
46	0,2909	0,2684	7,7	0,2652	8,8	0,2679	7,9
47	0,2925	0,2685	8,2	0,2654	9,3	0,2681	8,4
<b>AAD</b>			<b>7,2</b>		<b>8,0</b>		<b>7,4</b>

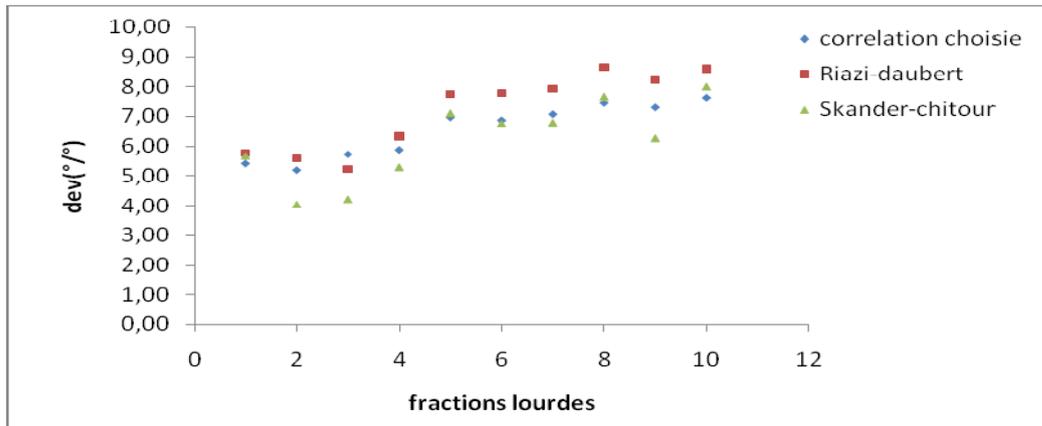


**Figure23 :** Déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de I des fractions lourdes du brut d’EL- Agreb

**2-2-3-2-b-En se basant sur la température d’ébullition**

**Tableau26 :** Ecarts enregistrés par notre corrélation et les corrélations de la littérature

N° fraction	I(exp)	I calculé	AD	I Riazi-Daubert[13]	AD	Skander-Chitour[1](2004)	AD
38	0,2808	0,2656	5,4	0,2646	5,8	0,2649	5,7
39	0,2811	0,2665	5,2	0,2654	5,6	0,2698	4,0
40	0,2814	0,2653	5,7	0,2667	5,2	0,2696	4,2
41	0,2844	0,2677	5,9	0,2664	6,3	0,2694	5,3
42	0,2874	0,2674	7,0	0,2651	7,8	0,2670	7,1
43	0,2900	0,2701	6,9	0,2674	7,8	0,2704	6,8
44	0,2903	0,2698	7,1	0,2672	8,0	0,2706	6,8
45	0,2907	0,2691	7,4	0,2655	8,7	0,2684	7,7
46	0,2909	0,2697	7,3	0,2669	8,3	0,2727	6,3
47	0,2925	0,2702	7,6	0,2673	8,6	0,2691	8,0
<b>AAD</b>			<b>6,5</b>		<b>7,2</b>		<b>6,2</b>



**Figure24** : Déviations enregistrées par notre corrélation et les corrélations de la littérature pour le calcul de I des fractions lourdes du brut d’EL-Agreb

S’agissant des fractions lourdes, nous remarquons que les déviations par rapport à la référence sont plus élevés que dans le cas des fractions moyennes et ce, pour toutes les corrélations. Cela peut être dû à la complexité de ces fractions en termes de composition mais aussi aux différentes hypothèses simplificatrices supposées lors de l’application de la méthode de caractérisation de Daubert.

---

*Chapitre V : établissement d'une  
nouvelle corrélation de contribution de  
groupes avec interactions  
intramoléculaires pour la prédiction de  
la densité liquide en fonction de la  
température*

---

## **Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

### **Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité en fonction de la température :**

#### **Démarche suivie**

La démarche suivie pour l'établissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la densité en fonction de la température a consisté dans un premier temps à recueillir les données de la densité en fonction de la température (25°C à 60°C) à partir de la banque de données TRC (Thermodynamic Research Center).

Ces valeurs nous ont permis ensuite de calculer les paramètres de l'équation  $d=A+BT+CT^2$  [19] en utilisant le logiciel curve avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ordre de 0,99 pour chaque hydrocarbure et chaque famille d'hydrocarbures. Une fois cette opération achevée, nous avons adopté la même démarche que celle suivie précédemment lors de l'établissement des corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour estimer l'indice de réfraction et l'indice de corrélation.

#### **Résultats obtenues:**

**Tableau 27:** Déviations enregistrées lors du calcul du paramètre A

<b>famille</b>	<b>n.paraffines</b>	<b>i.paraffines</b>	<b>oléfines</b>	<b>naphènes</b>	<b>aromatiques</b>	<b>AAD</b>
<b>Intervalle</b>	C5-C20	C5-C9	C5-C20	C5-C22	C6-C19	
<b>N<sup>bre</sup> points</b>	15	52	19	44	18	148
<b>Eq,1</b>	7,8	16,1	0,2	6,8	3,5	8,9
<b>Eq,2</b>	6,4	15,8	0,2	3,1	3,4	7,6
<b>Eq,3</b>	7,8	18,0	0,2	3,2	3,5	8,5
<b>Eq,4</b>	7,1	13,9	0,4	2,9	3,8	7,0
<b>Eq,5</b>	6,6	15,2	2,1	5,1	4,3	8,3
<b>Eq,6</b>	7,8	16,5	0,2	3,2	3,5	8,0
<b>Eq,7</b>	8,2	16,2	0,3	2,9	3,5	7,8
<b>Eq,8</b>	7,8	18,2	0,2	3,2	3,5	8,6
<b>Eq,9</b>	7,1	14,4	0,4	3,3	3,8	7,3
<b>Eq,10</b>	6,5	15,6	2,1	3,2	4,3	7,9
<b>Eq,11</b>	7,8	15,9	0,2	4,5	3,4	8,1
<b>Eq,12</b>	6,3	13,1	0,2	3,0	3,3	6,6
<b>Eq,13</b>	7,8	13,8	0,2	3,2	3,4	7,0
<b>Eq,14</b>	7,6	11,1	0,2	3,2	3,2	6,0
<b>Eq,15</b>	6,7	11,4	2,1	2,3	2,8	6,0
<b>Eq,16</b>	7,8	17,1	0,2	3,0	3,5	8,2
<b>Eq,17</b>	6,4	10,7	0,2	3,3	3,4	5,8
<b>Eq,18</b>	6,3	17,5	0,2	3,4	3,4	8,2
<b>Eq,19</b>	7,6	11,5	0,2	3,0	3,2	6,1
<b>Eq,20</b>	<b>6,5</b>	<b>9,3</b>	<b>0,2</b>	<b>2,9</b>	<b>4,2</b>	<b>5,3</b>

La sélection étant basée sur le minimum d'erreur, nous avons sélectionné l'équation 20 pour ce paramètre.

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

Les paramètres de l'équation sélectionnée sont donnés ci-après :

**Tableau 28:** paramètres de l'équation sélectionnée pour le calcul du paramètre A

<b>n paraffines</b>		<b>iso paraffines</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq20</b>	<b>équation</b>	<b>Eq20</b>
<b>Paramètres</b>		<b>parametres</b>	
a	-0,463	a	0,1881
b	0,883	b	0,1862
c	-0,478	c	-21,8
m	0,4365	m	-89,8
d	-0,478	d	-21,7503
n	0,4365	n	-89,8405
<b>Groupements structuraux</b>		<b>Groupements structuraux</b>	
CH <sub>3</sub>	0,7668	-CH <sub>3</sub>	0,812
CH <sub>2</sub>	0,754	-CH <sub>2</sub> -	-0,192
<b>Groupements principaux d'interactions</b>		-CH-	-0,863
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,2332	-C-	-1,45
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,7266	<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,0739
		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-0,2579
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,1038
		CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-0,1369
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,1107
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-0,2144
		CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,2994
		CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,0711
		CH <sub>3</sub> -CH-CH	0,0233
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,235
		CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,357
		CH <sub>3</sub> -C-CH	0,0356
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,0959
		CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,1622
		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,0113

Suite

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

<b>Oléfines</b>	
<b>équation</b>	<b>Eq20</b>
<b>Paramètres</b>	
a	0,268
b	0,675
c	-0,254
m	1,09
d	-0,2542
n	1,0927
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,4392
-CH <sub>2</sub> -	0,7042
-CH<	0
>C<	0
=CH <sub>2</sub>	0,2746
=CH-	0,2949
=C<	-1,2422
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,7294
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,5068
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	-0,7294
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	-0,7294
<b>Terme de position</b>	
Cis	-1,8575
trans	-1,5288

<b>aromatiques</b>	
<b>équation</b>	<b>Eq20</b>
<b>paramètres</b>	
a	-0,0266
b	0,00349
c	38200
m	78644,7603
d	35900
n	79352,8346
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	10,5541
-CH <sub>2</sub> -	2,8614
-CH<	-6,51
>C<	0
=CH-	-0,9103
=C<	10,9053
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>cycle</b>	
CH-CH=CH-	20,0798
CH-CH=C-	18,6988
CH=CH-C=	10,8887
CH=C-CH=	9,5626
C=CH-C=	11,0759
C=C-CH=	10,2664

Suite

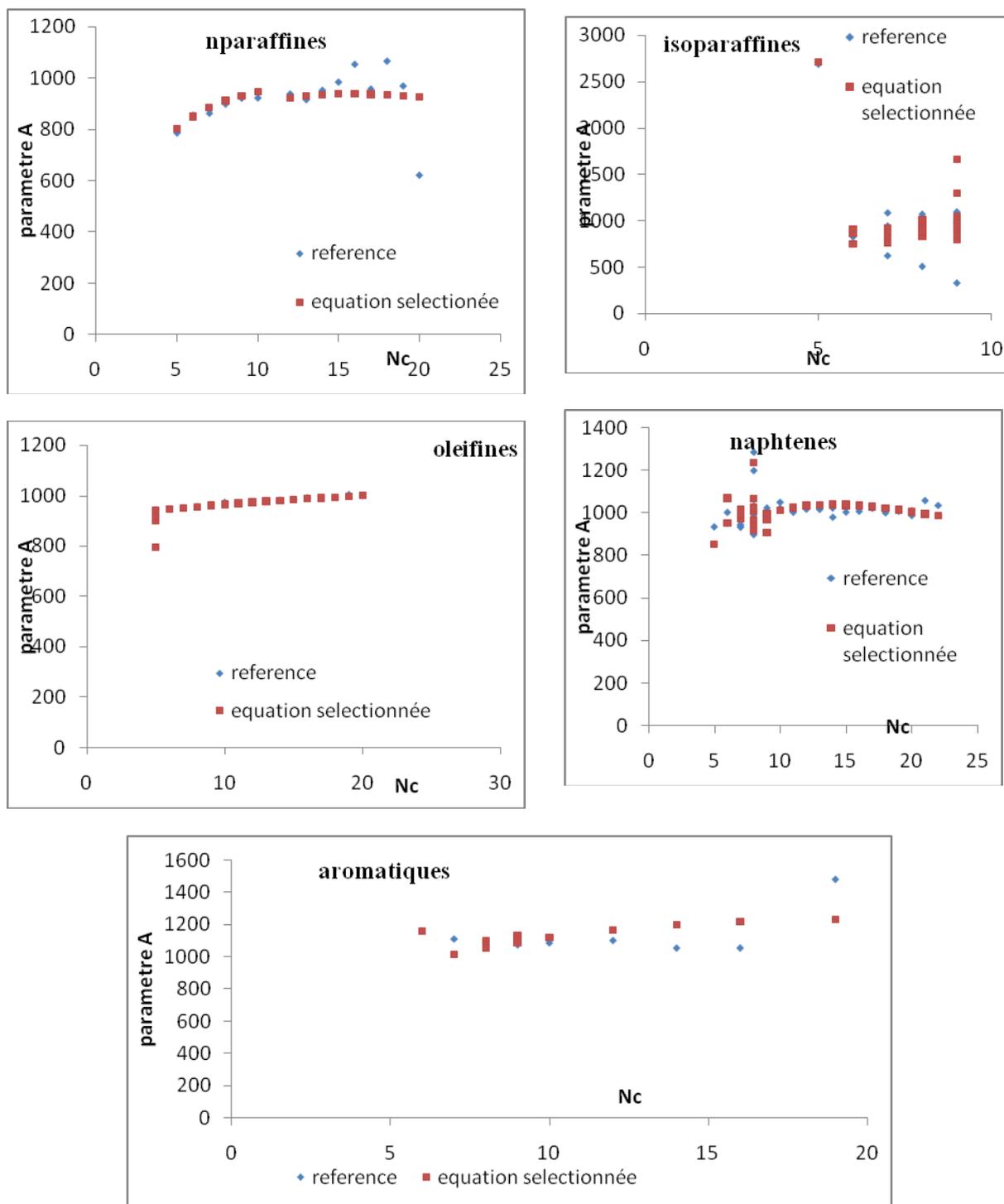
**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

---

<b>naphtènes</b>	
<b>équation</b>	<b>20</b>
<b>Paramètres</b>	
a	0,886
b	0,552
c	-0,6001
m	0,6913
d	-0,6
n	0,6913
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	0,9166
-CH <sub>2</sub> -	0,120
-CH-	-0,2244
-C-	-0,4204
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>Cycle</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,00244
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	2,3282
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	3,1143
CH <sub>2</sub> -CH-CH	5,482
CH-CH-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,4206
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,4204
CH <sub>2</sub> -C-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH-C	0
CH-CH <sub>2</sub> -CH	4,43
C-CH <sub>2</sub> -CH	2,214
C-CH <sub>2</sub> -C	0
<b>Chaîne linéaire</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,1603
<b>Terme de position</b>	
Cis	-8,018
trans	-8,1769

D'autre part la variation du paramètre A en fonction du nombre d'atome de Carbone est donnée dans la figure suivante

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**



**Figure 25:** variation du paramètre A en fonction du nombre d'atome de Carbone

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

**Tableau 29: Déviations enregistrées lors du calcul du paramètre B**

<b>famille</b>	<b>n,paraffines</b>	<b>i,paraffines</b>	<b>oléfines</b>	<b>naphtènes</b>	<b>aromatiques</b>	<b>AAD</b>
<b>Intervalle</b>	C5-C19	C5-C9	C5-C20	C5-C22	C6-C19	
<b>N<sup>bre</sup> points</b>	14	49	19	44	18	144
<b>Eq,1</b>	34,7	-	4,1	47,2	30,8	-
<b>Eq,2</b>	34,7	88,3	4,2	48,9	12,7	50,5
<b>Eq,3</b>	24,2	87,4	6,1	41,9	30,7	49,5
<b>Eq,4</b>	32,8	38,4	1,7	42,7	27,6	33,0
<b>Eq,5</b>	35,1	39,4	5,7	41,7	23,1	33,2
<b>Eq,6</b>	34,7	-	4,1	48,2	30,7	-
<b>Eq,7</b>	23,6	-	10,3	49,9	19,6	-
<b>Eq,8</b>	39,6	48,7	4,1	50,6	30,7	40,3
<b>Eq,9</b>	32,8	46,0	2,1	39,1	28,7	34,7
<b>Eq,10</b>	35,1	47,2	5,4	40,3	23,1	35,4
<b>Eq,11</b>	31,9	94,5	4,1	58,2	11,5	55,0
<b>Eq,12</b>	21,2	-	2,4	50,9	29,9	-
<b>Eq,13</b>	34,6	-	4,3	80,3	26,2	-
<b>Eq,14</b>	32,8	48,2	2,2	44,8	12,2	35,1
<b>Eq,15</b>	34,9	40,8	10,6	40,6	11,6	32,5
<b>Eq,16</b>	21,1	-	19,0	51,5	29,1	-
<b>Eq,17</b>	21,6	88,4	2,1	66,2	62,6	60,5
<b>Eq,18</b>	34,7	75,8	1,3	52,5	28,1	48,9
<b>Eq,19</b>	32,7	37,6	1,3	54,0	12,3	34,2
<b>Eq,20</b>	33,7	40,7	6,7	57,9	10,8	37,0

L'équation qui a donné le minimum d'erreur est l'équation 15, les paramètres de l'équation choisie sont donnés dans le tableau suivant :

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

**Tableau30** : paramètres de l'équation sélectionnée pour le calcul du paramètre B

<b>n paraffines</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq15</b>
<b>Paramètres</b>	
a	-232,6724
b	-1,6797
c	-3,52
m	0,613
<b>Groupements structuraux</b>	
CH <sub>3</sub>	88,5221
CH <sub>2</sub>	2,90
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	76,5628
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-12,4015

<b>iso paraffines</b>	
<b>équation</b>	<b>EQ19</b>
<b>paramètres</b>	
a	-460
b	-1,53
c	130
m	-6,0972
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,8911
-CH <sub>2</sub> -	0,4352
-CH-	-0,1189
-C-	-0,8814
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	-0,3464
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-0,251
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	2,9549
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	0,514
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,0103
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-1,225
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	1,269
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,2015
CH <sub>3</sub> -CH-CH	0,118
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-1,89
CH <sub>2</sub> -CH-CH	-1,0395
CH <sub>3</sub> -C-CH	-0,486
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	72,4
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-4,32
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-3,1862
CH <sub>3</sub> -CH-C	0,5646
CH <sub>2</sub> -C-CH	-4,0802

Suite

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

<b>Oléfines</b>	
<b>équation</b>	<b>Eq 15</b>
<b>Paramètres</b>	
a	178
b	-0,0167
c	-108,2202
m	0,3826
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	11,8913
-CH <sub>2</sub> -	8,5591
-CH<	0
>C<	0
=CH <sub>2</sub>	1,6637
=CH-	10,7596
=C<	62,806
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1,6637
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	13,7983
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	1,6637
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	1,6637
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -	0
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	0
<b>Terme de position</b>	
Cis	33,9704
trans	1843136,38

<b>aromatiques</b>	
<b>équation</b>	<b>Eq 15</b>
<b>paramètres</b>	
a	-635
b	-0,00143
c	935,4667
m	-7,7021
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	0,3764
-CH <sub>2</sub> -	-0,4526
-CH<	9540
>C<	1
=CH-	0,7002
=C<	0,3772
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>cycle</b>	
CH-CH=CH-	0,5169
CH-CH=C-	0,1945
CH=CH-C=	0,1929
CH=C-CH=	0,333
C=CH-C=	15611,7989
C=C-CH=	2,7081
C-C=CH-	1,0044
C-C=CH-	-7,62

Suite

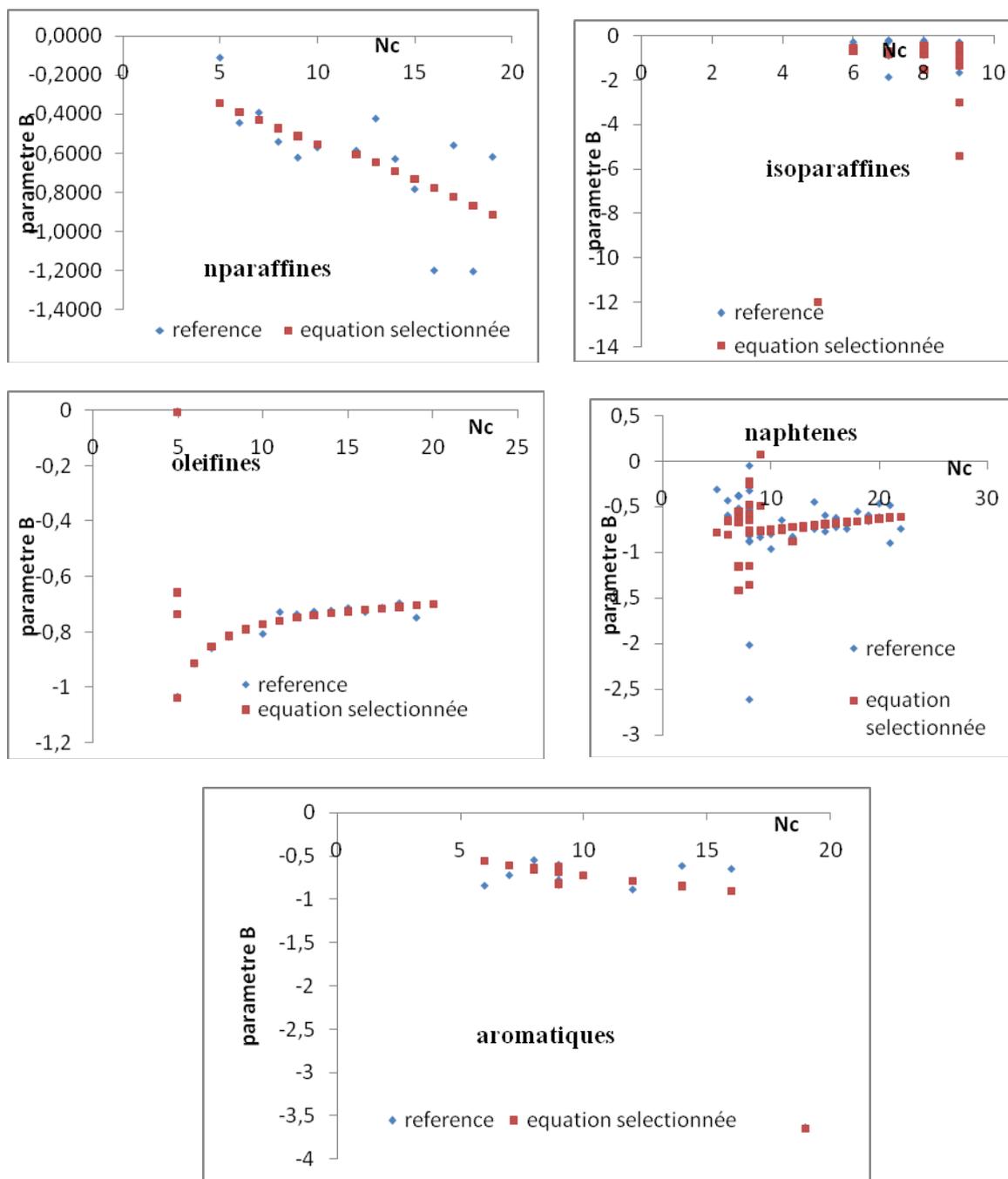
**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

---

<b>naphènes</b>	
<b>équation</b>	<b>Eq 15</b>
<b>Paramètres</b>	
a	-258
b	-87,8
c	3,5256
m	1,554
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	0,909
-CH <sub>2</sub> -	0,8441
-CH-	0,0562
-C-	-1,2288
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>Cycle</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,4742
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,0685
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	-0,2225
CH <sub>2</sub> -CH-CH	7,5581
CH-CH-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,8931
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-1,2288
CH <sub>2</sub> -C-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH-C	0
CH-CH <sub>2</sub> -CH	-1,5259
C-CH <sub>2</sub> -CH	5,2077
C-CH <sub>2</sub> -C	0
<b>Chaîne linéaire</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-1,7837
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	439,1077
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-0,2942
<b>Term de position</b>	
Cis	2,4568
trans	-1,9839

La variation du paramètre B en fonction du nombre d'atome d Carbone est donnée dans la figure suivante :

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**



**Figure26** : variation du paramètre B en fonction du nombre d'atome de Carbone

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

**Tableau31 : Déviations enregistrées lors du calcul du paramètre C**

<b>familles</b>	<b>n,paraffines</b>	<b>i,paraffines</b>	<b>oléfines</b>	<b>naphtènes</b>	<b>aromatiques</b>	<b>AAD</b>
<b>Intervalle</b>	C5-C19	C5-C9	C5-C20	C5-C21	C6-C19	
<b>N<sup>bre</sup> points</b>	14	52	17	27	16	126
<b>Eq,1</b>	-	-	-	53,4	-	-
<b>Eq,2</b>	-	-	-	-	58,4	-
<b>Eq,3</b>	-	-	-	60,5	6,9	-
<b>Eq,4</b>	77,7	87,5	83,2	58,7	43,4	74,1
<b>Eq,5</b>	68,3	-	91,4	62,1	42,8	-
<b>Eq,6</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Eq,7</b>	-	-	-	-	71,4	-
<b>Eq,8</b>	60,7	-	-	-	-	-
<b>Eq,9</b>	77,7	99,83	81,4	54,9	97,6	84,9
<b>Eq,10</b>	68,3	90,7	87,1	59,8	98,8	82,1
<b>Eq,11</b>	-	-	-	-	42,6	-
<b>Eq,12</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Eq,13</b>	-	-	85,4	56,2	94,3	-
<b>Eq,14</b>	77,7	-	85,7	56,3	53,6	-
<b>Eq,15</b>	68,2	85,5	88,2	57,5	53,2	73,9
<b>Eq,16</b>	-	-	-	-	45,3	-
<b>Eq,17</b>	86,5	-	-	-	92,5	-
<b>Eq,18</b>	-	-	-	80,0	93,8	-
<b>Eq,19</b>	54,2	86,3	85,7	50,9	52,9	70,8
<b>Eq,20</b>	57,4	91,8	86,9	56,1	51,1	74,5

D'après les résultats trouvés et en se basant sur le minimum d'erreur, nous avons sélectionné l'équation 19 dont les paramètres sont donnés dans les tableaux suivants :

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

**Tableau32** : paramètres de l'équation sélectionnée pour le calcul du paramètre C

<b>n paraffines</b>	
<b>Equation</b>	<b>eq19</b>
<b>Paramètres</b>	
a	-46800
b	-1670
c	-27,5
m	-53
d	-0,00067
n	4,02
<b>Groupements structuraux</b>	
CH <sub>3</sub>	-10,6
CH <sub>2</sub>	7,8843
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-11,6
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	21,7101

<b>iso paraffines</b>	
<b>équation</b>	<b>19</b>
<b>paramètres</b>	
a	1530
b	619
c	1230
m	3,4453
d	1232,6411
n	3,4453
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	1,7412
-CH <sub>2</sub> -	-2,265
-CH-	-0,9818
-C-	5,6555
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	7,8924
CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-4,64
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-3,8296
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	5,2905
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	24,0551
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	-12,1622
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	9940,0526
CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	6,87
CH <sub>3</sub> -CH-CH	6,7304
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-6,87
CH <sub>2</sub> -CH-CH	-2,4902
CH <sub>3</sub> -C-CH	0,1279
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-0,9737
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	10,5
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	-18,0049

Suite

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

Oléfines	
équation	19
Paramètres	
a	1040
b	931
c	-320
m	1,85
d	-3,20
n	1,85
Groupements structuraux	
-CH <sub>3</sub>	3,8
-CH <sub>2</sub> -	5,3
-CH<	0
>C<	0
=CH <sub>2</sub>	32,8
=CH-	4,4
=C<	2,4
Groupements principaux d'interaction	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	31,8
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	36,3
Terme de position	
Cis	-3,4
trans	-10,9

aromatiques	
équation	19
paramètres	
a	-45300
b	-1310
c	1120
m	-9,61
d	1120
n	-9,61
Groupements structuraux	
-CH <sub>3</sub>	28,3
-CH <sub>2</sub> -	9,010
-CH<	79,7
>C<	0
=CH-	48,8
=C<	27,9
Groupements principaux d'interaction	
cycle	
CH-CH=CH-	-33,3
CH-CH=C-	-19,7
CH=CH-C=	-117
CH=C-CH=	-40,9

Suite

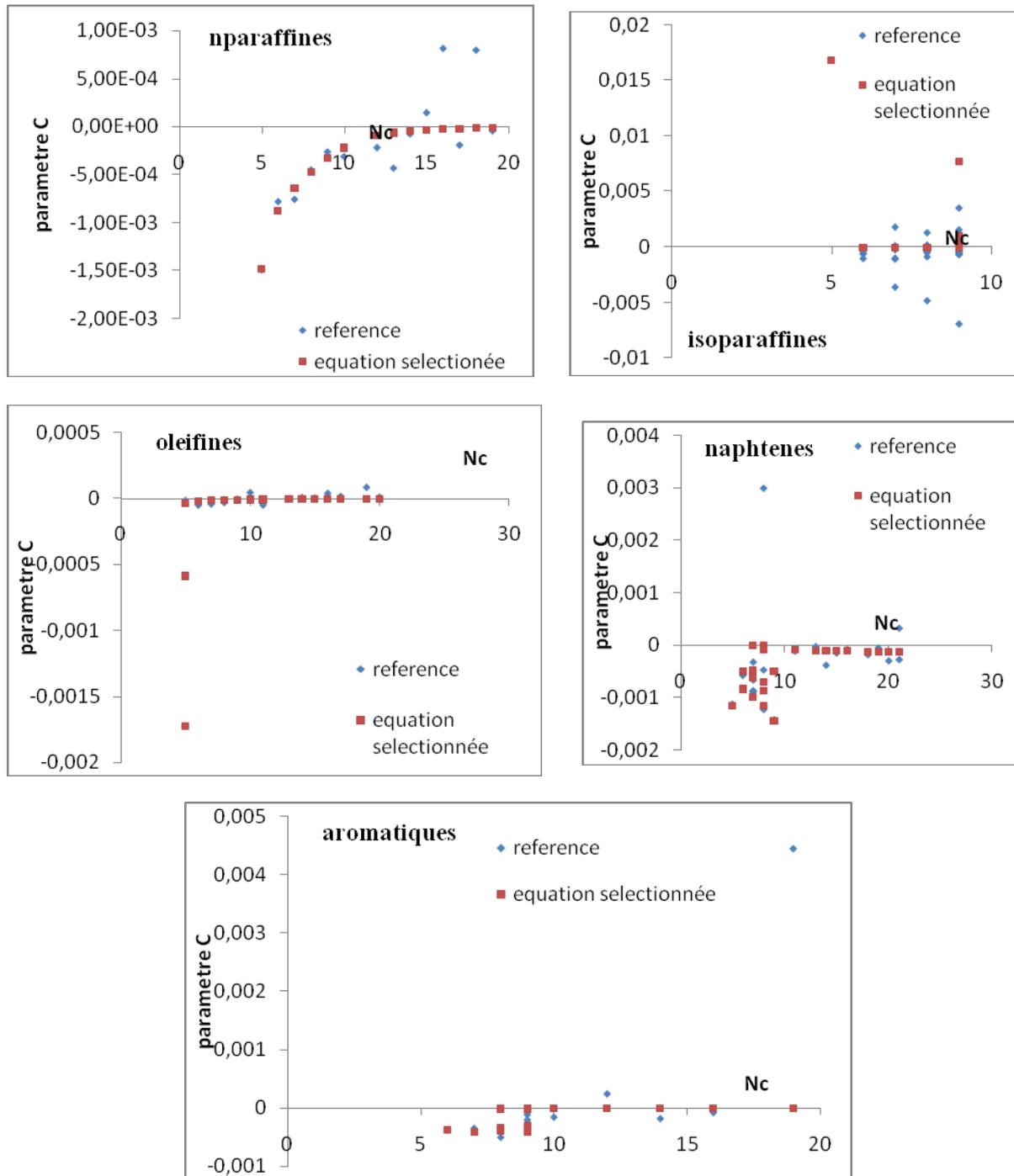
**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

---

<b>naphènes</b>	
<b>équation</b>	<b>19</b>
<b>Paramètres</b>	
a	486000
b	-1650
c	-342
m	-13562,8
d	-342
n	-13565,4
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub> -	-23,7
-CH <sub>2</sub> -	34,8
-CH-	-50,4
-C-	236,5
<b>Groupements principaux d'interaction</b>	
<b>Cycle</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	31,5
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	82,16
CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	63,2
CH <sub>2</sub> -CH-CH	123,4
CH-CH-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	8465,6
CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	236,5
CH <sub>2</sub> -C-CH	0
CH <sub>2</sub> -CH-C	0
CH-CH <sub>2</sub> -CH	218,8
C-CH <sub>2</sub> -CH	-8685,9
C-CH <sub>2</sub> -C	0
<b>Chaîne linéaire</b>	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	786,13
<b>Term de position</b>	
Cis	-73,3
trans	-111,5

La variation du paramètre C en fonction du nombre d'atome de Carbone est illustrée dans la figure suivante

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**



**Figure27** : variation du paramètre C en fonction du nombre d'atome de Carbonne

**Application de la nouvelle corrélation à différentes familles chimiques**

Le tableau suivant présente une application de la corrélation établie pour trois températures et pour toutes les familles chimiques étudiées.

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la densité liquide en fonction de la température**

---

**Tableau : 33** Déviations moyennes enregistrées par la corrélation établie à trois températures différentes par rapport aux données de référence

famille	n paraffines	isoparaffines	oléfines	naphtènes	aromatiques
intervalle	C5-C19	C5-C9	C5-C20	C5-C21	C6-C16
Nbre de point	14	33	17	28	16
T (K)	<b>298,15°K</b>				
AAD (%)	6,3	4,7	0,3	5,6	6,9
T (K)	<b>323,15</b>				
AAD (%)	6,8	4,5	0,4	5,1	4,6
T(K)	<b>333,15°K</b>				
AAD (%)	7,1	4,7	0,4	5,6	4,8

**Interprétation des résultats :**

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que notre corrélation a enregistré des erreurs un peu élevées, cela est dû soit aux déviations absolues moyennes assez élevées enregistrées lors du calcul des paramètres B et C, soit au choix de l'équation reliant la densité à la température, soit encore au fait que nous avons traité en même temps des composés légers et lourds qui peuvent se trouver dans des états physiques différents, notamment aux températures élevées. Cette dernière hypothèse devra être vérifiée en traitant séparément les composés de masses moléculaires très différentes. Enfin, le nombre de données limité et utilisé lors de la régression pourrait également être à l'origine des écarts élevés obtenus par la corrélation proposée.

## **Conclusion générale**

Dans le cadre de cette recherche, nous avons ouvert deux nouvelles pistes de réflexion.

La première a concerné les méthodes de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'indice de réfraction à 20°C et de l'indice de corrélation des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, y compris les fractions pétrolières. Nous avons ainsi procédé à l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs de type n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Les résultats obtenus ont montré que les corrélations établies sont fiables et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables prises comme références.

D'autre part, nos équations ont enregistré relativement de meilleurs résultats comparativement à la méthode de contribution de groupes sans interactions et aux méthodes de la littérature. Cela signifie que les interactions et la distinction des groupements jouent un rôle important dans la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques.

Dans la deuxième partie, nous avons essayé d'élaborer une corrélation donnant la densité des liquides en fonction de la température, cette corrélation a donné des erreurs un peu élevées par rapport aux données de références.

## Bibliographie

- [1]- N.Skander, « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 2004.
- [2]- C.E.Chitour, « Raffinage : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », tome 1, édition opu(1999)
- [3]-J.P.Waquier : pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication  
Edition technip- paris(1994)
- [4]- Wuithier, P., « le pétrole : raffinage et génie chimique », tome 1, édition technip(1972)
- [5]-M<sup>lle</sup> Sabrina Berkani, M<sup>lle</sup> Amina Bouchemoua : Etude de nouvelles corrélations basées sur la contribution de groupe pour l'estimation du point d'aniline, le point de cyclohexane et le point du décane, Projet de fin d'études juin 2005, enp
- [6]- N. Benhabiles : établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec et sans interactions pour la prédiction des propriétés physiques des corps purs et leur application aux mélange et aux fractions pétrolières, mémoire de magistère, 2006, enp
- [7]-Vidal : thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière
- [8]-C.E.Chitour, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières »  
Tome 2, édition opu(1983)
- [9]- O. Dermoune, « contribution a l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques » .thèse de magistère ENP, Directeur de thèse Pr C. E.Chitour
- [10]-V .Proskouriakov et A.Drabkine : la chimie du pétrole et du gaz  
Editions mir, Moscou
- [11]-R.C .Tunescu : raffinage moderne du pétrole, propriétés physico-chimiques des fractions du pétrole, distillation atmosphérique et sous vide, institut du pétrole gaz et géologie  
Cours international postuniversitaire Unesco, Bucarest(1969).
- [12]- O. Rebas, « Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges », thèse de magistère (octobre 2006), enp, directeur de thèse Pr. C.E. Chitour.
- [13]-A.Adamou, N.Skander, C.E.Chitour : Prédiction des tensions superficielles, facteurs acentriques et indices de corrélation des hydrocarbures purs, oil and gaz science and technology (O G S T), revue IFP Vol. 59 (2004), No. 3, pp. 297-302
- [14]- N. Skander, C.E. Chitour: A New Group-Contribution Method for the Estimation of Physical Properties of Hydrocarbons, oil and gaz science and technology (O G S T),revue IFP Vol. 57 (2002), No. 4, pp. 369-376
- [15]-Angel Mulero, Isidro Cachadina ,and M. Isabel Parra:liquid saturation density from predictive correlations based on the corresponding states principle. Part1:results for 30 families of fluids ,ind eng chem. Res (2006) vol 45,1840-1848

- [16]: K. Srinivasan : Saturated liquid densities of cryogenic liquids and refrigerants, Instrumentation and Services Unit\*, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India, Rev. Int. Froid 1989 Vol 12 Juillet
- [17]: Jean-Claude Guibet : caractéristique des produits pétroliers, technique de l'ingénieur, volume k325 édition technip(1997).
- [18] : Bernard le neindre : constantes physiques des fluides purs, méthode d'estimation, revue technique de l'ingénieur volume k 692 Paris, FRANCE (1955)
- [19: Reinhard, M., A. Drefahl "Hand book for estimating physicochemical properties of organic compounds", A Wiley-interscience publication (1999) ,john Wiley et Song, INC New York • Chichester • Weinheim • Brisbane • Singapore • Toronto
- [20]: Véret, C., « réfractométrie », revue technique de l'ingénieur, volume R 6300
- [21] : Salmon, A., « Développement d'une méthode prédictive de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organiques - Application aux matériaux énergétiques » pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris Spécialité "Génie des Procédés" Directeur de thèse : M. Walter Fürst, le 21 décembre 2006, thèse
- [22]: Riazi, M.R., "Characterization and Properties of Petroleum Fractions", First Edition Edition: international standards worldwide (2005)
- [23]: Riazi, Elsahhaf: physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils, fluid Phase Equilibria 117 (1996) 217-224
- [24] : Benselama, S., « Etablissement de nouvelles règles de mélanges pour le calcul des propriétés physique des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières ». Thèse Magister sous la direction de professeur C.E-Chitour à l'ENP d'Alger 2003
- [25] :Riazi, M.R., T.E.Daubert. Ind.eng.Chem.process.Des.Dev., vol 25 , p 1009-1015.[1986].
- [26] A.Chalabi , M.Abouahi :établissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la chaleur spécifiques des hydrocarbures purs en fonction de la température. Projet de fin d'étude sous la direction de Mr Pr C.E.Chitour enp(2006).
- [27] Cherif Balhadj , ARAR Salim : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières. Projet de fin d'étude sous la direction de Mr Pr C.E.Chitour enp(2005).
- [28]Riazi (M.R.) et Daubert (T.E.). –Simplify properties predictions for petroleum fractions . Hydrocarbon Process,3, p. 115-16(1980).
- [29]RIAZI (M.R.) et DAUBERT (T.E.). –Characterization parameters for petroleum fractions Ind.Eng. Chem. Res.,26, p. 755-59 (1987).

## **Bases de données consultées**

TRC Tables (1994) Thermodynamic Data Base, version 1.3.

## Annexe1 : les mélanges binaires et ternaires

N melange	C1	X1(°/° mol)	C2	X2(°/° mol)	n <sub>20°C</sub> exp
1	cy C6	54,68	Meth-cyC6	45,32	1,4287
2	cy C6	21,61	Meth-cyC6	78,39	1,4276
3	cy C6	82,66	Meth-cyC6	17,34	1,4298
4	cy C6	58,58	1,2dim-cyC6	41,42	1,4281
5	cy C6	29,77	1,2dim-cyC6	70,23	1,4353
6	cy C6	80,90	1,2dim-cyC6	19,1	1,4321
7	Bz	67,40	n C10	32,6	1,4529
8	Bz	33,58	n C10	66,42	1,4289
9	BZ	89,68	n C10	10,32	1,4822
10	Bz	63,02	1,2dim-cyC6	36,98	1,4661
11	cy C6	52,73	Et-Bz	47,27	1,4624
12	cy C6	19,98	Et-Bz	80,02	1,4852
13	cy C6	81,50	Et-Bz	18,5	1,4428
14	cy C6	60,57	pentyl-Bz	39,43	1,4621
15	Bz	25,49	Ethyl-Bz	74,51	1,4995
16	Bz	84,41	Ethyl-Bz	15,59	1,5032
17	Tol	22,33	Meth-cyC6	77,67	1,4397
18	Tol	82,98	Meth-cyC6	17,02	1,4853
19	Tol	61,39	pentyl Bz	38,61	1,4957
20	1,2dimcy6	66,19	Ter-butyl-z	33,81	1,4681
21	Bz	49,25	Ter-butyl-Bz	50,75	1,4969
22	Bz	90,51	Ter-butyl-Bz	9,49	1,5008
23	BZ	75,56	Ter-butyl-Bz	24,44	1,4988
24	y C6	62,93	nC10	37,07	1,4201
25	cy C6	31,36	nC10	68,64	1,4169
26	cy C6	88,00	nC10	12	1,4259
27	n C6	53,80	1,2-dimcyC6	46,2	1,4122
28	n C10	76,55	1,2-dimcyC6	23,45	1,4198
29	n C7	41,74	cy C6	58,26	1,4093
30	n C7	15,14	cy C6	84,86	1,4211
31	n C7	74,11	cy C6	25,89	1,3984
32	n C14	37,22	1,2-dimcyC6	62,78	1,4347
33	cy C6	71,11	nC14	28,89	1,4291
34	Bz	74,95	nC14	25,05	1,4622
35	Et-Bz	66,38	nC13	33,62	1,4618
36	nC6	52,25	nC7	47,75	1,3859
37	nC6	22,11	nC7	77,89	1,39
38	nC6	77,07	nC7	22,93	1,3825
39	nC13	51,40	nC14	48,6	1,4311
40	nC14	10,58	nC6	89,42	1,3934
41	nC6	59,34	nC10	40,66	1,40
42	nC6	87,08	nC10	12,92	1,3883
43	nC6	45,11	cy C6	54,89	1,4044
44	nC6	16,60	cy C6	83,4	1,42
45	nC6	77,78	cy C6	22,22	1,3892
46	nC6	40,86	Bz	59,14	1,4409

47	nC6	14,31	Bz	85,69	1,4791
48	nC6	73,31	Bz	26,69	1,402
49	Bz	53,55	Tol	46,45	1,5021
50	Bz	21,97	Tol	78,03	1,5003
51	Bz	83,33	Tol	16,67	1,5029
52	Bz	82,13	cy C6	17,87	1,4798
53	Bz	23,47	cy C6	76,53	1,442
54	Bz	58,56	cy C6	41,44	1,4665
55	nC15	11,26	nC7	88,74	1,4102
56	nC7	46,71	Meth-cyC6	53,29	1,4153
57	nC7	64,42	Meth-cyC6	35,58	1,411
58	nC7	47,32	Et-Bz	52,68	1,4494
59	Et-Bz	52,23	nC6	47,77	1,444
60	Et-Bz	51,63	Meth-cyC6	48,37	1,4619
61	Methc6	49,04	nC6	50,96	1,4034
62	nC6	82,73	nC9	17,27	1,388
63	nC7	59,16	nC10	40,84	1,41
64	nC7	44,76	Bz	55,24	1,4418
65	Bz	57,67	Et-Bz	42,33	1,4994
66	Bz	59,63	Meth-cyC6	40,37	1,4621
67	nC7	87,89	nC13	12,11	1,4088
68	nC10	78,90	nC14	21,1	1,4203
69	MethcyC6	84,38	nC13	15,62	1,4276
70	MethcyC6	85,39	nC14	14,61	1,4283
71	nC7	38,19	Tol	61,81	1,4558
72	nC6	51,60	Tol	48,4	1,4398
73	nC13	30,45	Tol	69,55	1,461
74	MethcyC6	47,20	Tol	52,8	1,46
75	Bz	88,97	nC14	11,03	1,4802
76	nC13	28,16	Et-Bz	71,84	1,466

### Mélanges ternaires :

N melang	C1	X1(°/mol)	C2	X2(°/mol)	C3	X3(°/mol)	n <sub>20</sub> exp
1	n hexane	51,60	n decane	26,49	C12	21,91	1,4372
2	cy C6	39,14	Meth-cyC6	33,42	1,2-dimcyC6	27,44	1,4312
3	BZ	48,82	Et-Bz	35,55	Ter-butyl-Bz	15,63	1,4989
4	n hexane	33,16	pentyl-Bz	25,65	cy C6	41,19	1,4366
5	n decane	28,74	cy C6	51,88	pentyl-Bz	19,38	1,4223
6	n decane	19,97	cy C6	36,51	BZ	43,52	1,4444
7	C13	22,16	cy C6	47,59	pentyl-Bz	30,25	1,4487
8	C6	39,35	C7	34,08	C9	26,57	1,3963
9	C6	47,42	C13	25,40	C12	27,18	1,4119
10	C7	37,28	C13	21,80	C6	40,92	1,4018
11	cy C6	32,32	BZ	38,21	C6	29,48	1,4332
12	C13	15,30	cy C6	37,39	BZ	47,31	1,4472

13	<b>mcyC6</b>	<b>25,85</b>	<b>tol</b>	<b>42,97</b>	<b>C7</b>	<b>31,18</b>	<b>1,439</b>
14	<b>C7</b>	<b>24,70</b>	<b>BZ</b>	<b>40,51</b>	<b>Tol</b>	<b>34,79</b>	1,463
15	<b>C7</b>	<b>27,94</b>	<b>cy C6</b>	<b>37,85</b>	<b>mcy C6</b>	<b>34,20</b>	1,4155
16	<b>C10</b>	<b>24,01</b>	<b>cy C6</b>	<b>42,32</b>	<b>mcy C6</b>	<b>33,67</b>	1,4229
17	<b>C10</b>	<b>19,25</b>	<b>BZ</b>	<b>44,19</b>	<b>Tol</b>	<b>36,55</b>	1,4712
18	<b>C10</b>	<b>22,40</b>	<b>tol</b>	<b>42,14</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>35,46</b>	<b>1,4693</b>
19	<b>C12</b>	<b>24,20</b>	<b>C13</b>	<b>23,61</b>	<b>cy C6</b>	<b>52,19</b>	1,4256
20	<b>C13</b>	<b>8,19</b>	<b>mcyC6</b>	<b>68,25</b>	<b>Tol</b>	<b>23,56</b>	1,4392
21	<b>C13</b>	<b>6,59</b>	<b>cy C6</b>	<b>27,27</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>66,14</b>	1,4726
22	<b>BZ</b>	<b>29,20</b>	<b>tol</b>	<b>37,22</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>33,59</b>	<b>1,471</b>
23	<b>BZ</b>	<b>34,21</b>	<b>tol</b>	<b>23,73</b>	<b>C6</b>	<b>42,06</b>	<b>1,424</b>
24	<b>BZ</b>	<b>31,69</b>	<b>tol</b>	<b>22,38</b>	<b>mcy C6</b>	<b>45,93</b>	<b>1,4442</b>
25	<b>BZ</b>	<b>29,18</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>62,50</b>	<b>C13</b>	<b>8,33</b>	1,4877
26	<b>BZ</b>	<b>29,06</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>52,54</b>	<b>mcy C6</b>	<b>18,39</b>	1,484
27	<b>cy C6</b>	<b>37,42</b>	<b>mcyC6</b>	<b>43,12</b>	<b>Et-Bz</b>	<b>19,46</b>	1,4412
28	<b>cy C6</b>	<b>34,52</b>	<b>C6</b>	<b>43,38</b>	<b>mcy C6</b>	<b>22,09</b>	1,4059
29	<b>C7</b>	<b>20,23</b>	<b>C10</b>	<b>31,87</b>	<b>mcy C6</b>	<b>47,90</b>	<b>1,4151</b>

## Annexe 2 : fractions pétrolières utilisées

### Fractions légères

	Fraction	Teb °C	Teb °R	teb °K	Teb °F	d20	d15	spgr	°API	Kuop	N20	I
1	17,5-65	41,25	565,95	314,25	106,25	0,6379	0,6426	0,6432	88,488	12,86	1,3720	0,2273
2	65-70	67,5	613,2	340,5	153,5	0,6800	0,6844	0,6851	75,052	12,40	1,3925	0,2384
3	70-75	72,5	622,2	345,5	162,5	0,6944	0,6987	0,6994	70,825	12,21	1,3994	0,2421
4	75-80	77,5	631,2	350,5	171,5	0,7030	0,7073	0,7080	68,364	12,12	1,4032	0,2441
5	80-85	82,5	640,2	355,5	180,5	0,7043	0,7085	0,7092	68,026	12,15	1,4041	0,2446
6	85-90	87,5	649,2	360,5	189,5	0,7049	0,7091	0,7098	67,857	12,20	1,4045	0,2448
7	90-95	92,5	658,2	365,5	198,5	0,7067	0,7109	0,7116	67,352	12,22	1,4049	0,2450
8	95-100	97,5	667,2	370,5	207,5	0,7200	0,7241	0,7248	63,727	12,06	1,4068	0,2461
9	100-105	102,5	676,2	375,5	216,5	0,7274	0,7315	0,7322	61,752	11,99	1,4154	0,2506
10	105-110	107,5	685,2	380,5	225,5	0,7282	0,7323	0,7330	61,541	12,03	1,4176	0,2518
11	110-115	112,5	694,2	385,5	234,5	0,7306	0,7347	0,7354	60,911	12,04	1,4180	0,2520
12	115-120	117,5	703,2	390,5	243,5	0,7311	0,7352	0,7359	60,780	12,08	1,4184	0,2522
13	120-125	122,5	712,2	395,5	252,5	0,7328	0,7369	0,7376	60,336	12,11	1,4189	0,2525
14	125-130	127,5	721,2	400,5	261,5	0,7413	0,7453	0,7460	58,174	12,02	1,4237	0,2550
15	130-135	132,5	730,2	405,5	270,5	0,7461	0,7501	0,7508	56,960	11,99	1,4268	0,2566
16	135-140	137,5	739,2	410,5	279,5	0,7478	0,7518	0,7525	56,534	12,02	1,4272	0,2569
17	140-145	142,5	748,2	415,5	288,5	0,7496	0,7535	0,7542	56,110	12,04	1,4277	0,2571
18	145-150	147,5	757,2	420,5	297,5	0,7547	0,7586	0,7593	54,849	12,00	1,4296	0,2581
19	150-155	152,5	766,2	425,5	306,5	0,7595	0,7633	0,7640	53,701	11,98	1,4328	0,2598
20	155-160	157,5	775,2	430,5	315,5	0,7651	0,7689	0,7696	52,352	11,94	1,4361	0,2615
21	160-165	162,5	784,2	435,5	324,5	0,7674	0,7712	0,7719	51,804	11,95	1,4378	0,2624

### Fractions moyenne

22	165-170	167,5	793,2	440,5	333,5	0,7727	0,7764	0,7771	50,576	11,91	1,4406	0,2639
23	170-175	172,5	802,2	445,5	342,5	0,7735	0,7772	0,7779	50,389	11,94	1,4413	0,2642
24	175-180	177,5	811,2	450,5	351,5	0,7768	0,7805	0,7813	49,620	11,94	1,4432	0,2652
25	180-185	182,5	820,2	455,5	360,5	0,7794	0,7831	0,7839	49,019	11,94	1,4448	0,2660
26	185-190	187,5	829,2	460,5	369,5	0,7821	0,7857	0,7865	48,421	11,95	1,4461	0,2667
27	190-195	192,5	838,2	465,5	378,5	0,7853	0,7889	0,7897	47,691	11,94	1,4473	0,2673
28	195-200	197,5	847,2	470,5	387,5	0,7882	0,7918	0,7926	47,035	11,94	1,4484	0,2679
29	200-205	202,5	856,2	475,5	396,5	0,7897	0,7933	0,7941	46,698	11,96	1,4492	0,2683
30	205-210	207,5	865,2	480,5	405,5	0,7904	0,794	0,7948	46,541	11,99	1,4498	0,2686
31	210-215	212,5	874,2	485,5	414,5	0,7922	0,7958	0,7966	46,138	12,00	1,4505	0,2690
32	215-220	217,5	883,2	490,5	423,5	0,7951	0,7987	0,7995	45,493	12,00	1,4518	0,2697
33	220-230	225	896,7	498	437	0,8038	0,8073	0,8081	43,607	11,93	1,4562	0,2719
34	230-240	235	914,7	508	455	0,8065	0,81	0,8108	43,024	11,97	1,4575	0,2726
35	240-250	245	932,7	518	473	0,8145	0,8179	0,8187	41,338	11,93	1,4628	0,2753
36	250-260	255	950,7	528	491	0,8169	0,8203	0,8211	40,832	11,98	1,4650	0,2765
37	260-270	265	968,7	538	509	0,8229	0,8263	0,8271	39,581	11,96	1,4682	0,2781

## Fractions lourdes

38	270-280	275	986,7	548	527	0,8310	0,8344	0,8352	37,920	11,92	1,4736	0,2808
39	280-290	285	1004,7	558	545	0,8319	0,8353	0,8361	37,738	11,98	1,4742	0,2811
40	290-300	295	1022,7	568	563	0,8338	0,8372	0,8380	37,354	12,02	1,4747	0,2814
41	300-310	305	1040,7	578	581	0,8463	0,8496	0,8504	34,889	11,92	1,4807	0,2844
42	310-320	315	1058,7	588	599	0,8574	0,8607	0,8615	32,743	11,83	1,4865	0,2874
43	320-330	325	1076,7	598	617	0,8657	0,869	0,8698	31,175	11,78	1,4918	0,2900
44	330-340	335	1094,7	608	635	0,8662	0,8695	0,8703	31,081	11,84	1,4924	0,2903
45	340-350	345	1112,7	618	653	0,8676	0,8709	0,8717	30,820	11,89	1,4932	0,2907
46	350-360	355	1130,7	628	671	0,8755	0,8737	0,8745	30,299	11,91	1,4935	0,2909
47	360-370	365	1148,7	638	689	0,8817	0,8849	0,8858	28,252	11,82	1,4968	0,2925

### Annexe 3 : exemple d'application pour le calcul de $n_{20^\circ\text{C}}$ par la corrélation choisie

**Hexane: n paraffine**

**CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**

$n_{20^\circ\text{C}}^{\text{ref}} = 1,37486$   $M = 86,177155$  g/mol

$\Sigma(\text{CH}_3) = 2$ ,  $\Sigma(\text{CH}_2) = 4$ ,  $\Sigma(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2) = 2$ ,  $\Sigma(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2) = 1$

En appliquant l'équation 19 avec ces paramètres on a :

$$n_{20^\circ\text{C}}^{\text{corrélation choisie}} = 86,177155 / (83,3 + 86,6(2 \times 0,7515 + 4 \times 0,7411 + 2 \times -0,2491 + 3 \times -0,6317) + 44,9 \times (2 \times 0,7515 + 4 \times 0,7411 + 2 \times -0,2491 + 3 \times -0,6317)^{(0,0164)} + 49,9(2 \times 0,7515 + 4 \times 0,7411 + 2 \times -0,2491 + 3 \times -0,6317)^{(0,0164)} = 1,37$$

**Naphtènes:**

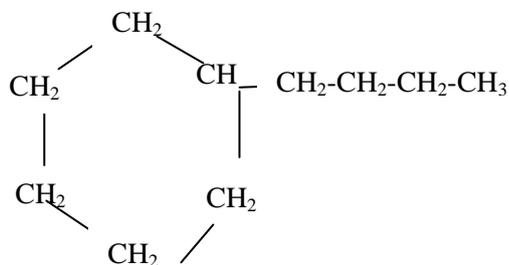
Butyl cyclohexane:

**Cycle:**

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 3

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH 2

CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> 1



**Ramification:**

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 1

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 1

**Cycle-ramification:**

CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> 2

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH 1

$n_{20^\circ\text{C}}^{\text{ref}} = 1,44075$ ,  $MM = 140,268799$  g/mole

$$n_{20^\circ\text{C}}^{\text{corrélation choisie}} : \frac{M}{n} = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$$

Tel que :

$\Sigma(\text{CH}_3) = 1$ ,  $\Sigma(\text{CH}_2) = 8$ ,  $\Sigma(\text{CH}) = 1$

$$n_{20^\circ\text{C}}^{\text{corrélation choisie}} = 140,26 / (3,71 + 90,5 \times (1 \times 1,1754 + 8 \times 0,745 + 0,292 + (-0,0115)) \times 3 + 2 \times (-0,0243 + 0,1021 + 0,000732) + (-39,1) \times (1 \times 1,1754 + 8 \times 0,745 + 0,292 + (-0,0115)) \times 3 + 2 \times$$

$$0,0243+0,1021+0,000732)^{(0,9987)} + (-39,0644) \times (1 \times 1,1754 + 8 \times 0,745 + 0,292 + (-0,0115) \times 3 + 2 \times -0,0243 + 0,1021 + 0,000732)^{(0,999))} = 1,4399$$

Application pour le calcul de l'indice de réfraction

On suit la même procédure en appliquant l'équation sélectionnée 18 on trouve

I n hexane (ref) = 0,229, I n hexane (correlation) = 0, 2295

I butyl cyclohexane (ref) = 0,264, I butyl cyclohexane (correlation) = 0, 2631