

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par: Salima MERGHACHE
Ingénieur d'Etat diplômée de l'E.N.P.



*CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE COMPLETE DE
PETROLE BRUT A PARTIR DE CORRELATIONS:
APPLICATION A UN NOUVEAU PETROLE BRUT HRS 162.*

Soutenue le 4 Juillet 1995 devant le jury composé de:

M^R M. H. GUERMOUCHE
M^R C.E.CHITOUR
M^R AIDER
M^{me} MEZIANI
M^R M.BENNIDIR

Professeur U.S.T.H.B.	Président
Professeur E.N.P.	Rapporteur
Professeur U.S.T.H.B.	Examineur
Chargée de cours E.N.P.	Examineur
Chargé de cours E.N.P.	Examineur

Remerciements



Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique dans le cadre des travaux du laboratoire de valorisation des énergies fossiles, sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR.

Que Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, qui a proposé le sujet de ma thèse et accepté de le diriger, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur M.H. GUERMOUCHE pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Je remercie vivement Madame MEZIANI, Monsieur le professeur AIDER et Monsieur BENNIDIR, pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

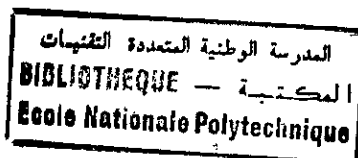
Que mes copines, S. LAOUAR et S. BOUSTILA trouvent ici mes remerciements sincères.

Mes remerciements vont aussi à l'équipe de la périodique, ainsi que l'équipe de centre de calcul.

Que mes parents, trouvent ici ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.

Ma sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE



Notation.	
Introduction.	
Généralités sur le pétrole brut.....	1
Analyse préliminaire des pétroles bruts.....	3
Evaluation des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.	
A) Propriétés classiques.	
I) La masse molaire.....	19
II) La densité.....	33
III) Les propriétés optiques.....	44
IV) La tension superficielle.....	56
V) Le volume molaire.....	69
VI) La viscosité.....	76
B) Propriétés critiques.	
B-1 Pression, Température et Volume critiques.....	98
B-2 Viscosité critique.....	105
B-3 Facteur de compressibilité critique.....	106
B-4 Résultats.....	106
C) Propriétés thermiques :	
I) La température d'ébullition.....	113
II) La capacité calorifique.....	118
III) La tension de vapeur.....	122
IV) Le facteur acentrique.....	132
V) La chaleur latente de vaporisation.....	134
VI) La conductivité thermique.....	141
VII) Le pouvoir calorifique.....	145
Les propriétés physiques spécifiques du pétrole brut et des fractions pétrolières.	
A) Propriétés spécifiques accessibles expérimentalement.....	152
B) Corrélations sur les grandeurs physiques spécifiques de l'étude de pétrole brut et des fractions pétrolières	190
Analyse quantitative et qualitative des fractions pétrolières et des gaz issus du pétrole brut HRS162.	
I) Méthodes spectroscopiques.....	202
II) Autres méthodes physiques d'analyse.....	203
III) Evaluations de la composition des fractions pétrolières à partir des corrélations.....	204
IV) Résultats donnés par l'expérience.....	205
V) Etablissement des différentes corrélations donnant la composition globales.....	208
Conclusion.....	218

NOTATION PRINCIPALE

- API : densité en degrés API;
BMCI : indice de corrélation;
Cf : facteur de corrélation;
C/H : rapport massique C/H;
CP : capacité calorifique;
d : densité;
Hl : enthalpie liquide;
Hv : enthalpie vapeur;
I : facteur de corrélation de HUANG
IC : indice de cétane;
KBN : indice de KBN;
Kuop : facteur de corrélation de WATSON;
M : masse molaire;
 n_D^{20} : indice de réfraction;
P : pression;
PA : point d'aniline;
PC : point de cyclohexane;
PCI : pouvoir calorifique inférieur;
PCS : pouvoir calorifique supérieur;
PD : point de décane;
PT : point de trouble;
PV : pression de vapeur;
 R_D : réfraction molaire;
 R_f : réfractivité intercepte;
Sp Gr : specific gravity 60°/ 60°F;
T : température;
Tcong : température de congélation;
Teb : température d'ébullition;

Técl : température d'éclair;
Tmav : température mean average;
TS : tension superficielle;
V : volume;
VM : volume molaire;
X_P : composition en paraffines;
X_N : composition en naphènes;
X_A : composition en aromatiques;
Z : facteur de compressibilité;
ω : facteur acentrique;
vt : viscosité cinématique à la température t;
η : viscosité dynamique;
λ : conductivité thermique;
ΔH_v : chaleur latente de vaporisation.

Indices:

A : aromatiques;
C : paramètres critiques;
N : naphènes;
P : paraffines;
r : paramètres réduits.

INTRODUCTION :

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

L'industrie du raffinage repose sur la connaissance du pétrole aussi est il important pour un raffineur qui doit raffiner un nouveau pétrole brut de connaître les propriétés physico-chimiques spécifiques ainsi que la composition globale de ce pétrole en différentes familles chimiques. Ces dernières, une fois acquises, permettent d'évaluer la nature du pétrole et de procéder à une mise en oeuvre optimale.

La connaissance de ces propriétés nécessite de nombreuses expériences qui demandent un temps important et un appareillage spécifique et certaines fois complexes pour leur détermination .

Le but de cette étude est de montrer, comment à partir de la connaissance de certaines grandeurs physiques, il est possible d'accéder à la connaissance presque totale des principales propriétés physico-chimiques .

Notre travail consiste dans un premier temps à déterminer les principales propriétés physico-chimiques spécifiques et la composition globale par l'expérience .

Dans un deuxième temps, connaissant les résultats de la distillation TBP, (les points initiaux et finaux de distillation de la fraction pétrolière), nous estimerons ces propriétés par des corrélations proposées par différents auteurs, pour un domaine bien défini de température . La corrélation qui donne les résultats les plus proches à ceux déterminés par l'expérience sera retenue pour la détermination de cette propriété pour les fractions pétrolières appartenant à ce domaine .

Dans un troisième temps, nous établissons de nouvelles méthodes de détermination de la composition en différentes familles sur la base de la connaissance de deux nouveaux paramètres que nous proposons (point de cyclohexane et point de décane) .

Nous déterminons de ce fait les principales propriétés nécessaires aux raffineurs pour faire une évaluation correcte des possibilités potentielles de ce pétrole, et pouvant aboutir à une mise en oeuvre la plus rentable possible .

Chapitre 1

GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

I) INTRODUCTION.

II) ORIGINE DU PETROLE.

III) FORMATION DES GISEMENTS DE PETROLE.

IV) PROSPECTION.

V) CONSOMMATION.

I) INTRODUCTION :

Le pétrole brut constitue la principale source d'énergie, dans beaucoup de pays du monde. La consommation du pétrole prédomine aujourd'hui la consommation globale d'énergie dans la plupart des pays.

Actuellement, du fait que le pétrole est une réserve épuisable, son utilisation se fait d'une manière plus économique et plus rationnelle. L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de matière première pour la synthèse de produits chimiques est à l'origine d'une étude approfondie de sa composition et de ces propriétés.

II) Origine du pétrole : (1),(2)

Il existe deux théories :

1. théorie de l'origine minérale du pétrole;
2. théorie de l'origine organique du pétrole.

La deuxième théorie (origine organique) est d'autant plus argumentée par rapport à la première.

II) Formation des gisements de pétrole :

Une fois le pétrole formé dans la roche mère, il a été soumis à plusieurs forces: le poids exercé par les sédiments, les forces géologiques, les différences de densité avec l'eau salée qui l'accompagnent, etc... Le pétrole a donc tendance à migrer à travers les roches les plus perméables ou les fissures existant à l'intérieur de ces roches. La migration du pétrole se trouvera terminée lorsqu'il aura atteint un piège [2].

Dans certains cas, le pétrole produit dans la roche mère n'est pas expulsé (pas de migration), la roche s'enrichit en pétrole et devient un schiste bitumeux [3].

III) Prospection :

Les méthodes des prospections détaillées du pétrole définissent les procédés d'investigation de l'architecture du sous-sol et de dégagement et d'étude des gisements de pétrole. Le rôle essentiel dans les prospections de pétrole est jouée par l'étude de la composition minéralogique des dépôts, de l'architecture tectonique des territoires pétrolifères, le dégagement et l'investigation détaillée des formes structurales favorables des terrains de couverture, contrôlant la localisation des accumulations commerciales de pétrole [4].

III-1 Prospection géologique :

On admet que presque toutes les roches qui contribuent à la constitution d'un champ pétrolifère sont sédimentaires, mais il n'existe pas de méthodes directes de recherche des gisements d'hydrocarbures dans un terrain sédimentaire ou autre. Les méthodes indirectes sont des méthodes qui mettent en évidence des pièges possibles sans pouvoir déterminer à l'avance si les pièges découverts contiennent ou ne contiennent pas d'hydrocarbures. Pour reconstituer la forme des pièges profonds, il faut donc effectuer une étude détaillée, pour cela, les géologues parcourent la surface du sol en relevant systématiquement, à l'aplomb de la structure supposée l'âge des terrains affleurants, leur pendage, c'est-à-dire l'inclinaison des strates et la direction de ces pendages.

A partir d'un tel travail de détail, on peut établir des coupes de terrain et reconstituer ainsi la forme de l'ensemble des couches géologiques [2], [4].

III-2 Prospection géophysique :

Généralement quand une étude géologique des surfaces ne soit pas possible, la forme des terrains profonds étant masquée par des terrains récents. C'est-à-dire une telle étude ne donne qu'une idée incomplète des profils souterrains, il faut donc la compléter par des méthodes de prospection géophysique, qui sont pour la plupart, des perfectionnements des

méthodes que pratiquent les observatoires pour l'étude de la physique du globe. L'intérêt qui s'attache aux recherches pétrolières les a fait progresser à pas de géant, ainsi que le matériel qui sert à leur mise en oeuvre [2].

Elles se fondent sur des mesures des différents champs physiques qui reflètent plus ou moins les différentes particularités de l'architecture du sous-sol [4].

III-3 Production :

La production mondiale de pétrole qui débuta en 1859 avec la découverte du colonel DRAKE à Titusville, atteignait 70000 tonnes en 1860. Elle a dépassé deux milliards de tonnes annuelles du pétrole depuis 1970 [5].

Le tableau 1, donne les réserves et la production du pétrole brut de l'OPEP pendant l'année 1993.

TABLEAU 1 : Production et réserves des pays de l'OPEP pour l'année 1993.

Pays	Réserves (milliers de barils)	Production (milliers de barils/jour)
Algérie	9200.0	747.3
Gabon	2349.0	312.3
Indonesie	5780.0	1327.3
Iran	92860.0	3425.2
Irak	100000.0	659.5
Koweït	96500.0	1880.8
Libye	22800.0	1361.0
Nigeria	20991.0	1905.2
Qatar	2445.0	390.3
Arabie Saoudite	261203.0	8047.8
E.A.U.	98100.0	2159.0
Venezuela	64448.0	2326.0
Total	776675.0	24541.9

IV) Consommation :

Les consommations de pétrole brut des divers pays n'ont généralement pas de rapport avec leur production, sauf pour les Etats Unis qui consomme tous. Le tableau 2 indique les consommations intérieures de divers pays en produits extraits du pétrole brut durant l'année 1981[2].

TABLEAU 2 : Consommation annuelle en 1981 en produits pétroliers de certains pays (en million de tonnes)

Pays	Consomrnations en million de tonnes
Etas Unis	743.0
U.R.S.S.	444.0
Japon	224.0
Allemagne Fédérale	117.0
France	99.0
Italie	95.0
Chine	85.0
Canada	82.0
Royaume-Uni	75.0
Espagne	51.0
Pays Bas	30.0

CHAPITRE 2

ANALYSE PRELIMINAIRE DES PETROLES BRUTS

A) FONDEMENTS THEORIQUES :

I) Introduction.

II) La distillation ASTM des pétroles bruts.

III) La distillation TBP des pétroles bruts:

III-1 Principes de la distillation.

III-2 Découpage des pétroles bruts.

B) APPLICATIONS AU PETROLE BRUT HRS 162 :

*I) Caractéristiques physico-chimiques du
pétrole brut HRS 162.*

II) Distillation ASTM du pétrole brut HRS 162.

III) Distillation TBP du pétrole brut HRS 162.

A) FONDEMENTS THEORIQUES :

D) Introduction :

Un brut se trouve toujours en présence de gaz et d'une certaine quantité d'eau salée, il faut procéder à une séparation. Les techniques classiques utilisées sur le chantier font intervenir la séparation spontanée par gravité, l'injection de tensio-actifs et le chauffage. Le gaz s'il est produit en quantités suffisantes, peut être débarrassé des hydrocarbures légers liquides, il peut être utilisé soit pour la reinjection, soit pour brûleurs aux torches [9].

Les coupes pétrolières sont des mélanges complexes constituées de grand nombre d'hydrocarbures, les méthodes d'identification classiques ne suffisent pas pour rendre compte des substances chimiques.

Comme nous le savons, une coupe pétrolière n'aura pas un point d'ébullition comme un corps pur, mais un intervalle de distillation, limité par une température initiale et finale.

Les essais préliminaires que nous réalisons sur le pétrole sont :

la détermination des propriétés physico-chimiques les plus importantes telles que : la densité, la viscosité, etc... et la détermination des courbes de distillation ASTM et TBP [6].

II) Distillation ASTM des pétroles bruts :

La distillation ASTM (American standard for testing material) permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. La courbe ASTM (la température en fonction du pourcentage volumique distillé) fournit à l'utilisateur une idée précieuse sur la composition du brut, les points 10%, 50% et 90% de cette courbe sont respectivement assez représentatifs de la teneur du brut en composés légers, moyens et lourds. La distillation ASTM est beaucoup moins sélective que la distillation TBP. Elle est utilisée pour fournir les spécifications de distillation des produits pétroliers. De plus son principal avantage est le temps court qu'elle nécessite [6].

L'appareillage présente un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 centimètres cubes de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formés sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans une éprouvette graduée (Figure 1). La tâche de l'opérateur consiste à noter la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube. C'est le point initial de distillation. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5,10,15,20,...90 et 95% du produit sont distillés. Le maximum de température est le point final de distillation [6].

Cette distillation fait l'objet des normes AFNOR NFM07-002 et la norme ASTM D2287 [6].

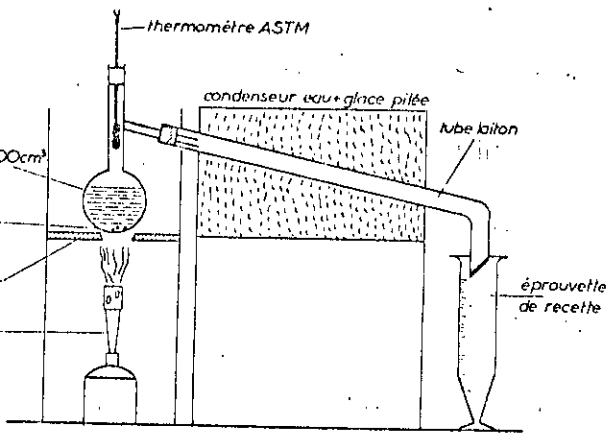


Figure 1 : Appareillage de la distillation ASTM.

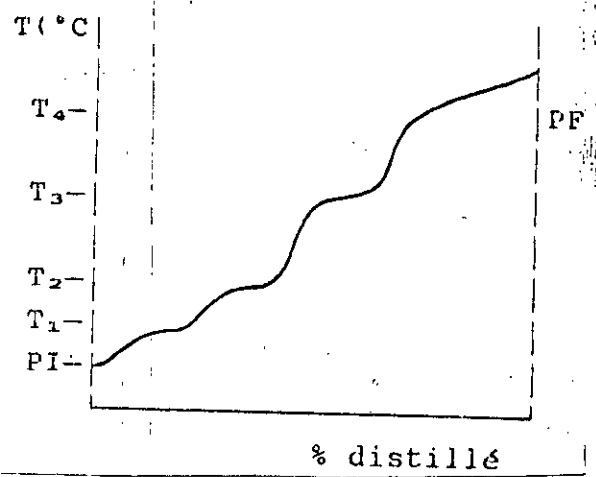


Figure 2 : Courbe TBP d'un mélange de quatre constituants.

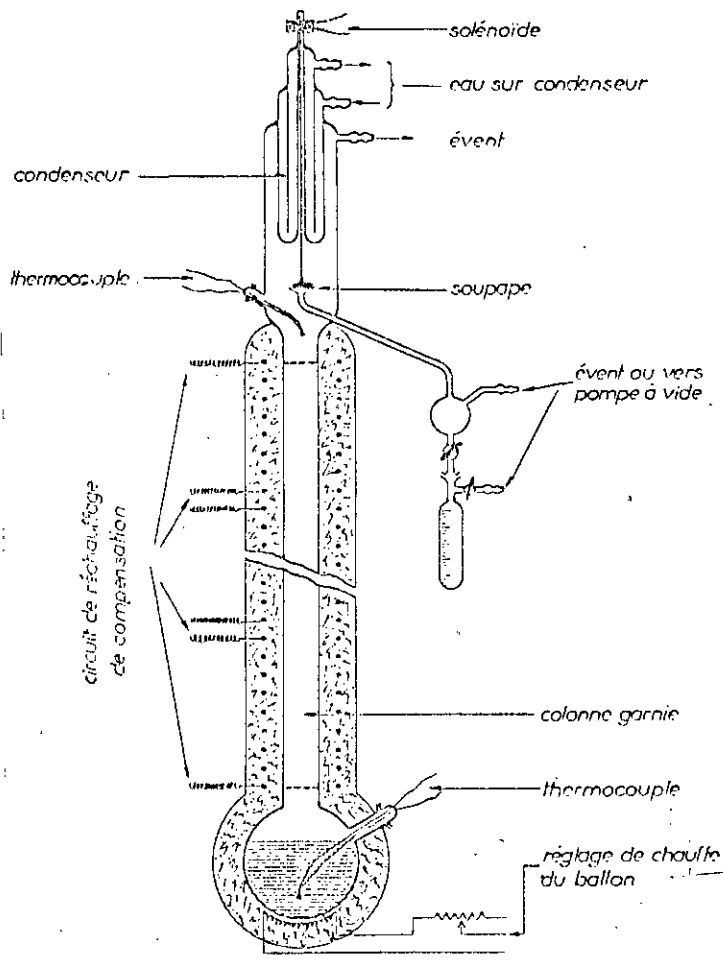


Figure 3 : Appareillage de la distillation TBP.

III) Distillation TBP des pétroles bruts :

III-1 Principe de la distillation TBP :

Si la distillation est faite dans un appareillage représentant un nombre important de plateaux, c'est à dire un appareillage à très bonne sélectivité équivalent à la succession d'un très grand nombre de distillation simples élémentaires, nous obtenons en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite "TBP" (True Boiling Point) [6].

Cela signifie que les corps purs passent successivement en phase vapeur en tête de colonne à distiller, à leur température d'ébullition, à la pression de marche de la colonne [6].

Si un mélange constitué d'un nombre limité de constituants subissait une distillation TBP, la courbe serait formée d'une série de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange (figure 2) [6].

Si le mélange est très complexe (comme le cas d'un pétrole brut), la succession de paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux avec des points d'ébullition voisins, et la courbe est une courbe continue [6].

La figure 3 représente un appareil de distillation TBP. Cette distillation est d'abord effectuée sous pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu . Nous avons alors recours à une distillation sous vide . Si le résidu obtenu est relativement important, on procède alors à une autre distillation, cette fois ci sous un vide poussé [6].

III-2 Découpage des pétroles bruts :

En utilisant la courbe TBP, nous pouvons effectuer le découpage d'un pétrole brut, c'est à dire, faire la mise en oeuvre de ce pétrole qui consiste à évaluer à partir des données, les rendements possibles par distillation en produits commerciaux répondant à des spécifications, ou en produits non finis destinés à subir des transformations ultérieures et répondant à certaines normes (charges de reforming ou de cracking). Globalement, nous pouvons recueillir dans la distillation initiale certains produits pétroliers à grande importance commerciale [9].

La figure 4 montre un exemple de découpage de pétrole brut. Les différentes fractions sont classées selon leur intervalle de distillation et le nombre d'atome de carbone des hydrocarbures qui les constituent . Cette répartition n'est évidemment pas inmutable, elle varie en fonction de la nature de brut traité, des caractéristiques des unités situées en aval et de la structure de la demande en produit finis (nombre, quantité, niveau de spécification). la destination des différentes coupes est donnée ci-dessous d'une façon brève :

* Le gaz combustible ou fuel-gas est consommé dans les différents fours de la raffinerie .

* Les coupes propane et butane sont commercialisées soit pour des usages domestiques, soit sous forme de GPL-carburant . Le butane est également incorporé dans les essences .

- pour le propane : $d \geq 0.502 \text{ kg/l}$

$\% \text{ soufre} \leq 0.005\% \text{ poids}$

- pour le butane : $d \geq 0.559 \text{ kg/l}$

Tension de vapeur $\leq 7.5 \text{ bars à } 50 \text{ }^\circ\text{C}$

* L'essence légère (dite straight run) est utilisée comme base "carburant " et constitue également la matière première de la pétrochimie. Dans ce type d'application, elle porte le nom de Naphta .

* L'essence lourde représente la charge de reformage catalytique .

* La coupe Kérosène est destinée à la fabrication des carburateurs .

* Les coupes Gas-oils servent à la constitution des carburants pour moteurs Diesel et du fuel domestique.

* les distillats peuvent recevoir des utilisations multiples selon le type et la vocation de la raffinerie : charges d'unités de conversion ou de préparation des lubrifiant, diluants des fuels lourds .

* Le résidu sous vide dont l'importance relative varie avec la qualité du brut (de 12% par exemple sur un brut léger Saharien jusqu'à 60% pour un brut lourd Boscan) est affecté après un éventuel désasphaltage, à la fabrication des fuels lourds, des huiles de base et des bitumes. Le résidu peut également être dirigé vers des unités de viscoréduction (visbreaking) et de cokéfaction (fluid coking).

B) APPLICATIONS AU PETROLE BRUT HRS 162 :

Dans cette partie, nous avons effectué les essais préliminaires sur le nouveau pétrole brut Algérien provenant de la région sud de Hassi RMel et plus précisément du puits HRS 162 .

I) Caractéristiques physico-chimique du pétrole HRS 162:

Les propriétés physico-chimiques du pétrole brut HRS sont obtenues en effectuant des analyses dont la majorité obéissent à des normes. Les résultats de ces essais refaits trois fois sont donnés dans le tableau 3 .

TABLEAU 3 : Résultats des essais sur le pétrole brut HRS 162.

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
densité à 15 °C	0.8465	Densimètre électronique
densité en °API	35.7	DMA 601-PAAR
viscosité cinématique (cSt)		Viscosité Cannon-Fenske
à 20 °C	68.13	Norme AFNOR NF T60-100
à 37.8 °C	8.74	
teneur en eau et sédiments	0.12	Norme AFNOR NF M07--020
teneur en eau (% volume)	<0.1	Norme AFNOR NF M07-045
teneur en soufre (% poids)	0.14	Spectrométrie RX-Higher Analytical (ISOSPCK)
résidu CONRADSON (% poids)	3.02	Norme AFNOR NFT60-116
teneur en chlorures (mg / l)	40.95	Dosage potentiométrique-DOSIMAT ES75 METROHM-MERISAU
acidité minérale (mg KOH / g de brut)	3.12	Norme AFNOR NFT60-112
tension de vapeur Reid à 100 °F		Norme AFNOR NF M07-007
en psi	3.6	
en Kg/cm ²	0.25	
point d'écoulement (°C)	2.5	Norme AFNOR NFT60-105

Commentaires :

D'après ces résultats, nous constatons que le pétrole brut HRS 162 est un pétrole de densité moyenne ($d_4^{15} = 0.8465$), relativement au pétrole algérien de Hassi- Messaoud. Les valeurs de la viscosité à 20 °C et 37.8 °C ainsi que la valeur du point d'écoulement du brut, font penser à un brut à prédominance paraffinique. Il s'agit aussi d'un pétrole à faible teneur en soufre, ce qui évitera ultérieurement des opérations de désulfuration .

Les chlorures présents dans ce pétrole proviennent de l'eau salée qui accompagne toujours le pétrole.

II) Distillation ASTM du pétrole brut HRS 162 :

La distillation ASTM s'est faite selon la norme AFNOR dans un appareil normalisé (Automatic Standard Distillation Appartus), en utilisant 100 cm³ de pétrole brut. Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau 4 .

TABLEAU 4 : Distillation ASTM du pétrole brut HRS 162.

V(cm ³)	PI	5	10	15	20	25	30	35	40	45	PF
T (°C)	70	125	147	176	200	228	251	270	290	310	311

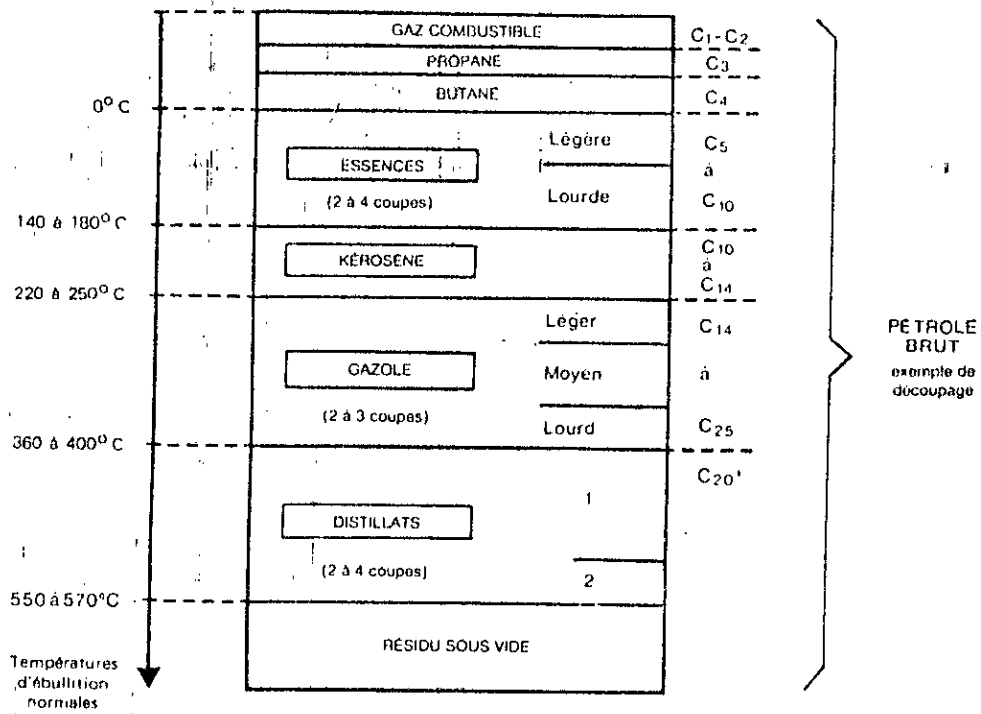


Figure 4 : Fractionnement du pétrole brut: un exemple de découpage.

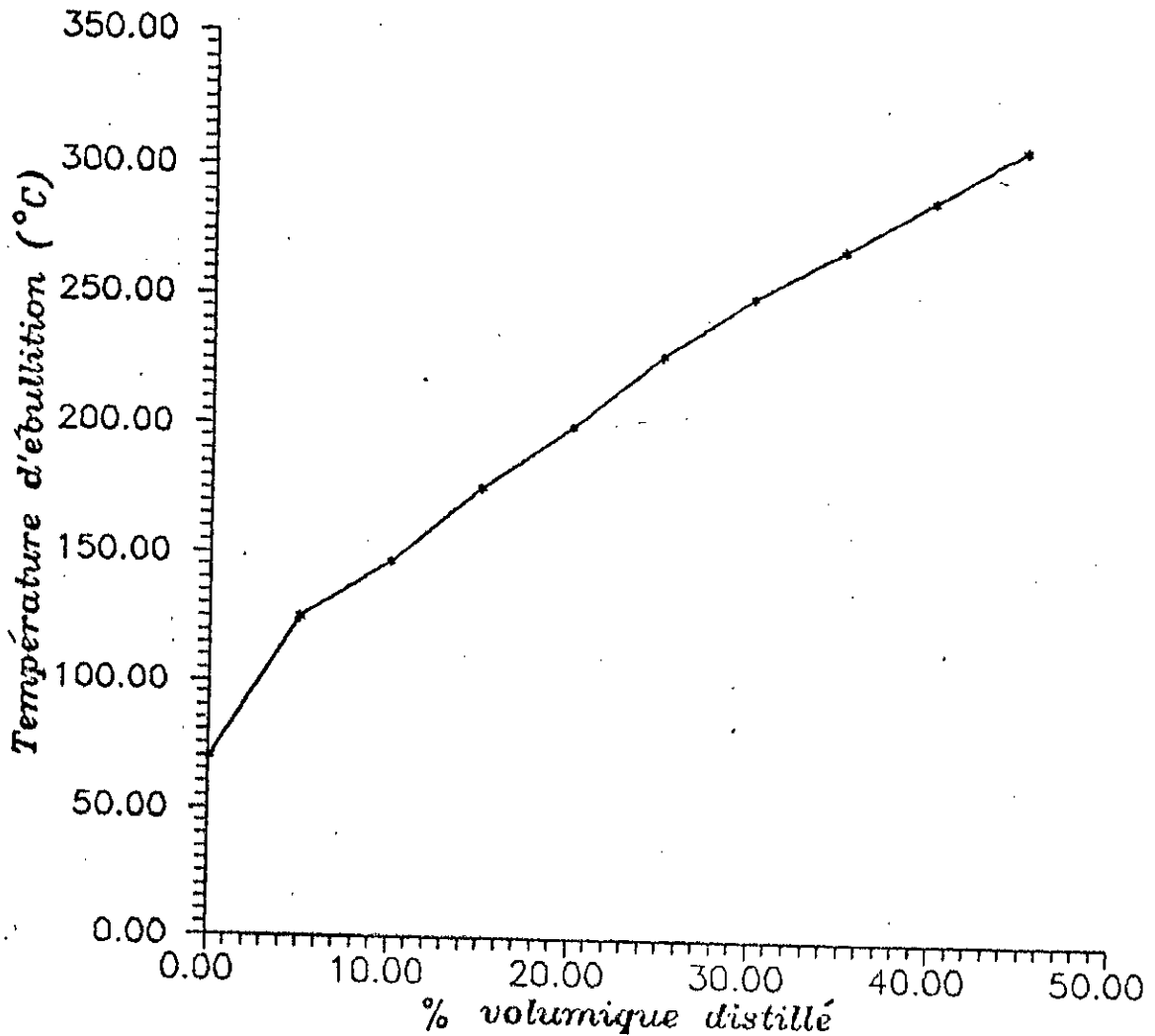


Figure 5 : Courbe de distillation ASTM.

Commentaire :

La courbe de distillation est donnée en figure 5. Nous remarquons que le point initial (PI) de cette distillation est élevé, ceci est dû à d'éventuelles pertes qui correspondent aux fractions légères qui ont distillé au début du chauffage et ne sont pas condensées dans le tube. Le pourcentage volumique distillé à 200 °C est de 20%, ce qui prouve que le pétrole HRS 162 peut être considéré comme relativement pauvre en essence comparativement au pétrole de Hassi-Messaoud ($d=0.809$), mais riche par rapport au pétrole Vénézuélien (BOSCAN, $d=0.997$). Le pourcentage total distillé à 311 °C (limite supérieur, qui évite le cracking) étant que de 45% de la charge initiale, montre que ce pétrole contient une forte proportion en produits lourds (résidu), ce qui nécessitera en plus de la distillation initiale, une distillation sous un vide poussé et aussi des opérations de transformations moléculaires (cracking, reforming...etc.).

III) Distillation TBP du pétrole brut HRS 162 :

La distillation TBP du brut HRS 162 a été faite dans un appareil de distillation Fisher-Autodest model 800 (voir caractéristiques dans l'annexe).

III-1 Distillation atmosphérique :

Les conditions opératoires dans lesquelles s'est déroulée la distillation atmosphérique sont les suivantes:

- * masse de charge : 2866.2 g ;
- * volume de charge : 3386.0 cm³ ;
- * pression atmosphérique : 760 mm Hg ;
- * taux de reflux : 5 / 25 .

Les quantités de gaz piégées ainsi que les pertes sont évaluées à :

- * poids des gaz : 109.3 g soit 3.81% du poids total ;
- * poids des pertes : 42.71 g soit 1.49% du poids total .

Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau 5.

Note :

La détermination de la densité des huit premières fractions n'a pas pu être effectuée à cause des faibles quantités recueillies. A 212 °C, il a apparu des fumées qui ont été causées par un début de cracking thermique, de ce fait la distillation a été arrêtée à 212 °C en tête de colonne, ce qui correspond probablement à 300-320 °C dans le ballon (température du début de cracking des molécules relativement légères) .

TABLEAU 5 : Distillation atmosphérique du pétrole brut HRS 162.

FP	T (°C)	% poids	% poids cumulé	d_4^{15}	n_D^{20}	% volume	% volume cumulé
PI	32.7	-	-	-	-	-	-
01	32.7-40	0.25	5.55	-	1.3553	-	-
02	40-50	0.13	5.68	-	1.3637	-	-
03	50-60	0.22	5.90	-	1.3731	-	-
04	60-64	0.21	6.11	-	1.3812	-	-
05	64-68	0.27	6.38	-	1.3909	-	-
06	68-72	0.19	6.57	-	1.3958	-	-
07	72-76	0.20	6.77	-	1.3998	-	-
08	76-80	0.23	7.00	-	1.4015	-	8.22
09	80-84	0.17	7.17	0.7172	1.4058	0.20	8.42
10	84-88	0.33	7.50	0.7166	1.4049	0.40	8.82
11	88-92	0.46	7.96	0.7162	1.4043	0.54	9.36
12	92-96	0.53	8.49	0.7188	1.4053	0.62	9.99
13	96-100	0.45	8.94	0.7232	1.4082	0.53	10.51
14	100-104	0.36	9.30	0.7279	1.4102	0.42	10.93
15	104-108	0.51	9.81	0.7284	1.4106	0.59	11.52
16	108-112	0.35	10.16	0.7286	1.4110	0.40	11.92
17	112-116	0.40	10.56	0.7289	1.4112	0.46	12.38
18	116-120	0.65	11.21	0.7297	1.4116	0.76	13.14
19	120-124	0.59	11.80	0.7322	1.4129	0.69	13.83
20	124-128	0.59	12.39	0.7369	1.4150	0.68	14.51
21	128-132	0.51	12.90	0.7426	1.4157	0.59	15.09
22	132-136	0.53	13.43	0.7468	1.4205	0.60	15.69
23	136-140	0.68	14.11	0.7493	1.4219	0.76	16.45
24	140-144	0.69	14.80	0.7502	1.4220	0.78	17.23
25	144-148	0.82	15.62	0.7532	1.4239	0.92	18.15
26	148-152	0.69	16.31	0.7558	1.4248	0.77	18.92
27	152-156	0.63	16.94	0.7592	1.4269	0.70	19.62
28	156-160	0.83	17.77	0.7618	1.4282	0.93	20.55
29	160-164	0.91	18.68	0.7650	1.4301	1.01	21.56
30	164-168	0.94	19.62	0.7667	1.4311	1.04	22.60
31	168-172	0.32	19.94	0.7700	1.4330	0.35	22.95
32	172-176	0.39	20.33	0.7700	1.4330	0.43	23.38
33	176-180	0.47	20.80	0.7709	1.4334	0.52	23.90
34	180-184	0.58	21.38	0.7730	1.4340	0.63	24.53
35	184-188	0.62	22.00	0.7753	1.4354	0.68	22.21
36	188-192	0.77	22.77	0.7773	1.4362	0.84	26.05
37	192-196	0.73	23.50	0.7795	1.4371	0.80	26.85
38	196-200	0.57	24.07	0.7817	1.4383	0.62	27.47
39	200-204	0.70	24.77	0.7838	1.4395	0.75	28.22
40	204-208	0.65	25.42	0.7853	1.4407	0.70	28.92
41	208-212	1.03	26.45	0.7866	1.4412	1.10	29.62

III-2 Distillation sous vide :

Vu l'impossibilité de continuer la distillation à pression atmosphérique, et afin d'éviter le cracking, le résidu atmosphérique est distillé sous un vide de 100 mm Hg et ensuite sous un vide de

5mm Hg. Les conditions opératoires dans lesquelles se sont déroulées les distillations sous vide sont les suivantes:

* charge (résidu atmosphérique) : 2108.09 g :

* domaine de température :

212 - 300 °C : distillation sous vide de 100 mm Hg ;

300 - 380 °C : distillation sous vide de 5 mm Hg ;

* taux de reflux est maintenu à 5 / 25 .

Après environ deux heures à reflux total, la distillation sous vide à 100 mm Hg a donné les résultats du tableau 6.

TABLEAU 6 : Distillation sous vide à 100 mm Hg du pétrole brut de HRS 162.

F.P	T (°C) 100 mm Hg	T (°C) 760 mm Hg	%poids	% poids cumulé	d_4^{15}	n_D^{20}	%volume	% volume cumulé
42	125-149	212-220	1.67	28.12	0.7959	1.4453	1.77	30.72
43	149-158	220-230	1.51	29.63	0.7970	1.4461	1.60	32.32
44	158-167	230-240	1.95	31.58	0.8010	1.4479	2.06	34.38
45	167-176	240-250	1.79	33.37	0.8064	1.4508	1.88	36.26
46	176-185	250-260	1.79	35.16	0.8104	1.4533	1.87	38.13
47	185-194	260-270	1.87	37.03	0.8149	1.4568	1.95	40.08
48	194-203	270-280	1.62	38.65	0.8210	1.4582	1.70	41.75
49	203-212	280-290	2.08	40.73	0.8222	1.4598	2.14	43.89
50	212-221	290-300	2.12	42.85	0.8256	1.4610	2.18	46.07

Ensuite, la température de tête de colonne étant de 300 °C, la température dans le ballon est d'environ 400 °C, donc il s'agissait du début du cracking des molécules assez lourdes . Nous avons alors effectué une distillation sous vide poussé de 5 mm Hg, dont le résultat est donné dans le tableau 7.

Quand la température en tête de colonne était de 380 °C, la température dans la ballon était de 450 °C. Nous sommes donc, arrivés à la limite, au delà de laquelle il n'est plus possible de distiller si nous voulons éviter le cracking des molécules lourdes. Dans tous les cas, l'indication de l'arrêt de la distillation est l'apparition de fumées .

TABEAU 7 : Distillation sous vide à 5 mm Hg du pétrole brut HRS 162.

F.P	T (°C) 5 mm Hg	T (°C) 760 mm Hg	%poids	% poids cumulé	d_4^{15}	n_D^{20}	%volume	% volume cumulé
51	143-152	300-310	1.57	44.42	0.8347	1.4652	1.59	47.66
52	152-160	310-320	1.34	45.76	0.8332	1.4655	1.36	49.02
53	160-168	320-330	2.09	47.85	0.8366	1.4670	2.11	51.13
54	168-176	330-340	1.80	49.65	0.8407	1.4687	1.82	52.95
55	176-184	340-350	1.81	51.46	0.8437	1.4710	1.81	54.46
56	184-193	350-360	1.87	53.33	0.8470	1.4729	1.87	56.63
57	193-201	360-370	1.93	55.26	0.8539	1.4759	1.92	58.55
58	201-209	370-380	1.50	56.76	0.8512	1.4748	1.49	60.04
Res	209.9*	380*	43.29	100.00	0.9159	-	39.90	100.00

Commentaire :

Au début de cette distillation TBP, les gaz dissous dans le pétrole brut qui représente 3.81% du poids de la charge totale, n'ont pas été condensés et ont été recueillis pour être ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Cette première distillation qui s'est produite sous pression atmosphérique s'est arrêtée à 212 °C au sommet de la colonne, car la température correspondante dans le ballon était voisine de 320 °C et il y avait des risques d'altération du résidu par cracking, ce qui modifierait la composition des fractions lourdes. Nous avons, recueilli 41 fractions pétrolières de 4 °C d'écart. Alors nous avons eu recours à une distillation sous vide qui était effectuée en deux étapes :

* la première à 100 mm Hg a permis de poursuivre la distillation jusqu'à 300 °C et de recueillir 9 fractions pétrolières de 10 °C d'écart;

* la deuxième effectuée à 5 mm Hg n'a fourni quant à elle que 8 fractions pétrolières de 10 °C d'écart.

Donc sur 2866.2 g de charge initiale, seulement 1584.19 g de distillat ont été recueillis, la masse du résidu sous vide obtenu étant de 1239.3g. Il ya eu donc des pertes de produits évaluées à 42.71 g, ce qui correspond à 1.49% par rapport au poids de la charge totale. Ces pertes relativement faibles sont dues :

* à la fuite des légers lors de la distillation atmosphérique ;

* aux fuites causées par le système assurant le vide .

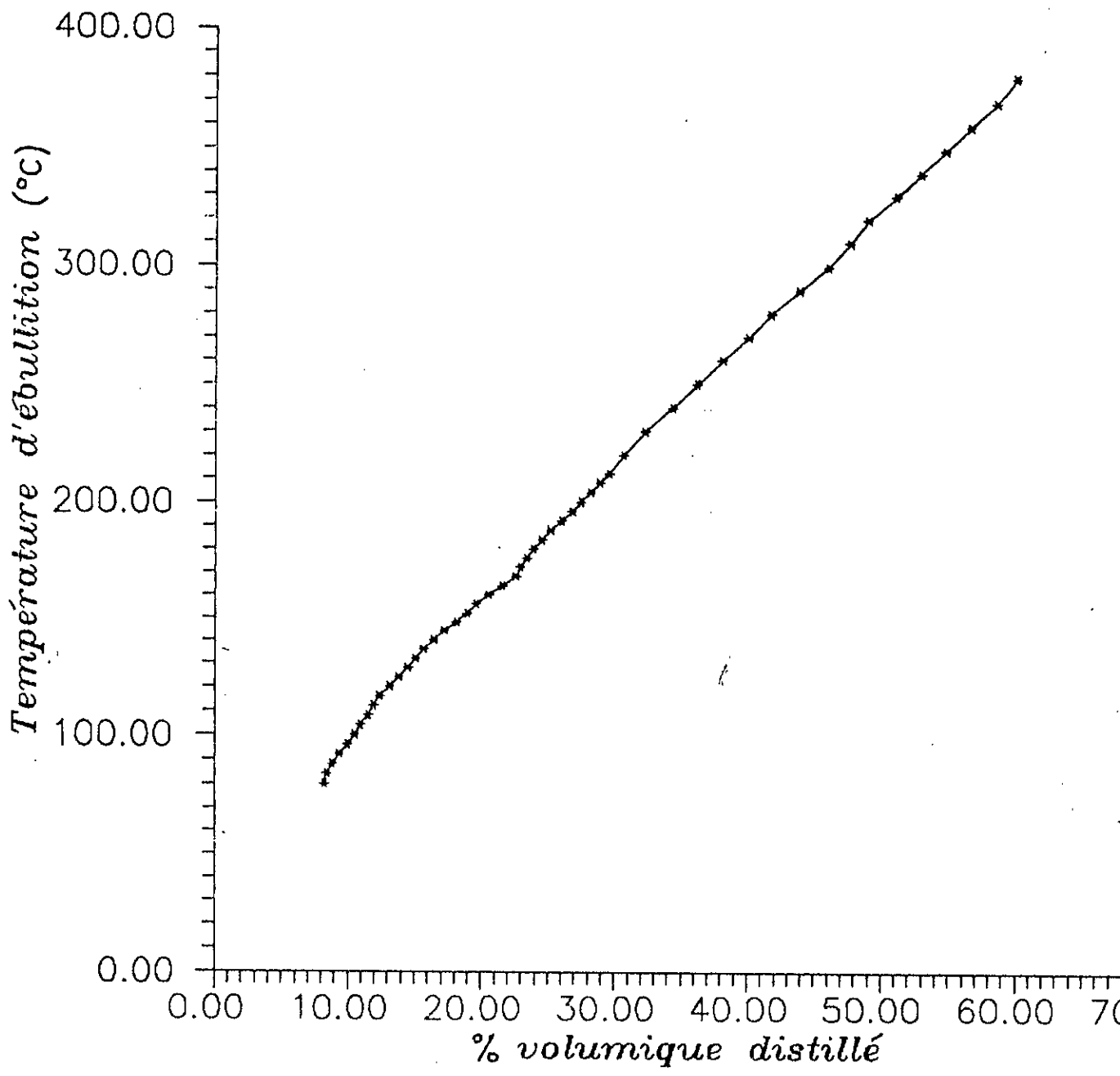


Figure 5 : Courbe de distillation TBP.

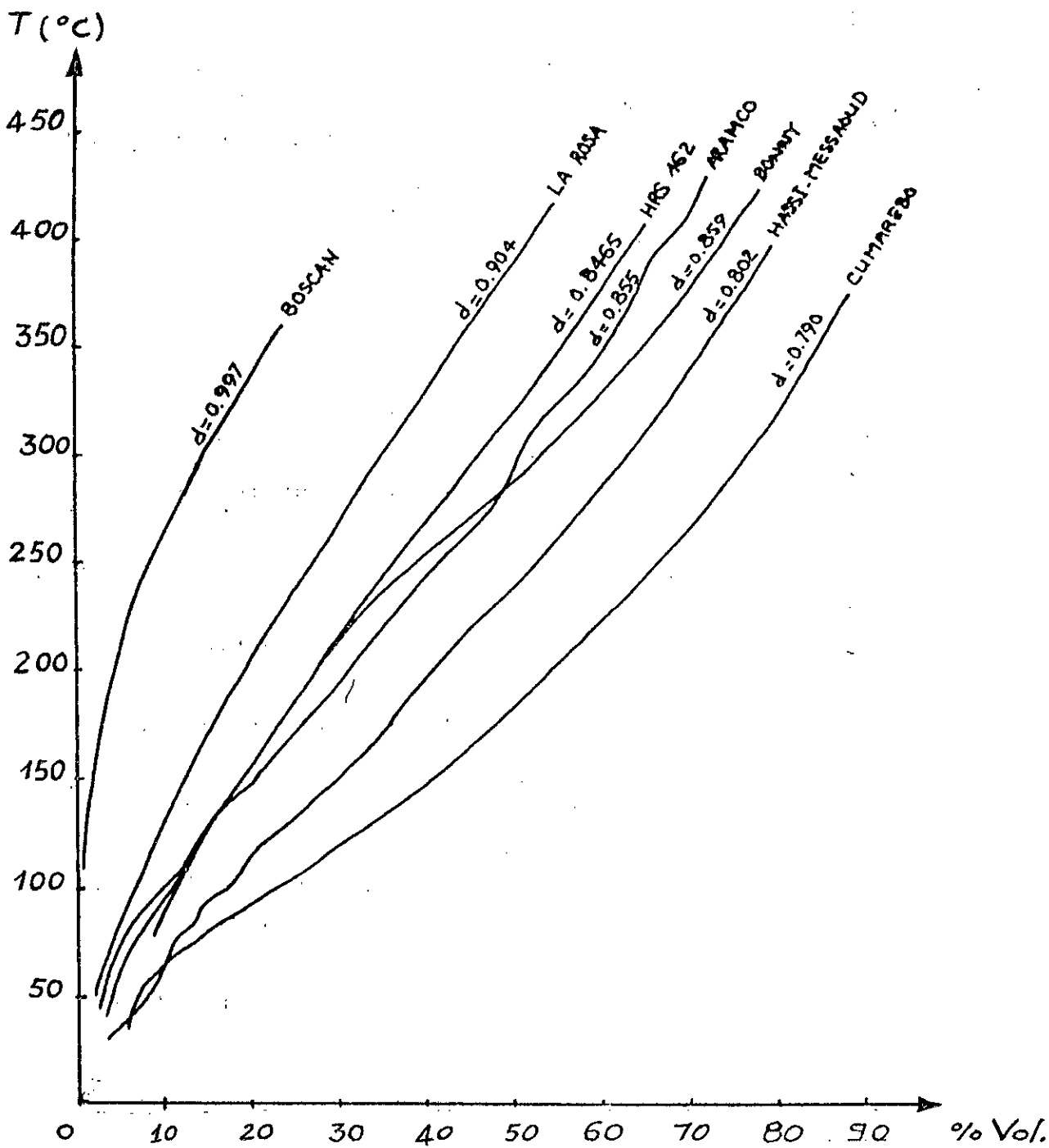


Figure 7 : Comparaison entre les courbes TBP de quelques pétroles avec celle du brut HRS 162.

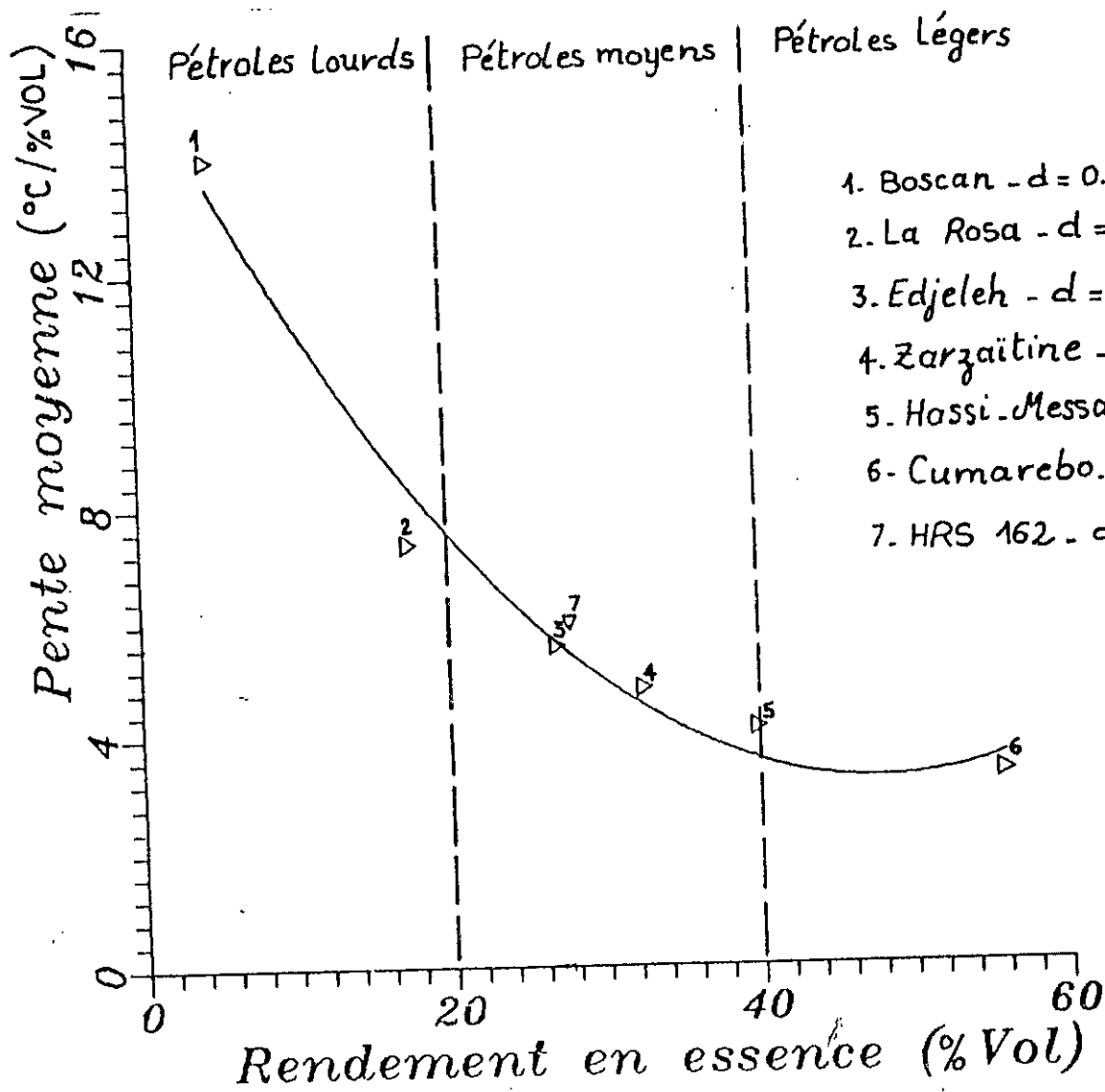


Figure ② : Variation des pentes moyennes des courbes TBP de quelques pétroles en fonction de leur rendement en essence

Si nous regardons la courbe TBP représentée sur la figure 6, nous remarquerons que cette dernière comporte 3 parties différentes :

- * la première partie représente les fractions pétrolières légères, elle se termine à un pourcentage volumique distillé de 22.5% ;

- * la deuxième partie représente les fractions pétrolières moyennes, elle débute à un pourcentage volumique distillé de 22.5% et se termine à 30.5% ;

- * la troisième partie représente les fractions pétrolières lourdes, elle débute à un pourcentage volumique distillé de 30.5% et elle se termine à 60% .

Selon l'exemple de découpage cité dans la partie théorique, il ressort que le pétrole brut HRS 162 contient :

- * une fraction légère (essence légère + essence lourde) dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 180 °C et représentant un pourcentage volumique distillé de 18.5% ;

- * une fraction du type kérosène ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à 250 °C, et un pourcentage volumique distillé de 13% ;

- * une fraction du type gas-oil ayant un point d'ébullition inférieur à 400 °C et un pourcentage volumique distillé de 22.04% ;

- * un résidu dont la température d'ébullition est supérieure à 380 °C représentant un pourcentage volumique distillé de 39.96% . Nous remarquons donc, que ce pétrole a une faible proportion en essence au dépend d'un rendement élevé en résidu . Un tel rendement aurait été plus probable pour un brut plus lourd, donc de densité plus élevée comme le cas du pétrole ARAMCO ($d=0.855$), du pétrole BONNY ($d=0.859$) et du pétrole LARASO ($d=0.904$) . Ceci peut être bien constaté nous regardons la figure 7 qui montre que la courbe TBP du brut HRS 162 traverse plusieurs courbes TBP d'autres pétroles pour venir se situer entre celles des pétroles ARAMCO et LAROSA de densité plus élevée . Un tel comportement de ce pétrole pourrait être en partie donné par la genèse du pétrole dans la région de Hassi-R'Mel (renommée surtout pour ses gisements de gaz), notamment en ce qui concerne les conditions de pression et de températures qui ont régi la transformation du pétrole brut à partir du kérosène . D'une manière générale l'allure d'une courbe TBP permet d'avoir une idée sur la nature du brut, en effectuant un découpage à ce pétrole, notamment sur le rendement en essence qu'il peut fournir. Pour voir dans quelle catégorie peut être classé ce pétrole, nous avons essayé de tracer une courbe représentée sur la figure 8 , donnant les pentes moyennes des TBP de différents pétroles en fonction de leurs rendements en essence. Cette courbe a une allure exponentielle, et nous remarquons bien que le brut HRS 162 se trouve dans la catégorie des pétroles moyens.

Température (°C)

Densité

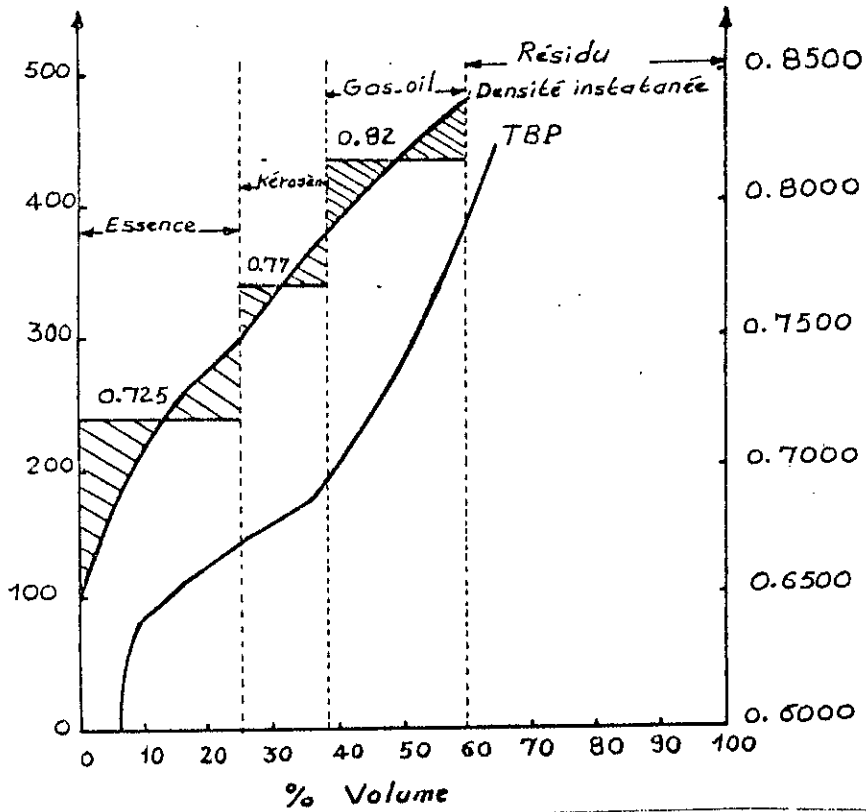


Figure 9 : Estimation des densités des fractions industrielles à partir de la courbe des densités instantanées.

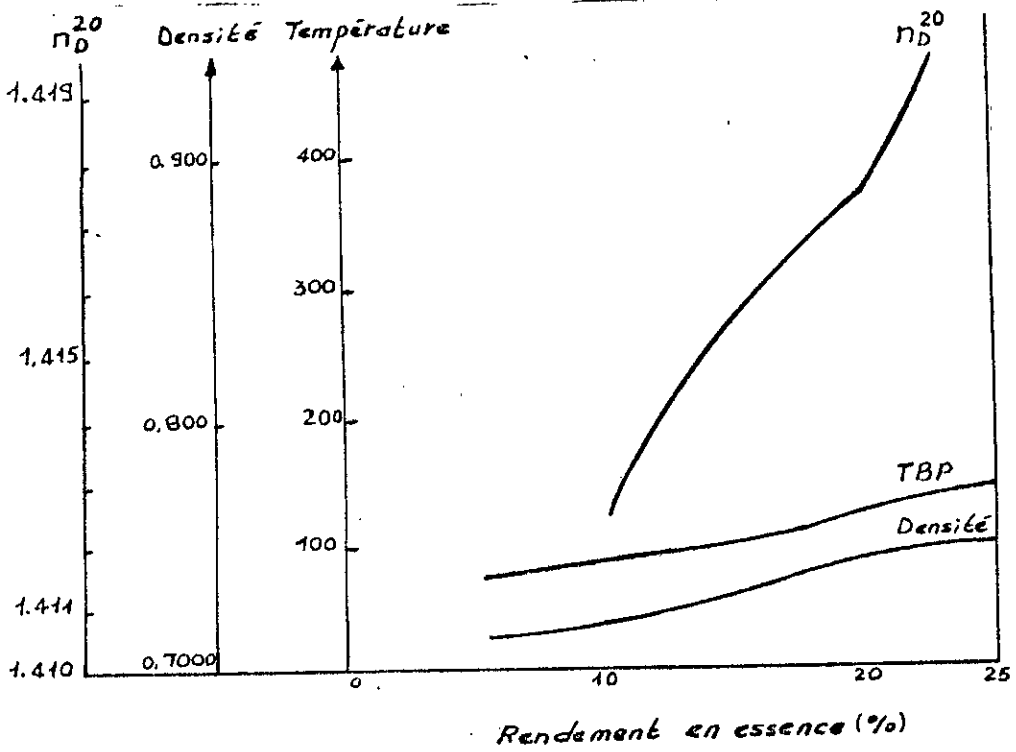


Figure 10 : Courbe propriétés - rendement en essence.

La figure 9 où sont tracées les courbes TBP et de densités instantanées du pétrole brut HRS 162, permet d'estimer les densités de certaines coupes de distillation : essence, kérosène et gas-oil, ainsi que leur température mean average sur les portions de TBP correspondant à ces produits.

Coupe	densité	T _{mav} (°C)
essence	0.7250	100
kérosène	0.7700	180
gas-oil	0.8200	290

La figure 10 représente la courbe propriétés-rendements pour la coupe essence.

La figure 11 représente un découpage du pétrole brut HRS 162, basé sur la TBP et la specific gravity.

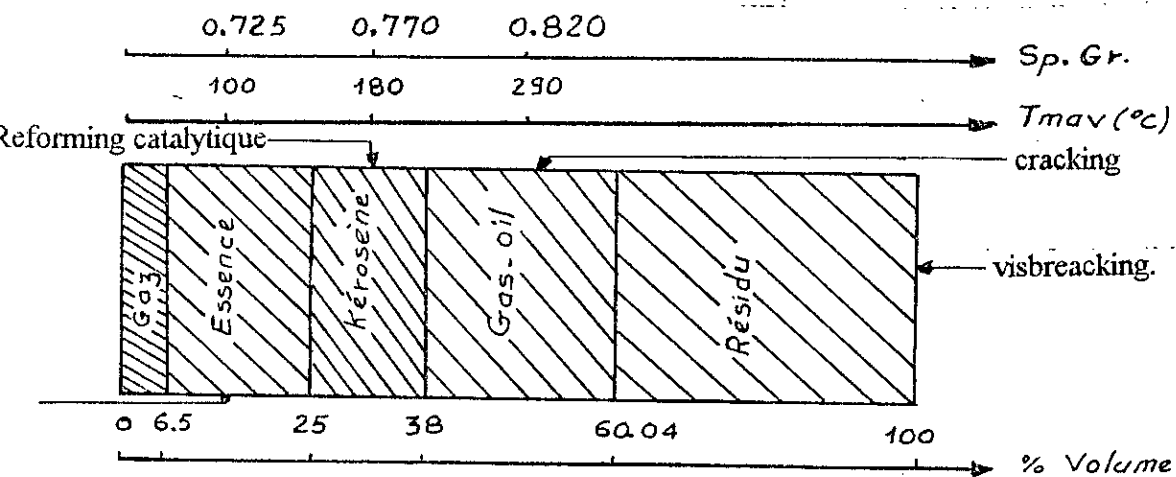


Figure 11 : Découpage du pétrole brut HRS 162.

CHAPITRE 3

Evaluation des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162

) Les propriétés physico-chimiques classiques :

- La masse molaire.*
-) La densité.*
- I) Les propriétés optiques.*
- ✓) La tension superficielle.*
-) Le volume molaire.*
- I) La viscosité.*

) Les propriétés critiques :

- 1 Pression, Température et Volume critiques.*
- 2 Facteur de compressibilité critique.*
- 3 Viscosité critique.*
- 4 Résultats.*

) Propriétés thermiques :

- La température d'ébullition.*
-) La capacité calorifique.*
- I) La tension de vapeur.*
- ✓) Le facteur acentrique.*
-) La chaleur latente de vaporisation.*
- I) La conductivité thermique.*
- II) Le pouvoir calorifique.*

A) Les propriétés physico-chimiques classiques :

D) La masse molaire :

I-1 Définition :

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La masse molaire est une importante caractéristique physico-chimique des substances. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière. Nous en tenant largement compte dans les calculs des appareils pour les raffineries, car c'est un indice important de la composition des produits pétroliers.[1]

I-2 Description de la méthode expérimentale utilisée

Nous disposons de méthodes diverses pour déterminer la masse molaire des substances pures et même des produits pétroliers, souvent une méthode qui donne de bons résultats avec certains produits est complètement inefficace pour d'autres. Dans la pratique analytique, nous employons la cryoscopie (cryométrie), l'ébullioscopie (ébulliométrie) et rarement la tonométrie. Ces trois méthodes sont basées sur la loi de Raoult [1],[15].

Ces méthodes sont délicates à mettre en oeuvre, et elles sont utilisées pour un domaine de masse molaire restreint, sachant que pour la cryométrie et l'ébulliométrie, la masse molaire de la substance utilisée doit être inférieure ou égale à $5 \cdot 10^3$ g/mole et pour la tonométrie la masse molaire doit être inférieure ou égale à $2 \cdot 10^4$ g, elle est surtout utilisée pour la détermination de la masse molaire des macro-molécules [17].

La méthode disponible que nous avons utilisée pour déterminer les masses molaires des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 est la cryométrie.

I-2.1 Principes :

La cryométrie est la mesure de l'abaissement du point de congélation d'une solution par rapport au point de congélation du solvant pur.

Raoult a montré que les abaissements de température (pour un solvant déterminé) fournis par des solutions équimolaires sont indépendants de la nature du corps dissous, pour que celui-ci ne subisse, par dissolution, ni condensation moléculaire, ni dissociation, ni décomposition.[15]

Soit une solution contenant P g de solvant, p g d'un corps (non dissociable) dissous dont la masse molaire M . En vertu de deux lois précédentes, l'abaissement Δt de la température de congélation est proportionnel à la concentration p/P de la solution et inversement proportionnel à la masse molaire M du corps dissous.

Nous pouvons donc écrire : (15)

$$\Delta t = K \frac{p}{P} \cdot \frac{1}{M} \cdot 1000$$

Si c est le poids de la substance contenue dans 1000 g de solvant, nous pouvons écrire :

$$\Delta t = K \frac{c}{M}$$

le quotient c/M s'appelle la « molalité » m de la solution :

$$\Delta t = K \cdot m$$

où :

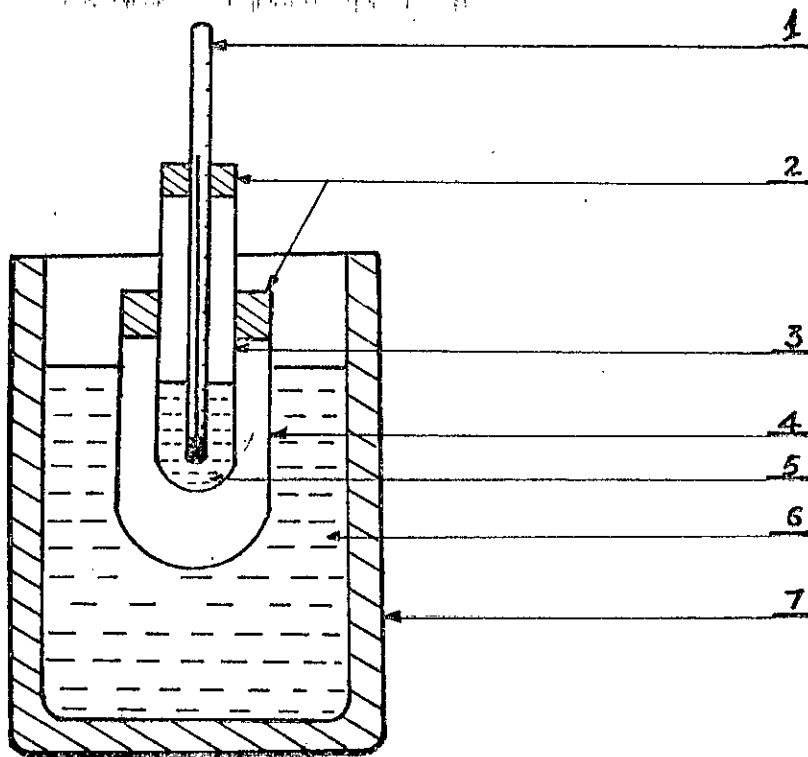
Δt : Abaissement du point de congélation ($\Delta t = t_0 - t_1$) en degrés centigrades ($^{\circ}\text{C}$) ;

t_0 : température de solidification du solvant pur en degrés celsius ($^{\circ}\text{C}$) ou en degrés Kelvin (K) ;

t_1 : température de solidification de la solution (solvant + soluté) en degrés celsius ou en degrés Kelvin (K) ;

K : constante cryoscopique en $\text{K} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{kg}$ (ou $^{\circ}\text{C} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{Kg}$) ;

C'est l'abaissement obtenu quand on dissout une molécule-gramme d'un corps non dissociable dans 1000g de solvant, cette constante K varie d'un solvant à l'autre, et elle est appelée aussi abaissement moléculaire du solvant.



1 : thermomètre; 2 : bouchons en liège; 3 : tube à essai; 4 : jaquette; 5 : mélange benzène-fraction pétrolière; 6 : bain réfrigérant; 7 : vase Dewar.

Figure 12 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination de la masse molaire.

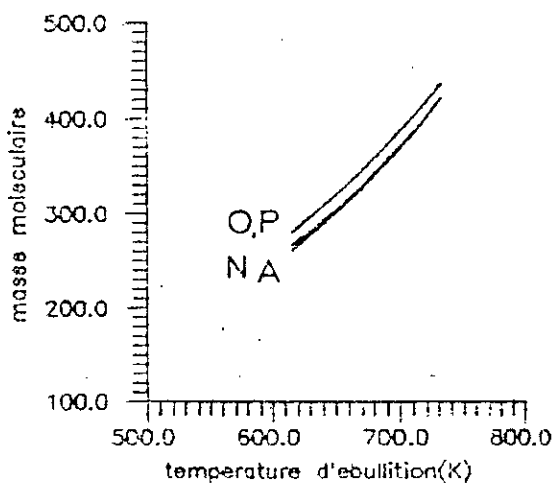


Figure 13 : Variation de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition.

D'après le fondement thermodynamique, il existe une expression donnant K en fonction de l'enthalpie molaire de fusion du solvant, cette expression est la suivante[17].

$$K = \frac{RT_{fs}^2}{\Delta H_{fs}} \cdot \frac{M_s}{1000}$$

où :

M_s : masse molaire du solvant ;

R : constante molaire des gaz (8.31441 j/mole.K);

T_{fs} : température de fusion (ou de solidification) du solvant en degrés Kelvin ;

ΔH_{fs} : enthalpie molaire de fusion (ou de solidification) du solvant.

I-2.2 Mode opératoire :

La figure 12 représente le dispositif expérimental utilisé pour déterminer la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Le solvant utilisé est le benzène :

caractéristiques :

formule chimique : C₆H₆ ; densité d_4^{20} : 0.88 g/ml; masse molaire : 78.11;

température d'ébullition : 80.1°C; température de congélation : 5.5°C;

constante cryoscopique : 5.088 K.mole⁻¹ kg.

Dans un premier temps, nous avons dissout p grammes de la fraction pétrolière dans P grammes de benzène. Pour les fractions pétrolières lourdes et moyennes, nous avons suivi le refroidissement de la solution en notant la température de la solution chaque dix secondes jusqu'à la congélation du produit total. Ceci est cependant difficile à évaluer, la plage de congélation est assez large du fait de la complexité du mélange d'hydrocarbure ayant chacun sa propre température de congélation. Ceci nous permet de déterminer la température de congélation de la solution.

Pour les fractions pétrolières légères, nous avons refroidi la solution jusqu'à ce qu'elle soit complètement congelée, ensuite nous l'avons chauffée dans un bêcher contenant de l'eau tiède (25°C) et à ce moment là, nous avons noté la température de la solution chaque dix secondes et nous sommes arrêtés quand la solution est complètement fondue.

Ceci va nous permettre de déterminer la température de fusion moyenne qui est supposée égale à celle de congélation.

I-3 Corrélation donnant la masse molaire:

Pour éviter les difficultés et les inconvénients des méthodes expérimentales, certains chercheurs ont établi des méthodes de calcul approchés dont les applications ont donné des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux.

I-3.1 Corps purs :

La détermination de la masse molaire d'un corps pur peut se faire par un simple calcul connaissant sa formule brute.

Le graphique de la figure 13 montre la variation de la masse molaire des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles [8].

I-3.2 Mélanges des corps purs :

Pour un mélange de corps purs, de composition qualitative et quantitative connues, nous utilisons la loi d'additivité suivante :

$$M = \frac{\sum M_i X_i}{\sum X_i}$$

où :

M_i : masse molaire du constituant i ;

X_i : fraction molaire du constituant i ;

I-3.3 Fractions pétrolières :

1. Diagramme Kuop : (6)

Nous pouvons estimer la masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière à partir d'un diagramme donné dans la figure 14, qui donne la masse molaire connaissant la densité et le point d'ébullition de la fraction pétrolière.

2. Corrélation de M.ROBERT : (47)

Cette corrélation est une relation linéaire entre l'indice de réfraction n_D^{20} , la densité d_4^{20} et le point d'aniline PA.

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} + 4.553 PA - 3287$$

3. Méthode de Hersh : (1)

$$\log M = 0.001976 T_{eb} + 19394 + \log(2.15 - n_D^{20})$$

où :

Teb : température d'ébullition en degrés celsius;

4. Méthode de HUANG: (18)

Huang (1977) a corrélé la masse molaire à la température Teb, l'indice de réfraction n_D^{20} ainsi que la densité d_4^{20} :

$$M = 7.776 \cdot 10^6 \cdot T_{eb}^{2.1197} \cdot I^{-2.089} \cdot d_4^{20}$$

Teb : température d'ébullition en degrés Rankine ;

d_4^{20} : densité à 20°C et 1 atm ;

I : facteur de caractérisation ;

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

5. Relation de RIAZI - DAUBERT (1987): (19)

$$M = a \exp(b \cdot T_{eb} + c \cdot \text{SpGr} + d \cdot T_{eb} \cdot \text{SpGr}) \cdot T_{eb}^e \cdot \text{SpGr}^f$$

SpGr : specific gravity 60/60°F ;

Teb : température d'ébullition en degrés Rankine ;

a = 581.96 ; b = 5.43076x10⁻³ ; c = -9.53384 ;

d = 1.11056x10⁻³ ; e = 0.97476 ; f = 6.51274.

L'utilisation de cette corrélation donne une erreur de 2.1 %.

6. Corrélation de GAUER-CHITOUR : (20)

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur les états correspondants : on peut correspondre à la fraction pétrolière la masse molaire de la n-paraffine ayant la même température moyenne d'ébullition.

$$M = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004}{c \cdot \ln T_{mav} - d} \cdot M_p$$

$$c = 0.9324 - 0.0624 \cdot \text{Kuop}$$

$$d = 4.188 - 0.308 \text{ Kuop} \quad (9)$$

M_p : masse molaire de la paraffine, ayant la même température d'ébullition de la fraction pétrolière;

$Kuop$: facteur de caractérisation de Watson ;

T_{mav} : température mean average en degrés Rankine.

7. Relation de VOINOV: (1)

$$M = a + bT_{cb} + cT_{cb}^2 \quad (10)$$

a, b et c sont des constantes à valeurs différentes suivant la classe des hydrocarbures.

T_{cb} : température d'ébullition moyenne du produit concerné tirée des tables ou des abaques correspondants.

Pour les alcanes, la formule de Voinov aura la forme suivante :

$$M = 60 + 0.3 T_{cb} + 0.001 T_{cb}^2 \quad (11)$$

Pour les cycloalcanes, la formule de Voinov aura la forme suivante :

$$M = (7Kuop - 21.5) + (0.76 - 0.04Kuop) T_{cb} + (0.0003Kuop - 0.00245) T_{cb}^2 \quad (12)$$

$Kuop$: le facteur de caractérisation de Watson.

8. Relation de RIAZI ET DAUBERT 1986 : (21)

* pour $70 \leq M \leq 300$ g et $80 \leq T_{cb} \leq 650$ °F, nous avons :

$$M = 981.62 \exp(-1.135 \times 10^{-3} T_{cb} - 11.869 \times SpGr + 2.509 \times 10^{-3} \times T_{cb} \times SpGr) \times T_{cb}^{1.2782} \cdot SpGr^{7.4615} \quad (13)$$

* pour $300 \leq M \leq 600$ et $650 \leq T_{cb} \leq 1000$ °F

$$M = 9.35 \times 10^{12} \exp(0.00522 T_{cb} - 7.262 SpGr - 3.476 \times 10^{-4} T_{cb} \times SpGr) \cdot T_{cb}^{3.21} \cdot SpGr^{6.03} \quad (14)$$

$SpGr$: specific gravity à 60/60°F ;

T_{cb} : point d'ébullition normale °R.

9. Corrélation de HIRSHLER: (22)

Hirshler a développé une corrélation qui permet d'estimer la masse molaire à partir de la viscosité cinématique ν (en centistokes).

* Pour les fractions lourdes, nous avons :

$$M = 180 + K \cdot (H_{100} + 60) \quad (15)$$

$$K = 4.145 - 1.733 \log(V.S.F. - 145) \quad (16)$$

$$VSF = \vartheta_{100} - \vartheta_{210} \quad (17)$$

$$H_t = 870 \log \log(\vartheta_t + 0.6) + 154$$

L'indice t prendra soit la valeur 100 soit la valeur 210°F, l'erreur moyenne commise par l'utilisation de cette corrélation est de : 6.9 %

* Pour les fractions pétrolières contenant des constituants complexes, nous avons pour une specific gravity comprise entre 0.8 et 1.1 la relation suivante :

$$M = 233.56 \times SpGr^{-0.6663} \cdot \left(\vartheta_{100}^{1.12415} - \vartheta_{210}^{13.4758 - 3.038 SpGr} \right) \quad (18)$$

$$\text{SpGr} = 0.7717x \left(\mathcal{G}_{100}^{0.1157} - \mathcal{G}_{210}^{-0.1016} \right) \quad (19)$$

L'erreur moyenne commise par l'utilisation de cette relation est de 2.7 %.

10. Relation de PENN STATE (1978) : (23)

Cette relation est de la forme :

$$M = 1.435x10^{-5} \cdot \frac{(T_{cb})^{2.3776}}{(\text{SpGr})^{0.9371}} \quad (20)$$

SpGr : specific gravity 60°F/60°F

Teb : point d'ébullition normal en degrés Rankine.

11. Relation de KATZ-NOKAY: (23)

$$M = ([P] - 57.0) / 2.3 \quad (21)$$

$$\log_{10}[P] = -4.20895 + (2.29319) \log_{10} \left[\frac{T_{cb}}{(\text{SpGr})^{0.5878}} \right] \quad (22)$$

[P] : parachor ;

SpGr : specific gravity 60°F/60°F ;

Teb : point d'ébullition normal (°R).

12. Relations proposées dans le project ASPEN: (23)

Cette relation fait intervenir la température d'ébullition normale :

$$* M = \exp(0.001423xT_{cb} + 3.6444) \quad (23)$$

Teb : le point d'ébullition normal (°R).

$$M = -48.16 + 0.1366 T_{cb} + 0.6705x10^{-3} T_{cb}^2 + 0.4827x10^{-2} \text{API}xT_{cb} - 0.4906x10^{-6} T_{cb}^3 \\ - 0.7548x10^{-5} \text{API} \cdot T_{cb} - 0.4252x10^{-4} \text{API}^2xT_{cb} + 0.8078.10^{-7} \text{API}^2xT_{cb}^2 \\ - 0.1315x10^{-10} \text{API}^2 \cdot T_{cb}^3 \quad (24)$$

API : densité exprimée en degrés API ;

Teb : point d'ébullition normal en degrés K.

13. Relation de KESLER-LEE (1976): (23)

$$M = -12272.6 + 9486.4(\text{SpGr}) + \left[4.6523 - 33287(\text{SpGr}^*) \right] x T_{cb} \\ + \left[1 - 0.77084(\text{SpGr}) - 0.02058(\text{SpGr})^2 \right] x \left[13437 - \frac{720.8}{T_{cb}} \right] x 10^7 / T_{cb} \\ + \left[1 - 0.809(\text{SpGr}) + 0.022(\text{SpGr})^2 \right] x \left[18828 - \frac{182}{T_{cb}} \right] \frac{10^{12}}{T_{cb}^3} \quad (25)$$

SpGr : specific gravity 60°F/60°F ;

Teb : point d'ébullition normal (°R).

14. Relation de HARIU-SAGE : (23)

$$\log_{10} M = \sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^2 A_{ij} X_i Y_j \quad (26)$$

où:
 X : point d'ébullition moyen °F (1 atm) ;
 Y : facteur de caractérisation de Watson = $(T_{eb} \text{ en } ^\circ R)^{1/3} / SpGr$;
 SpGr : specific gravity 60°/60°F.
 Les valeurs de A_{ij} sont données dans le tableau 8

TABLEAU 8 : Les valeurs de A_{ij} suivant les valeurs de ij.

i \ j	0	1	2
0	0.6670202	0.1552531	-5.378496.10 ⁻³
1	4.583705x10 ⁻³	-5.755585x10 ⁻⁴	2.500584x10 ⁻⁵
2	-2.6986693x10 ⁻⁶	3.875950x10 ⁻⁷	-1.566228x10 ⁻⁸

15. Corrélation de WATSON: (24)

$$M = (T_{eb} / A)^B \quad (27)$$

T_{eb} : température d'ébullition en degrés K ;
 A et B sont des fonctions du facteur de caractérisation de Watson (Kuop)
 $A = 22.31 + 1.68 \text{ Kuop}$
 $B = 1.27 + 0.071 \text{ Kuop}$

16. Corrélation de RIAZI - DAUBERT (1980): (25)

$$M = a(T_{eb} \text{ en } ^\circ R)^b \cdot (SpGr)^c \quad (28)$$

avec :
 $a = 4.5673 \times 10^{-5}$; $b = 2.1962$; $c = -1.0164$.

17. Equation d'API: (24)

L'équation qui est utilisée dans API Technical Data Book est la suivante :

$$M = 204.38 \cdot (T_{eb})^{0.118} \cdot (SpGr)^{1.88} \cdot \exp(0.00218(T_{eb})) \cdot \exp(-3.07x(SpGr)) \quad (29)$$

SpGr : specific gravity 60°F /60°F
 T_{eb} : point d'ébullition normal (°R).

18. Formule de GRAY - WILSON (1983): (48)

$$\ln M = -8.7409 + 2.2022 \ln(T_{eb}) - 0.9800 \ln SpGr \quad (30)$$

SpGr : specific gravity 60°F/60°F ;
 T_{eb} : point d'ébullition en degrés kelvin.

19. Formule de SIM - DAUBERT (1980): (49)

$$M = 5.805 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb}^{2.1776} / SpGr^{0.9371}) \quad (31)$$

TABLEAU 9 : Valeurs de la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience et calcul.

F.P.	T _{mv}	SpGr	M _{exp}	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
1	36.4	0.6250	-	81.6	66.7	74.0	77.0	75.5	75.7	84.6	72.6	79.2	88.2	72.1	132.9	75.3	77.4	100.7
2	45.0	0.6360	-	84.0	70.4	78.0	79.5	79.2	79.7	86.5	76.9	82.6	91.4	76.1	138.9	79.0	80.8	99.3
3	55.0	0.6500	-	86.8	75.2	83.0	82.7	83.5	84.2	88.7	81.9	86.5	95.2	80.7	145.2	83.3	84.7	97.3
4	62.0	0.6780	-	88.7	79.7	84.0	86.7	84.4	83.3	90.3	83.5	86.8	97.5	82.3	145.2	84.2	85.1	91.2
5	66.0	0.6980	-	89.2	82.1	85.0	87.4	84.5	82.0	91.3	84.0	86.5	98.5	82.8	143.8	84.3	84.9	87.3
6	70.0	0.6990	-	90.2	83.9	86.0	87.6	86.8	84.7	92.2	86.5	88.6	100.1	85.0	146.8	86.6	87.0	87.7
7	74.0	0.7380	-	91.4	85.6	88.0	93.1	84.8	79.7	93.1	85.2	86.0	100.1	83.8	140.0	84.6	84.6	81.0
8	78.0	0.7220	-	92.9	87.5	89.0	92.6	88.9	85.7	94.1	89.4	90.2	102.6	87.6	147.2	88.7	88.7	98.0
9	82.0	0.7172	52.6	94.0	89.3	93.0	92.4	91.9	89.6	95.1	92.4	93.1	104.6	90.5	151.6	91.7	91.5	99.6
10	86.0	0.7166	63.6	95.9	91.1	96.0	94.9	94.5	92.7	96.0	95.1	95.5	106.4	93.0	155.0	94.3	93.9	100.4
11	90.0	0.7162	71.7	97.7	92.9	97.0	97.4	97.1	95.8	97.0	97.7	97.9	108.6	95.5	158.2	96.9	96.2	101.1
12	94.0	0.7188	71.8	99.4	94.7	99.0	99.6	99.3	98.3	98.0	100.1	99.9	110.0	97.8	160.7	99.1	98.2	101.1
13	98.0	0.7232	71.9	100.8	96.6	100.0	101.2	101.3	100.4	99.0	102.2	101.6	111.6	99.9	162.5	101.1	100.0	101.1
14	102.0	0.7279	72.0	102.4	98.5	103.0	103.3	103.3	102.4	100.1	104.3	103.4	113.3	101.9	164.3	103.1	101.3	100.7
15	106.0	0.7284	72.1	104.2	100.5	106.0	105.5	105.8	105.4	101.1	106.9	105.7	115.2	104.5	167.3	105.6	104.1	100.2
16	110.0	0.7286	72.2	106.1	102.4	108.0	107.7	108.5	108.5	102.1	109.4	108.2	117.2	107.1	170.4	108.3	106.5	100.7
17	114.0	0.7289	73.6	108.0	104.4	110.0	110.0	111.2	111.6	103.2	112.0	110.6	119.1	109.8	173.4	110.9	108.9	101.3
18	118.0	0.7297	74.0	109.9	106.3	112.0	112.4	113.8	114.7	104.3	114.6	113.0	121.1	112.5	176.3	113.5	111.3	116.1
19	122.0	0.7322	74.4	111.8	108.4	115.0	114.6	116.2	117.3	105.3	117.0	115.2	123.0	115.0	178.7	116.0	113.4	116.6
20	126.0	0.7369	74.8	113.5	110.4	117.0	116.7	118.3	119.4	106.4	119.1	117.0	124.8	117.1	180.2	118.0	115.3	116.6
21	130.0	0.7426	80.7	115.5	112.5	119.0	119.7	120.3	121.2	107.5	121.1	118.7	126.6	119.2	181.4	120.0	116.9	116.0
22	134.0	0.7468	83.3	116.8	114.5	121.0	120.4	122.5	123.4	108.6	123.3	120.5	128.4	121.4	183.0	122.2	118.9	115.1
23	138.0	0.7493	97.4	118.7	116.6	124.0	122.6	125.0	126.1	109.7	125.7	122.7	130.4	124.0	185.2	124.7	121.0	114.6
24	142.0	0.7502	101.9	120.9	118.8	126.0	125.2	127.7	129.2	110.9	128.3	125.2	132.6	126.8	187.9	127.5	123.5	114.6
25	146.0	0.7532	106.4	122.8	120.9	128.0	127.3	130.2	131.8	112.0	130.7	127.4	134.6	129.3	189.9	129.9	125.6	115.0
26	150.0	0.7558	106.9	124.9	123.1	130.0	129.8	132.7	134.5	113.2	133.1	129.6	136.7	131.9	192.0	132.5	127.9	129.0
27	154.0	0.7592	107.3	126.8	125.3	134.0	131.8	135.2	137.0	114.3	135.5	131.7	138.7	134.4	193.2	134.9	129.9	128.9
28	158.0	0.7618	109.6	128.9	127.5	136.0	134.2	137.7	139.7	115.5	137.9	134.0	140.8	137.1	195.8	137.5	132.2	128.6
29	162.0	0.7650	111.0	131.0	129.7	138.0	136.4	140.2	142.3	116.7	140.4	136.2	142.9	139.6	197.6	140.0	134.4	128.3
30	166.0	0.7667	111.3	133.2	132.0	140.0	138.7	143.0	145.3	117.9	143.0	138.6	145.2	142.5	199.9	142.8	136.8	128.5

F.P.	T _{max}	SpGr	M _{exp}	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
31	170.0	0.7700	111.8	135.3	134.3	142.0	140.9	145.6	147.9	119.1	145.4	140.4	147.4	145.1	201.60	145.3	139.0	142.5
32	174.0	0.7700	113.1	137.8	136.7	144.0	143.6	148.7	151.5	120.3	148.3	143.5	149.9	148.3	204.61	148.4	141.8	142.0
33	178.0	0.7709	114.3	140.2	139.1	146.0	146.3	151.7	154.8	121.5	151.1	146.2	152.3	151.4	207.25	151.5	144.4	143.5
34	182.0	0.7730	115.0	142.7	141.5	148.0	149.1	154.5	157.8	122.8	153.8	148.7	154.7	154.3	209.38	154.3	146.9	143.6
35	186.0	0.7753	115.5	145.0	143.9	150.0	151.4	157.3	160.8	124.1	156.5	151.1	157.0	157.2	211.39	157.1	149.3	143.6
36	190.0	0.7773	120.0	147.5	146.3	154.0	154.1	160.2	163.8	125.4	159.2	153.6	159.5	160.2	213.52	160.0	151.8	143.7
37	194.0	0.7795	121.0	150.0	148.8	156.0	156.8	163.1	166.9	126.7	162.0	156.1	161.9	163.2	215.53	162.8	154.3	157.8
38	198.0	0.7817	122.9	152.5	151.3	158.0	159.3	160.0	169.9	128.0	164.7	158.6	164.4	166.2	217.53	165.7	156.8	157.9
39	202.0	0.7838	123.9	155.1	153.9	160.0	161.8	169.0	173.0	129.3	167.6	161.1	167.0	169.2	219.55	168.7	159.3	157.9
40	206.0	0.7853	124.1	157.7	156.5	167.0	164.2	172.0	176.3	130.6	170.5	163.8	169.6	172.4	221.82	171.8	162.0	158.2
41	210.0	0.7866	131.8	160.4	159.2	168.0	167.1	175.2	179.7	132.0	173.5	166.5	172.3	175.7	224.16	174.9	164.7	158.5
42	216.0	0.7959	139.1	163.9	162.8	172.0	170.7	178.4	182.3	134.0	177.0	169.0	175.5	178.9	224.23	178.2	167.3	170.3
43	225.0	0.7970	149.8	170.6	169.1	180.0	177.1	186.1	190.7	137.1	184.2	175.7	182.1	186.9	230.20	185.8	173.9	171.8
44	235.0	0.8010	154.9	178.1	176.1	186.0	184.3	194.2	199.3	140.7	192.1	182.6	189.3	195.3	235.45	193.9	180.8	186.6
45	245.0	0.8064	156.3	185.6	183.3	194.0	191.1	202.1	207.4	144.3	200.0	189.3	196.5	203.6	239.88	201.8	187.5	186.5
46	255.0	0.8104	166.2	193.6	190.8	200.0	198.0	210.5	216.2	148.1	208.3	196.4	204.2	212.4	244.90	210.2	194.6	201.3
47	265.0	0.8149	180.4	201.6	198.5	209.0	204.4	219.0	224.9	151.9	216.7	203.5	212.1	221.2	249.53	218.7	201.7	201.6
48	275.0	0.8210	189.5	210.5	206.3	218.0	212.9	227.2	233.0	155.9	225.1	210.3	220.1	229.7	253.19	226.9	208.5	215.3
49	285.0	0.8222	198.5	219.4	214.3	228.0	220.2	236.9	243.4	159.9	234.6	218.5	229.2	240.0	259.36	236.5	216.7	231.7
50	295.0	0.8256	233.1	229.7	223.3	238.0	228.5	246.1	253.0	164.0	243.9	226.2	238.2	249.8	264.25	245.8	224.4	232.5
51	305.0	0.8347	242.5	240.4	231.7	246.0	235.8	253.9	260.1	168.3	252.4	232.5	246.4	257.7	265.79	253.6	230.7	244.5
52	315.0	0.8332	252.0	249.9	241.3	258.0	243.8	264.9	272.3	172.7	263.1	241.8	257.1	269.7	273.23	264.6	240.0	262.7
53	325.0	0.8366	257.6	261.0	250.7	268.0	252.3	274.7	282.3	177.2	273.1	249.7	267.2	280.2	277.78	274.3	248.1	278.1
54	335.0	0.8407	275.1	272.5	260.6	278.0	260.8	284.4	292.1	181.7	283.2	257.9	277.5	290.5	281.78	284.1	256.1	278.5
55	345.0	0.8437	291.2	284.2	270.5	288.0	277.0	294.7	302.5	186.5	293.8	266.3	288.4	301.6	286.33	294.3	264.6	291.9
56	355.0	0.8470	295.7	296.7	281.0	300.0	285.7	305.0	313.1	191.3	304.5	274.8	299.7	312.7	290.58	304.7	273.0	309.9
57	365.0	0.8539	316.6	309.1	291.6	310.0	295.5	314.3	321.7	196.3	314.6	282.1	310.4	322.2	292.44	313.9	280.5	332.7
58	375.0	0.8512	328.1	324.0	303.2	322.0	-	327.1	335.8	201.4	327.1	292.9	324.2	336.2	300.26	326.7	291.1	343.4
Résidu	380.0	0.9159	-	-	298.7	308.0	-	311.0	307.7	204.0	316.2	276.5	311.4	336.9	264.30	310.7	275.6	-

- M1 : Corrélation de HERSCH ;
M2 : Corrélation de RIAZI et DAUBERT (1986) ;
M3 : Diagramme de Kuop ;
M4 : Corrélation de HUANG ;
M5 : Corrélation de PENN STATE ;
M6 : Corrélation de KATZ-NOKAY ;
M7 : Corrélation donnée par le project ASPEN (N°1) ;
M8 : Corrélation de LEE KESLER ;
M9 : Corrélation de RIAZI et DAUBERT (1980) ;
M10 : Corrélation donnée par l'API ;
M11 : Corrélation de WATSON ;
M12 : Corrélation donnée par le project ASPEN (N°2) ;
M13 : Corrélation de SIM et DAUBERT ;
M14 : Corrélation de GRAY et WILSON ;
M15 : Corrélation de GAOUER - CHITOUR ;
Mexp : masse molaire expérimentale déterminée par cryométrie .
Les masses molaires sont exprimées par g/mole .

TABEAU 10 : Valeurs des écarts calculées par rapport aux données expérimentales .

F.P.	$e_7(\%)$	$e_{13}(\%)$	$e_3(\%)$	F.P.	$e_7(\%)$	$e_{13}(\%)$	$e_3(\%)$
9	80.7	74.3	76.7	34	6.8	34.2	28.7
10	51.1	48.3	51.1	35	7.4	35.9	29.9
11	35.4	35.1	35.3	36	4.5	33.4	28.3
12	36.6	38.0	37.9	37	4.6	34.5	28.9
13	36.8	40.6	39.1	38	4.1	34.8	28.5
14	39.0	43.1	43.1	39	4.4	36.2	29.1
15	40.2	46.5	47.0	40	5.3	38.5	34.7
16	41.4	49.9	49.6	41	0.1	32.7	27.5
17	40.3	50.8	49.5	42	3.7	28.1	23.7
18	41.7	53.5	51.4	43	8.4	24.1	20.2
19	41.6	56.0	54.6	44	9.2	25.2	20.1
20	42.3	58.0	56.4	45	7.7	29.1	24.1
21	33.2	48.7	47.5	46	10.9	26.5	20.3
22	30.4	46.7	45.3	47	15.8	21.2	15.9
23	12.7	28.1	27.3	48	17.9	19.5	14.9
24	8.8	25.1	23.7	49	19.5	19.1	14.9
25	5.2	22.1	20.3	50	29.6	5.5	2.1
26	5.9	24.0	21.6	51	30.6	1.3	1.4
27	6.6	25.8	24.9	52	31.5	5.0	2.4
28	5.4	25.4	24.1	53	31.2	6.5	4.0
29	5.2	26.2	24.3	54	33.4	3.3	1.0
30	6.0	28.3	25.8	55	40.0	1.1	1.1
31	6.5	29.9	27.0	56	35.3	3.0	1.5
32	6.4	31.3	27.3	57	38.0	0.8	2.1
33	6.4	32.5	27.7	58	38.6	0.4	1.9

$$e_7 = \frac{|M_7 - M_{exp}|}{M_{exp}} \cdot 100$$

$$e_{13} = \frac{|M_{13} - M_{exp}|}{M_{exp}} \cdot 100$$

$$e_3 = \frac{|M_3 - M_{exp}|}{M_{exp}} \cdot 100$$

SpGr : specific gravity 60°F/60°F ;
 T_{cb} : point d'ébullition en degrés Kelvin.

20. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR: (8)

En utilisant les données de l'API projet 44 et du DIPPR, ces auteurs ont proposé des corrélations pour les différentes familles de corps purs valables dans des domaines définis de température supérieure à 200 °C.

Paraffines :

$$M = 15.38 \times 10^{-7} \times T_{cb}^3 - 6.38 \times 10^{-4} T_{cb}^2 + 10.28 \times 10^{-2} T_{cb} + 10.07 \times 10^1 \quad (32)$$

Naphtènes :

$$M = 34.97 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^3 - 4.16 \times 10^{-3} \times T_{cb}^2 + 21.69 \times 10^{-1} T_{cb} - 30.64 \times 10^{+1} \quad (33)$$

Olefines :

$$M = 20.19 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^3 - 1.45 \times 10^{-3} \cdot T_{cb}^2 + 54.24 \times 10^{-2} \cdot T_{cb} + 23.95 \quad (34)$$

Aromatiques :

$$M = -1.185534 \times 10^{-5} \cdot T_{cb}^3 + 2.657595 \times 10^{-2} T_{cb}^2 - 18.2691 \times T_{cb} + 4202.995. \quad (35)$$

T_{cb} : le point d'ébullition normal (K)

d : densité

21. Corrélations de Kitous - Chitour: (26)

En utilisant les données du projet 44 API, ces auteurs ont proposé des corrélations pour les corps purs des différentes familles. Corrélations ne sont valables que dans un intervalle de température inférieur à 200 °C.

Paraffines :

$$M = 1.15763035058 \times 10^{-10} \times T_{cb}^5 - 6.37349855581 \times 10^{-8} T_{cb}^4 + 1.41293735638 \times 10^{-5} \times T_{cb}^3 - 0.000782589795162 \times T_{cb}^2 + 0.426333565266 \times T_{cb} + 57.2322174488 \quad (36)$$

Naphtènes :

$$M = -2.23599842 \times 10^{-8} \cdot T_{cb}^5 + 1.3495743617 \times 10^{-5} T_{cb}^4 - 0.00313125007675 \cdot T_{cb}^3 + 0.346711192496 \cdot T_{cb}^2 - 17.6253640627 \cdot T_{cb} + 398.354060465. \quad (37)$$

Aromatiques :

$$M = -1.97051740824 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^4 + 9.13526738631 \times 10^{-5} \times T_{cb}^3 - 0.0140779758804 \times T_{cb}^2 + 1.33192019214 \times T_{cb} + 22.9154114536. \quad (38)$$

T_{cb} : la température d'ébullition en °C.

22. La loi d'additivité :

Si on parvient à déterminer la composition en paraffines, naphtènes et aromatiques de la fraction par CPG, nous pouvons utiliser la loi d'additivité des mélanges.

$$M = X_P M_P + X_N M_N + X_A M_A \quad (39)$$

M_P , M_N , et M_A : masses molaires de la paraffine, le naphtène et l'aromatique respectivement ;

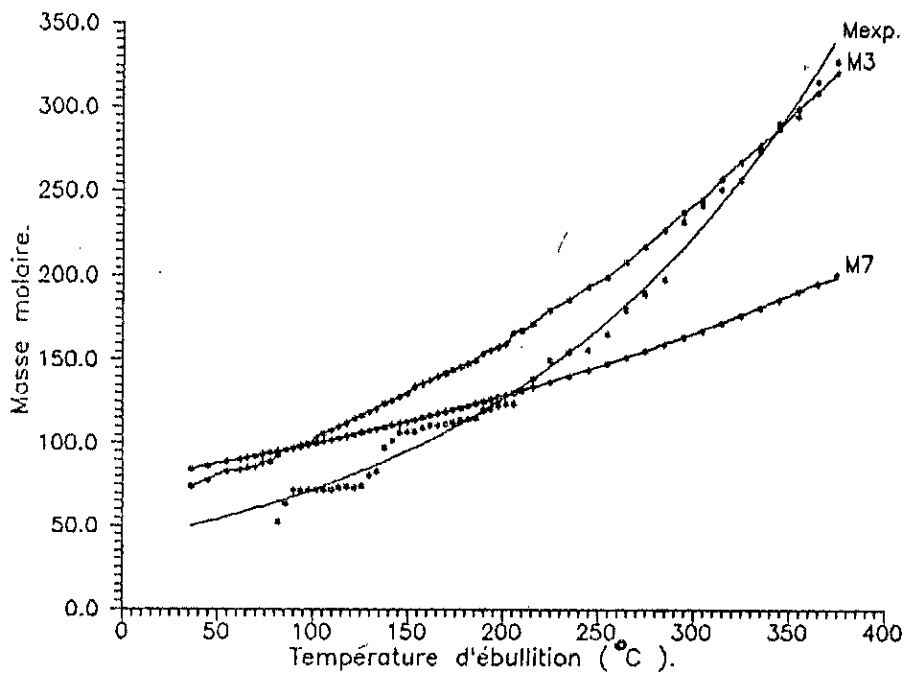
X_P , X_N et X_A : fraction molaire de la paraffine, le naphtène et l'aromatique respectivement .

I.4) Résultats donnés par l'expérience et par les corrélations :

Le tableau 9 donne les valeurs de la masse molaire des fractions pétrolières issues de pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience (cryométrie) et par calcul (corrélations).

Commentaire:

La masse molaire expérimentale semble en retrait par rapport aux valeurs trouvées par les corrélations d'environ 30g, cela pourrait être due à la diversité de la composition de la fraction pétrolière, en toute rigueur, il faut donner la température de commencement de la congélation et la température finale de congélation, chacune de ces températures correspondent à un hydrocarbure ou



M3: diagramme Kuop.
M7: Correlation d'Aspen.

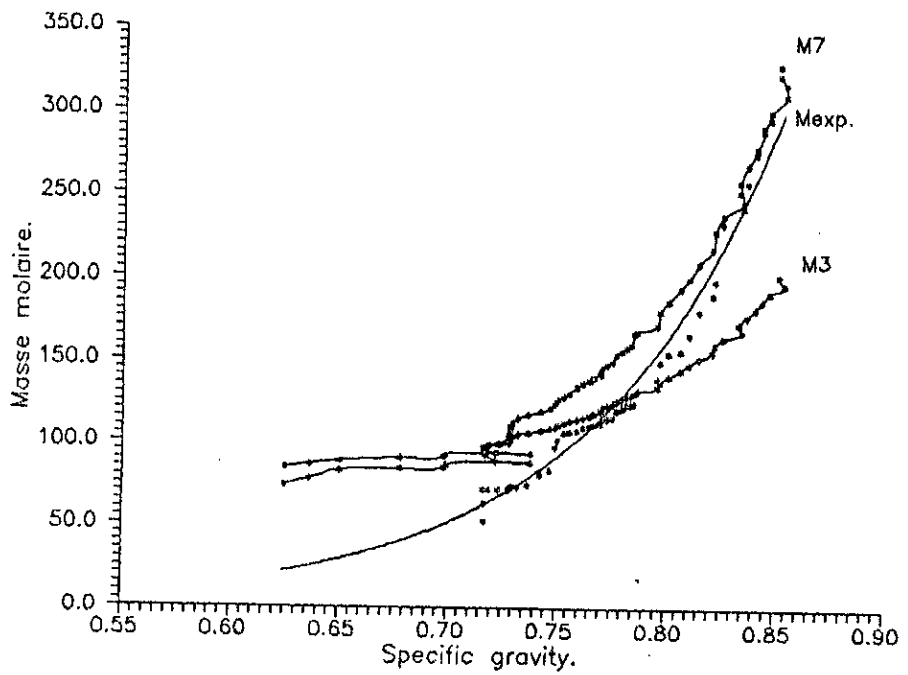


Figure 15 : Variation de la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS

162.

un groupe d'hydrocarbures. Nous remarquons alors que la masse molaire corrélée est bien dans cet intervalle. De plus au fur et à mesure que la température d'ébullition augmente l'écart se resserre. D'ailleurs les masses molaires expérimentales des premières fractions présentent des écarts plus importants avec les valeurs corrélées, cela pourrait s'expliquer par les hydrocarbures ayant des températures de congélation très basses, et qui ont tendance à tirer les masses molaires vers les faibles valeurs.

D'autre part, la méthode ne convient que pour les fractions pétrolières très lourdes ($T_{cb} > 280^{\circ}\text{C}$). Vu les écarts calculés (tableau 10), nous recommandons de calculer la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 (ou d'autres pétroles moyens), en utilisant la corrélation donnée par le project ASPEN (N°1) pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition moyen inférieur ou égal à 265°C ; et le diagramme Kuop pour les fractions ayant une température d'ébullition moyenne supérieure à 260°C .

La figure 1.5 montre la variation de la masse molaire avec la température d'ébullition et la specific gravity respectivement. Ces courbes (expérimentales) sont représentées par les lois suivantes:

$$M = 40.5645 \exp (0.00569188 T_{cb})$$

$$M = 0.0162173 \exp (11.5168 \text{ Sp.Gr})$$

T_{cb} est donnée en $^{\circ}\text{C}$.

II) La densité :

II-1 Définition:

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard (généralement nous prenons l'eau à une température de 4°C).[6],[30]

Nous pouvons ramener la valeur de la densité à 20°C en partant d'une densité mesurée à une température T de l'échantillon moyennant cette formule de correction :

$$d_4^{20} = d_4^t \pm K(t-20) \quad (40)$$

K est un coefficient dépendant de la densité du produit , selon le tableau 11[6].

TABLEAU 11 : Les valeurs du coefficient K en fonction de la densité.

d_4^{20}	0.60 - 0.70	0.70 - 0.76	0.76 - 0.80	0.80 - 0.85	0.85 - 0.88	0.88 - 0.90
K	0.0009	0.00085	0.0008	0.00075	0.00065	0.00062

Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, nous pourrions toujours confondre la specific gravity (Sp.Gr 60°F/60°F) et la densité à 15°C.[50]

$$d_4^{15} = 0.99904 \text{ Sp.Gr.}(60 / 60^\circ \text{F}) \quad (41)$$

$$\text{Sp.Gr.}(60 / 60^\circ \text{F}) = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 60^\circ \text{F}}{\text{poids du même volume d'eau à } 60^\circ \text{F}} \quad (42)$$

Dans l'industrie pétrolière il est utilisé également pour mesurer la densité, le degré A.P.I. défini par l'American Petroleum Institut, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity.[6]

$$^\circ \text{A.P.I} = \frac{141.5}{\text{Sp.Gr.}60 / 60^\circ \text{F}} - 131.5 \quad (43)$$

A température élevée , l'influence de la pression sur la densité des liquides ne peut pas être négligeable. On définit ainsi un coefficient d'expansion que constitue la fraction de volume développée par un liquide lorsque sa température est augmentée d'un degré.

Ce coefficient d'expansion (W) est défini de la façon suivante :

$$\frac{d_1}{W_1} = \frac{d}{W} \quad (44)$$

Ainsi, connaissant la densité d_1 dans les conditions T_1 et P_1 qui définissent la valeur de W_1 , nous pouvons calculer la densité d dans d'autres conditions de température et de pression [6].

Watson et Gamson proposent un abaque (Figure 16) qui donne le coefficient d'expansion des liquides en fonction des coordonnées réduites et pseudo-réduites [6].

II-2 Description de la méthode expérimentale utilisée:

Nous disposons de plusieurs méthodes diverses pour déterminer la densité des produits pétroliers, ainsi que des corps purs. Généralement dans la pratique, nous utilisons pour la détermination de la densité soit un aéromètre , soit un pycnomètre, soit un densimètre électronique.

L'instrument que nous avons utilisé pour déterminer la densité des fractions ptrolières issues du brut HRS 162 est le densimètre électronique DMA 601 - PAAR.

II.3 Corrélations:

Certains auteurs ont proposé un certain nombre de corrélations permettant de calculer la densité soit d'un corps pur, soit d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière, ceci pour éviter le recours à l'expérience.

Généralement l'utilisation de ces corrélations donne des résultats en bon accord avec l'expérience.

II.3.1 Corps purs :

Le graphique de la figure 17; montre la variation de la densité des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles [8].

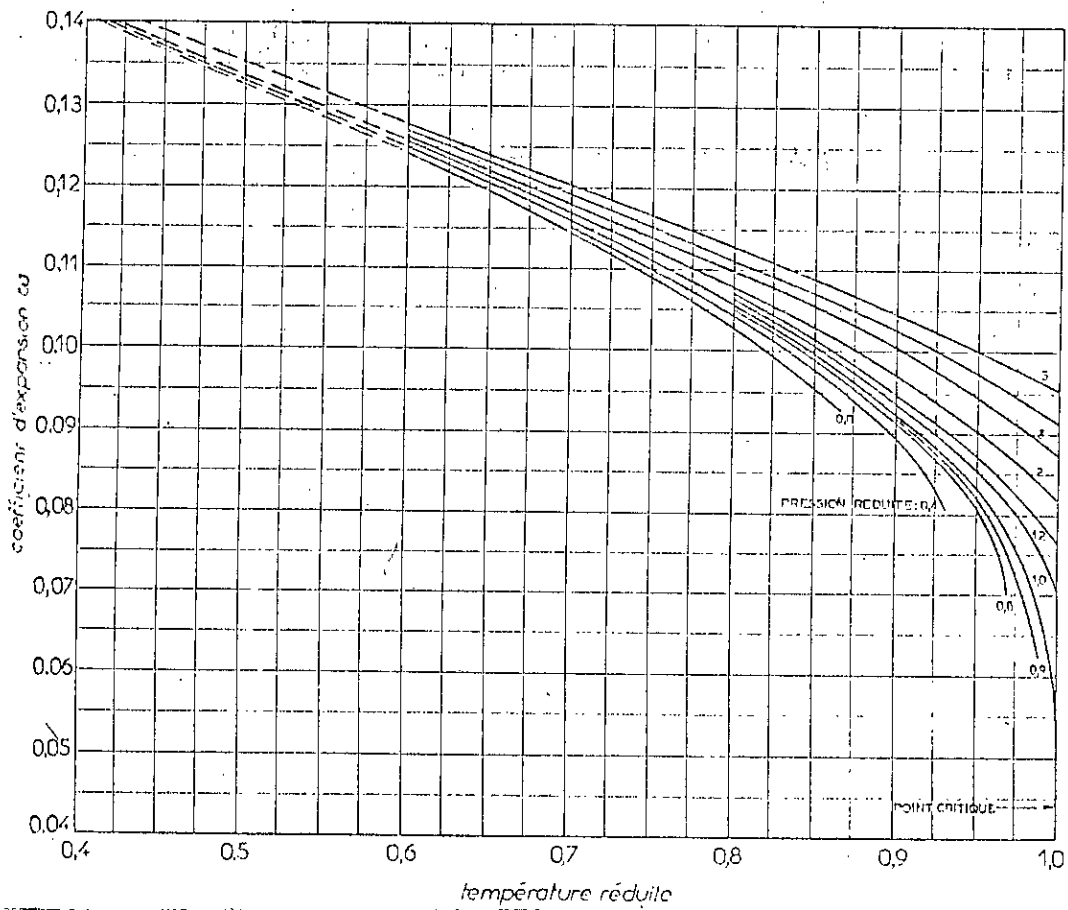


Figure 16 : Coefficients d'expansion des liquides en fonction des coordonnées réduites.

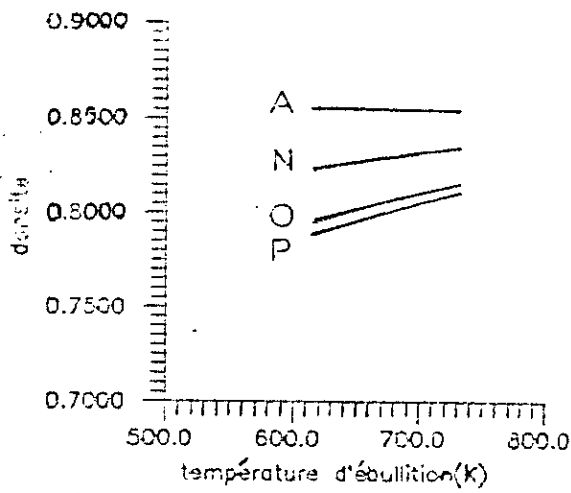


Figure 17 : Variation de la densité en fonction de la température d'ébullition.

1. Corrélation de GOLDHAMMER : (51)

Goldhammer a relié la masse volumique du liquide, la masse volumique de la vapeur et la température critique comme suit:

$$\rho_L - \rho_V = \Delta\rho_1 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right)^\eta \quad (45)$$

$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ à des conditions de température et de pression données;

T_c : température critique en degrés Rankine ou en degrés Kelvin;

T : température à laquelle la densité est désirée;

T_1 : température à laquelle la différence $\Delta\rho$ est connue;

ρ_L : masse volumique du liquide en $\text{ft}^3 / \text{lb.mole}$ ou $\text{cm}^3/\text{g.mole}$;

ρ_V : masse volumique de la phase vapeur en $\text{ft}^3 / \text{lb.mole}$ ou $\text{cm}^3/\text{g.mole}$.

2. Corrélation de FISHTIME: (52)

FISHTIME a modifié l'équation de GOLDHAMMER pour obtenir des valeurs de masse volumique plus précises. il a donné à l'exposant η les valeurs suivantes:

* 0.20 pour tous les hydrocarbures (paraffiniques, oléfiniques et aromatiques).

* 0.25 pour les alcools.

* 0.31 pour les autres composés organiques.

* 0.33 pour les composés inorganiques, non polaires ou légèrement polaires.

3. Corrélation de SMITTENBERG: (53)

$$d_4^{20} = 0.8513 \frac{K}{M+C} \quad (46)$$

M : masse molaire du corps;

K et C : deux constantes dépendantes de la nature de l'hydrocarbure.

4. Corrélation de RACKETT: (54)

$$\rho_r = Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (47)$$

$$\rho = \rho_r \cdot \rho_c$$

ρ_c : masse volumique critique, elle est définie comme suit:

$$\rho_c = \frac{M \cdot P_c}{Z_c \cdot R \cdot T_c} \quad (48)$$

ρ_r : masse volumique réduite égale à $\frac{\rho}{\rho_c}$;

Z_c : facteur critique de compressibilité;

T_r : température réduite du corps pur ;

M : masse molaire du corps pur ;

P_c : pression critique du corps pur ;

Cette équation est utilisée pour calculer la masse volumique des corps purs saturés.

5. Equation de RACKETT modifiée: (55)

$$\frac{1}{\rho_s} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = \frac{RT}{P_c} Z_c \left[1 + (1 - T_r)^{2/7} \right] \quad (49)$$

P_c : pression critique en atm ;

R : constante des gaz ;

V_c : volume critique $\text{cm}^3/\text{g.mole}$;

T_r : température réduite T / T_c ;

Z_c : facteur de compressibilité critique ;

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 .

L'équation modifiée de Rackett est la suivante :

$$\frac{1}{\rho_s} = \left(\frac{RT_c}{\rho_c} \right) Z_{RA} \left[1 + (1 - T_r)^{2/7} \right] \quad (50)$$

T_c : température critique en degrés Kelvin ;

ρ_c : masse critique en g/cm^3 ;

Z_{RA} : facteur de Rackett modifié :

$$\log Z_{RA} = \frac{\log \left(\frac{1}{\rho_s} \right) + \log \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)}{1 + (1 - T_r)^{2/7}} \quad (51)$$

6. Corrélation de LYCKMAN: (56)

$$\frac{\rho_c}{\rho_s} = V_r = V_r^{(0)} + \omega V_r^{(1)} + \omega V_r^{(2)} \quad (52)$$

V_r : volume réduit ;

$V_r^{(i)}$: fonction généralisée de T_r ;

ω : facteur acentrique .

7. Corrélation de GUN - YAMADA : (57)

$$\frac{1}{\rho_s} = V_s = \left[V_r^{(0)} (1 - \omega V_r^{(1)}) \left(\frac{V_{(T_r=0.6)}}{0.3862 - 0.0866\omega} \right) \right] \quad (53)$$

Pour $0.2 < T_r < 0.80$, nous avons :

$$V_r^{(0)} = 0.33593 - 0.33953 T_r - 1.51941 T_r^2 - 2.02512 T_r^3 + 1.11422 T_r^4 \quad (54)$$

Pour $0.8 < T_r < 1.0$

$$V_r^{(0)} = 1.0 + 1.3(1 - T_r)^{1/2} \log_{10}(1 - T_r) - 0.50879(1 - T_r) - 0.91534(1 - T_r)^2$$

$$V_r^{(1)} = 0.29607 - 0.09045 T_r - 0.04842 T_r^2 \quad (55)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 ;

V_s : volume du liquide saturé ;

T_r : température réduite .

8. Corrélation de BRADFORD - RHODOE : (56)

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1.0 + (2.924 - 7.34 Z_c)(1 - T_r) - (1.139 - 3.796 Z_c)(1 - T_r)^2 + (2.785 - 3.544 Z_c)(1 - T_r)^{(0.16 + 0.586 Z_c)} \quad (56)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 ;

ρ_c : masse volumique critique g/cm^3 ;

T_r : température réduite ;

Z_c : facteur de compressibilité critique.

9. Corrélation de RIEDEL: (58)

Pour les liquides non polaires et polaires non dissociés et pour des températures comprises entre les points triple et critique :

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + (1.69 + 0.984 \omega)(1 - T_r)^{1/3} + 0.85(1 - T_c) \quad (57)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 ;

ρ_c : masse volumique critique g/cm^3 ;

T_c : température critique en degrés Kelvin;

T_r : température réduite ;

ω : facteur acentrique .

10. Corrélation de YEN - WOODS: (57)

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + A(1 - T_r)^{1/3} + B(1 - T_r)^{2/3} + (0.93 - B)(1 - T_r)^{4/3} \quad (58)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 ;

ρ_c : masse volumique critique g/cm^3 ;

T_r : température réduite .

$$A = 17.4425 - 214.578 Z_c + 989.625 Z_c^2 - 1.522 Z_c^3 \quad (59)$$

$$\text{Si } Z_c \leq 0.26 : B = -3.28557 + 13.6377 Z_c + 107.4844 Z_c^2 - 384.211 Z_c^3 \quad (60)$$

$$\text{Si } Z_c > 0.26 : B = 60.2091 - 402.063 Z_c + 501.000 Z_c^2 + 641.030 Z_c^3 \quad (61)$$

Z_c : facteur de compressibilité critique.

10. Corrélation de NARSIMHAM: (56)

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + \frac{0.422 \log \rho_c + 0.981}{\left(1 - \frac{T_b}{T_c}\right)^{0.40}} (1 - T_r)^{0.40} \quad (62)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm^3 ;

ρ_c : masse volumique critique g/cm^3 ;

T_b : température d'ébullition en degrés Kelvin;

T_c : température critique en degrés Kelvin;

T_r : température réduite .

II.3.2 Mélange de corps purs :

La densité est une propriété additive, il est donc possible d'avoir sa valeur pour n'importe quel mélange de corps purs en sommant la densité de chaque composant :

$$d = \frac{\sum_i x_i d_i}{\sum_i x_i} \quad (63)$$

d_i : densité du constituant i ;

x_i : fraction molaire du constituant i ;

d : la densité du mélange .

II.3.3 Fractions pétrolières :

1. Corrélation de GOMEZ : (59)

Pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition compris entre 40 et 480°C, GOMEZ a proposé la corrélation suivante:

$$\rho(T) = S_p G_r F(Ku_{op}, SpGr) / G(T, Ku_{op}, SpGr) \quad (64)$$

vec

$$\rho(T, \text{Kuop}, \text{SpGr}) = a_0 + a_1 \text{Kuop}^{a_2} \text{SpGr}^{a_3} + a_4 \text{Kuop}^{a_5} \text{SpGr}^{a_6} + a_7 a_9 + a_{10} \text{Kuop}^{a_{11}} \cdot \text{SpGr}^{a_{12}} + a_{13} \text{Kuop}^{a_{15}} \quad (65)$$

$$\rho(T, \text{Kuop}, \text{SpGr}) = a_0 + a_{16} \text{Kuop}^{a_{17}} \text{SpGr}^{a_{18}} T + a_{17} \text{Kuop}^{a_{19}} \cdot \text{SpGr}^{a_{20}} \cdot T^6 + a_{18} \text{Kuop}^{a_{19}} \text{SpGr}^{a_{20}} T^4 + a_{19} \text{Kuop}^{a_{20}} \text{SpGr}^{a_{21}} T^4 + a_{20} \text{Kuop}^{a_{21}} \cdot \text{SpGr}^{a_{22}} T^5 \quad (66)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= -18.23194 ; a_1 = +5514.973 ; a_2 = -1.76544 ; a_3 = -2.125040 ; \\ a_4 &= -414863.3 ; a_5 = -3.530880 ; a_6 = -4.250080 ; a_7 = +16537120 ; \\ a_8 &= -5.296320 ; a_9 = -6.375120 ; a_{10} = -31940200 ; a_{11} = -7.06176 ; \\ a_{12} &= -8.500160 ; a_{13} = +2413200000 ; a_{14} = -8.827200 ; a_{15} = -10.62520 ; \\ a_{16} &= +17.71665 ; a_{17} = -4.977158 ; a_{18} = +0.6871859 ; a_{19} = -0.04597199 ; \\ a_{20} &= 0.001203051. \end{aligned}$$

Pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 480°C, Gomez a proposé la corrélation suivante :

$$\rho(T) = \text{SpGr} - \left[\text{Kuop}^{b_0} \cdot \text{SpGr}^{b_1} x (b_2 T + b_3) + b_4 T + b_5 \right] \quad (67)$$

$$\begin{aligned} b_0 &= -8.7669 ; b_1 = -6.2919 ; b_2 = 135370 ; \\ b_3 &= -39083000 ; b_4 = 0.00054 ; b_5 = -0.15590. \end{aligned}$$

Kuop : facteur de caractérisation de WATSON ;

SpGr : specific gravity 60/60°F ;

T : température en degrés K ;

$\rho(T)$: masse volumique à la température T (g/ml).

2. Corrélation de RIAZI - DAUBERT: (19)

RIAZI et DAUBERT proposent une corrélation donnant la Sp.Gr. pour les fractions pétrolières contenant des constituants complexes.

$$\text{Sp.gr.} = 0.7717 \rho_{100}^{0.1157} x \rho_{210}^{-0.1016} \quad (68)$$

$$d = 0.982554 (T_{eb})^{0.002016} \cdot \text{Sp.Gr.}^{1.0055} \quad \text{pour } 100^\circ\text{F} < T_{eb} < 850^\circ\text{F} \quad (69)$$

SpGr : Specific gravity à 60/60°F ;

T_{eb} : température d'ébullition en degrés F ;

v_T : viscosité cinématique à la température T (T=100°F, T=210°F).

$$\text{Sp.gr.} = 2.83086 \cdot M^{0.03975} \cdot I^{1.13643} \quad (70)$$

I : facteur de caractérisation de Huang = $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$

3. Corrélation de HOLDER : (60)

Gérald D.HOLDER propose une corrélation donnant la Sp.Gr pour les fractions pétrolières à des températures comprises entre 320 et 810 K.

$$\text{Sp.Gr.} = A (T^*)^4 + B (T^*)^2 + C T^* + D / T^* + E / (T^*)^2 + F \quad (71)$$

• quand $322 < T_{eb} \leq 476.7$ K, nous avons :

$$\begin{aligned} A &= -34.13500 ; B = 177.53590 ; C = -251.30503 ; \\ D &= -24.67102 ; E = 0.0 ; F = 133.14142. \end{aligned}$$

quand $476.7 \leq T_{eb} < 794 \text{ K}$, nous avons :

$A = 0.0$; $B = 0.0$; $C = -0.572794$; $D = -4.486665$; $E = 1.759976$; $F = 4.293929$.

Sp.Gr : Specific gravity 60/60°F ;

$$T^* = \frac{T_{eb}}{555.6}$$

T : température en degrés Kelvin.

La déviation moyenne donnée par rapport à l'expérience est de 0.63 %.

4. Corrélation de KITOUS - CHITOUR : (26)

KITOUS et CHITOUR ont proposé une corrélation donnant la densité (d_4^{20}) pour les hydrocarbures de nature paraffinique, naphénique ou aromatique.

Paraffines :

$$d = -3.04126742558 \times 10^{-11} \cdot T_{cb}^5 + 1.33774665293 \times 10^{-10} \cdot T_{cb}^4 - 1.39640539239 \times 10^{-8} \cdot T_{cb}^3 + 3.02601354228 \times 10^{-6} \cdot T_{cb}^2 + 0.0013880443156 \cdot T_{cb} + 0.575699040056 \quad (72)$$

Naphtènes :

$$d = 1.01134253759 \times 10^{-10} \cdot T_{cb}^5 - 6.14444802977 \times 10^{-8} \cdot T_{cb}^4 + 1.4387912797 \times 10^{-5} \cdot T_{cb}^3 + 0.001612832461421 \cdot T_{cb}^2 + 0.0861601533177 \cdot T_{cb} - 0.977501191586$$

Aromatiques :

$$d = 2.39125756319 \times 10^{-9} \cdot T_{cb}^4 - 1.30610674303 \times 10^{-6} \cdot T_{cb}^3 + 0.000231518454034 \cdot T_{cb}^2 + 0.0228169979695 \cdot T_{cb} + 1.59610601171 \quad (73)$$

d : densité ;

Teb : Température d'ébullition en degrés celsius.

5. Corrélation BOUAMRA-CHITOUR : (8)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant la densité (d_4^{20}) pour chaque famille d'hydrocarbures. Cette corrélation est valable que pour les fractions pétrolières lourdes.

Paraffines :

$$d = -14.30 \times 10^{-11} \cdot T_{cb}^3 - 7.73 \times 10^{-8} \cdot T_{cb}^2 + 4944 \times 10^{-5} \cdot T_{cb} + 5466 \times 10^{-2} \quad (74)$$

Naphtènes :

$$d = +29.86 \times 10^{-11} \cdot T_{cb}^3 - 7.72 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^2 + 72.65 \times 10^{-5} \cdot T_{cb} + 59.95 \times 10^{-2} \quad (75)$$

Aromatiques :

$$d = -1.457 \times 10^{-8} \cdot T_{cb}^3 + 2.86 \times 10^{-5} \cdot T_{cb}^2 - 1.87 \times 10^{-2} \cdot T_{cb} + 4.90 \quad (76)$$

Olefines :

$$d = 76.60 \times 10^{-11} \cdot T_{cb}^3 - 1.80 \times 10^{-6} \cdot T_{cb}^2 + 15.53 \times 10^{-4} \cdot T_{cb} + 34.10 \times 10^{-2} \quad (77)$$

Teb : température d'ébullition normale en degrés K.

6. Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR : (45)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant la densité (d_4^{20}) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour chaque famille d'hydrocarbures :

Paraffines :

$$d = 0.398725 + 0.063158 N - 0.00418574 N^2 + 0.00012987 N^3 - 1.565 \times 10^{-6} N^4 \quad (78)$$

Naphtènes :

$$d = 0.634858 + 0.0277152 N - 0.00168869 N^2 + 4.86372 \times 10^{-5} N^3 - 5.324 \times 10^{-7} N^4 \quad (79)$$

aromatiques :

$$= 0.93725 - 0.0174214 N + 0.00130755 N^2 - 4.27302 \times 10^{-5} N^3 + 5.1085 \times 10^{-7} N^4 \quad (80)$$

olefines :

$$= 0.4159297 + 0.0627064 N - 0.004226 N^2 + 0.000132458 N^3 - 1.55715 \times 10^{-6} N^4 \quad (81)$$

: densité;
 : nombre d'atomes de carbone .

La loi d'additivité :

Nous supposons que notre fraction pétrolière est un mélange de paraffines , naphènes et aromatiques de composition molaire X_P , X_N , X_A respectivement (déterminé généralement par CPG). Nous calculons la densité de la paraffine, le naphène et l'aromatique en utilisant l'une des corrélations 4, 5 et 6, d'après la loi d'additivité nous pouvons écrire :

$$= X_P d_P + X_N d_N + X_A d_A \quad (82)$$

: densité de la fraction pétrolière ;
 d_P , d_N , d_A : densité de la paraffine, le naphène et l'aromatique respectivement.

4-4 Résultats donnés par l'expérience et par les corrélations:

Le tableau 12 donne les valeurs de la densité des fractions pétrolières issues du brut HRS 52 obtenues par l'expérience et par calcul (corrélations).

Commentaire :

En plus des densités expérimentales, nous avons calculé la densité à partir de corrélation proposée par les auteurs.

La corrélation de RIAZI et DAUBERT exprimant la densité en fonction des viscosités v_{100} et v_{200} , donne de mauvais résultats pour les fractions pétrolières légères, si nous les comparons à ceux obtenues par l'expérience.

Par contre la corrélation de RIAZI et DAUBERT exprimant la densité en fonction de la masse molaire et le facteur de caractérisation de HUANG I donne de bons résultats ceci est bien montré sur figure 18.

Pour la détermination de la densité des fractions pétrolières, il est recommandé d'utiliser la corrélation de RIAZI et DAUBERT donnant d_4^{20} en fonction de M et I .

Les valeurs de la densité expérimentale suivent la relation suivante :

$$d_4^{20} = 0.0934346 \ln T_{eb} + 0.288576$$

T_{eb} est donnée en °C.

TABLEAU 12: Valeurs de la densité des fractions pétrolières issues du brut HRS 162 obtenus par l'expérience et par calcul (corrélation).

F.P.	T _{mav} (°C)	(d ₄ ²⁰) ₁	(d ₄ ²⁰) ₂	(d ₄ ²⁰) ₃	(d ₄ ²⁰) _{exp}	e2(%)	e3(%)
01	36.4	-	0.5982	0.6592	0.6205	3.59	6.24
02	45.0	-	0.6132	0.6902	0.6315	2.90	9.30
03	55.0	-	0.6299	0.7136	0.6455	2.42	10.55
04	62.0	-	0.6444	0.7245	0.6735	4.32	7.57
05	66.0	-	0.6612	0.7293	0.6935	4.66	5.16
06	70.0	-	0.6699	0.7333	0.6944	3.53	5.60
07	74.0	-	0.6770	0.7367	0.7337	7.73	0.41
08	78.0	-	0.6801	0.7398	0.7177	5.24	3.08
09	82.0	0.9435	0.6877	0.7426	0.7129	3.54	4.17
10	86.0	0.9172	0.6865	0.7454	0.7123	3.62	4.65
11	90.0	0.8973	0.6858	0.7482	0.7119	3.67	5.10
12	94.0	0.8814	0.6877	0.7512	0.7145	3.75	5.14
13	98.0	0.8682	0.6929	0.7545	0.7189	3.62	4.95
14	102.0	0.8569	0.6966	0.7581	0.7236	3.73	4.77
15	106.0	0.8470	0.6976	0.7621	0.7241	3.66	5.25
16	110.0	0.8384	0.6985	0.7666	0.7243	3.56	5.84
17	114.0	0.8306	0.6991	0.7716	0.7246	3.52	6.49
18	118.0	0.8236	0.7001	0.7771	0.7254	3.49	7.13
19	122.0	0.8172	0.7026	0.7832	0.7279	3.48	7.60
20	126.0	0.8114	0.7064	0.7898	0.7326	3.58	7.81
21	130.0	0.8060	0.7078	0.7970	0.7383	4.13	7.95
22	134.0	0.8010	0.7163	0.8047	0.7425	3.53	8.38
23	138.0	0.7964	0.7189	0.8129	0.7450	3.50	9.11
24	142.0	0.7920	0.7193	0.8216	0.7459	3.57	10.15
25	146.0	0.7880	0.7228	0.8307	0.7489	3.49	10.92
26	150.0	0.7842	0.7249	0.8401	0.7515	3.54	11.79
27	154.0	0.7836	0.7287	0.8499	0.7549	3.47	12.58
28	158.0	0.7820	0.7311	0.8599	0.7578	3.52	13.47
29	162.0	0.7803	0.7346	0.8700	0.7610	3.47	14.32
30	166.0	0.7860	0.7365	0.8802	0.7627	3.44	15.41
31	170.0	0.7858	0.7403	0.8904	0.7660	3.36	16.24
32	174.0	0.7855	0.7405	0.9004	0.7660	3.33	17.55
33	178.0	0.7853	0.7414	0.9102	0.7669	3.33	18.69
34	182.0	0.7851	0.7427	0.9196	0.7690	3.42	19.58
35	186.0	0.7857	0.7455	0.9285	0.7713	3.35	20.38
36	190.0	0.7862	0.7471	0.9368	0.7733	3.39	21.14
37	194.0	0.7854	0.7489	0.9444	0.7755	3.43	21.78
38	198.0	0.7847	0.7512	0.9510	0.7777	3.41	22.28
39	202.0	0.7888	0.7537	0.9566	0.7798	3.35	22.67
40	206.0	0.7874	0.7559	0.9583	0.7813	3.25	22.65

Suite tableau 12.

F.P.	T _{nav} (°C)	(d ₄ ²⁰) ₁	(d ₄ ²⁰) ₂	(d ₄ ²⁰) ₃	(d ₄ ²⁰) _{exp}	e2(%)	e3(%)
41	210	0.7855	0.7570	0.9583	0.7826	3.27	22.45
42	216	0.7870	0.7644	0.9587	0.7919	3.47	21.06
43	225	0.7940	0.7667	0.9602	0.7930	3.32	21.08
44	235	0.7922	0.7704	0.9631	0.7972	3.36	20.81
45	245	0.7959	0.7761	0.9671	0.8026	3.30	20.50
46	255	0.7961	0.7812	0.9721	0.8066	3.15	20.52
47	265	0.8006	0.7878	0.9778	0.8111	2.87	20.55
48	275	0.8062	0.7910	0.9843	0.8172	3.21	20.48
49	285	0.8099	0.7945	0.9913	0.8184	2.92	21.13
50	295	0.8120	0.7975	0.9988	0.8218	2.96	21.54
51	305	0.8263	0.8054	1.0070	0.8309	3.07	21.19
52	315	0.8379	0.8066	1.0150	0.8294	2.75	22.38
53	325	0.8301	0.8101	1.0235	0.8328	2.73	22.90
54	335	0.8515	0.8137	1.0323	0.8365	2.73	23.41
55	345	0.8494	0.8185	1.0412	0.8399	2.55	23.97
56	355	0.8578	0.8223	1.0502	0.8432	2.48	24.55
57	365	0.8690	0.8285	1.0594	0.8506	2.60	24.55
58	375	0.8834	0.82774	1.0686	0.8475	2.37	26.09

(d₄²⁰)₁ : corrélation de RIAZI et DAUBERT (d= f (v₁₀₀, v₂₁₀);

(d₄²⁰)₂ : corrélation de RIAZI et DAUBERT (d= f (M, I);

(d₄²⁰)₃ : corrélation de HOLDER ;

(d₄²⁰)_{exp} : valeur déterminé en corrigeant la SpGr.

Les valeurs de (d₄²⁰)_{exp} des fractions 1 à 8 ne sont pas mesurées par le densimètre mais elles sont déterminées par CPG.

$$e_2 = \frac{|(d_4^{20})_2 - (d_4^{20})_{exp}|}{(d_4^{20})_{exp}} \times 100$$

$$e_3 = \frac{|(d_4^{20})_3 - (d_4^{20})_{exp}|}{(d_4^{20})_{exp}} \times 100$$

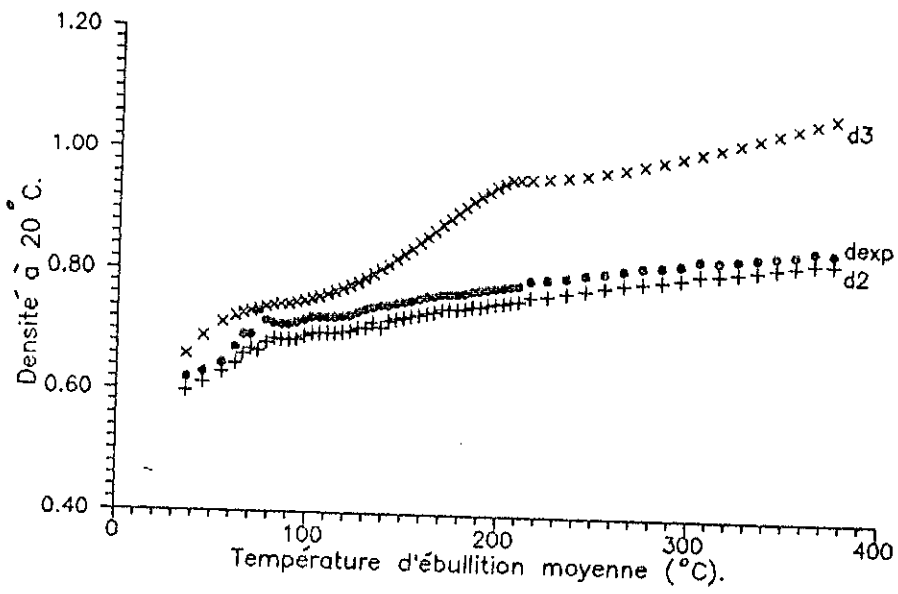


Figure 18 : Variation de la densité des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

III) LES PROPRIETES OPTIQUES :

III-1 L'indice de réfraction :

III-1.1 Définition :

Les rayons lumineux, en passant d'un milieu à un autre de nature différente, changent de vitesse et de direction. Ce phénomène est appelé la réfraction. Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction, nous donne ce qu'on appelle l'indice de réfraction noté n :

$$n = \frac{\sin r}{\sin i} \quad (83)$$

r : l'angle de réfraction ;

i : l'angle d'incidence.

L'indice de réfraction varie avec la température . Quand cette dernière augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible[1].

L'effet de la température est donné par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^t - a.(20-t) \quad (84)$$

où :

$a = 0.0004$;

t : température de l'expérience .

D'habitude la détermination de l'indice de réfraction est faite par rapport aux raies de FRAUNHOFER les plus lumineuses, le plus souvent par rapport à la raie jaune de sodium D, c'est la raison pour laquelle l'indice de réfraction est désigné par n_D^t [63].

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières. Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée [53].

III-1.2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un appareil que nous appelons réfractomètre . Cet essai fait l'objet de la norme ASTM D12 18 (réfractomètre d'ABBE) [63].

III-1.3 Corrélations :

III-1.3.1 Corps purs :

L'indice de réfraction des corps purs, est disponible dans des tables DIPPR (API) , il varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures . Le graphe de la figure 19 donne la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures (paraffines, naphtés, oléfines et aromatiques).

Différentes formules empiriques ont été proposées pour estimer l'indice de réfraction des corps purs, parmi elles nous avons :

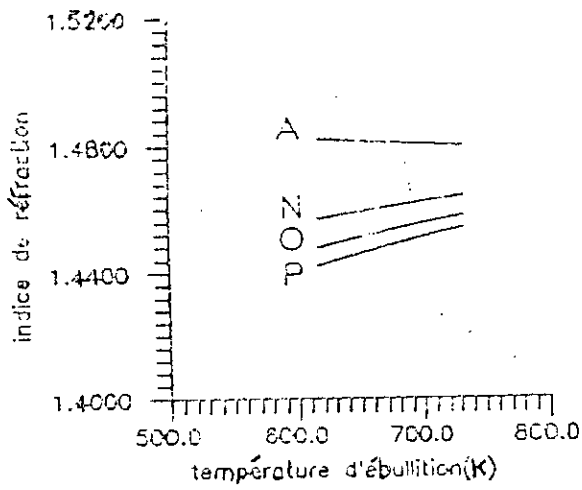


Figure 19 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition.

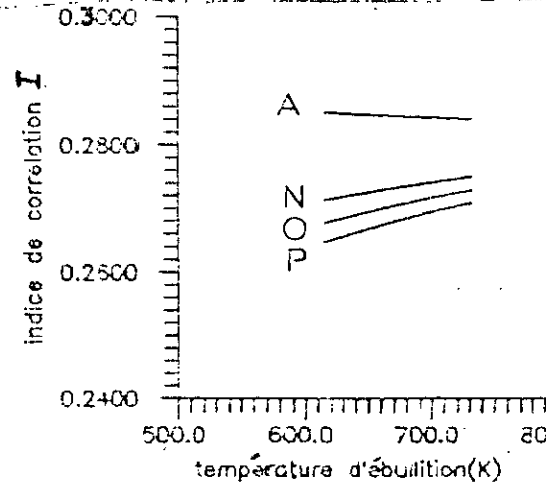


Figure 20 : Variation du facteur de caractérisation HUANG en fonction de la température d'ébullition.

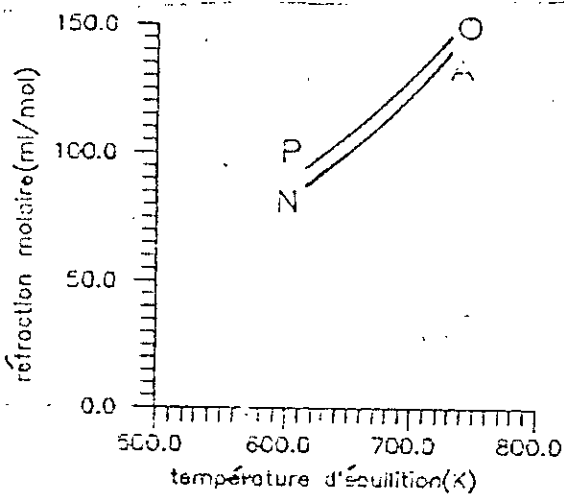


Figure 21 : Variation de la réfraction molaire en fonction de la température d'ébullition.

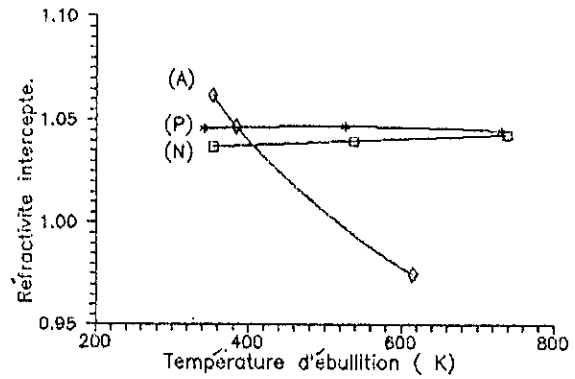


Figure 22 : Variation de la réfraction intercepte en fonction de la température d'ébullition.

1. Equation de SMITTENBERG : (53)

$$n_D^{20} = 1.4752 + \frac{k}{M+c} \quad (85)$$

c et k : deux constantes dépendantes de la famille de l'hydrocarbure considéré;

M : masse molaire du corps considéré ;

n_D^{20} : indice de réfraction .

2. Corrélation de LORENTZ-LORENZ : (64)

$$n_D^{20} = \frac{[2.R_D + V]^{1/2}}{[V - R_D]} \quad (86)$$

n_D^{20} : indice de réfraction ;

R_D : réfraction molaire évaluée en sommant les contributions de groupe ;

V : volume molaire .

3. Corrélation de SELLMEIER - DRUDE : (65)

$$(n_D^{20})^2 - 1 = \frac{B}{V_0^2 - V^2} \quad (87)$$

n_D^{20} : indice de réfraction ;

B : constante caractéristique de la substance, égale à $N.e / \Pi m_0$;

V_0 : fréquence des électrons intervenant dans la dispersion ;

V : fréquence de la lumière égale à C/λ ;

C : la vitesse d'onde ;

e : charge de l'électron égale à 4.8045 esu ;

m_0 : masse d'électrons, égale à 9.1066×10^{-28} g ;

N : nombre d'électron dispersés par millimètre, égale à $K \frac{d \cdot b}{M} A$;

k : nombre d'électrons dispersés par liaison par forme ;

b : nombre de liaison par molécule ;

d : densité ;

M : masse molaire ;

A : nombre d'Avogadro, égal à 6.023×10^{23} .

4. Equation de LIPKIN et MARTIN : (65)

$$n_D^{20} = \frac{69.878 \cdot d - 0.4044 \cdot A \cdot d - 0.797 A + 136.566}{5.543 \cdot d - 0.746 \cdot A + 126.683} \quad (88)$$

n_D^{20} : indice de réfraction ;

d : densité à 20°C

$$A = 55.3 + \frac{3516}{M + 12} \quad (89)$$

M : masse molaire

III-3.3.2 Mélanges de corps purs :

L'indice de réfraction est également considéré comme une propriété additive .

$$n_D^{20} = \sum x_i \cdot n_{Di}^{20} \quad (90)$$

n_D^{20} : indice de réfraction ;

n_{Di}^{20} : indice de réfraction du constituant i ;

x_i : fraction molaire du constituant i .

III-1.3.3 Fractions pétrolières :

1. La règle d'additivité :

La connaissance de la composition globale de la fraction pétrolière va nous permettre d'utiliser la règle d'additivité en écrivant :

$$n_D^{20} = (n_D^{20})_P \cdot X_P + (n_D^{20})_N \cdot X_N + (n_D^{20})_A \cdot X_A \quad (91)$$

n_D^{20} : indice de réfraction de la fraction pétrolière ;

$(n_D^{20})_P, (n_D^{20})_N, (n_D^{20})_A$: indice de réfraction de la fraction pétrolière supposée une paraffine, un naphténe ou un aromatique, ces indices peuvent être déterminés en utilisant les corrélations de BOUAMRA et ZIDELKHEIR-CHITOUR ;

X_P, X_N, X_A : fractions molaires de la paraffine, naphténe et l'aromatique respectivement .

1.1. Corrélation de BOUAMRA - CHITOUR : (8)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant l'indice de réfraction pour des hydrocarbures ayant différentes natures :

Paraffines :

$$n_D^{20} = 0.537415 - 1.449457 \times 10^{-4} \cdot T_{eb} + 1.260401 \cdot d \quad (92)$$

Naphtésnes :

$$n_D^{20} = 3.936443 + 3.588839 \times 10^{-4} \cdot T_{eb} - 3.275242 \cdot d \quad (93)$$

Oléfines :

$$n_D^{20} = 3.91225 + 7.471396 \times 10^{-4} \cdot T_{eb} - 3.675242 \cdot d \quad (94)$$

Aromatiques :

$$n_D^{20} = 2.346458 - 2.184909 \times 10^{-5} \cdot T_{eb} - 1475.027 \cdot d \quad (95)$$

d : densité (d_4^{20}) ;

n_D^{20} : indice de réfraction ;

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

L'extension de ces corrélations aux mélanges et aux fractions pétrolières se fait par la connaissance de la composition, en appliquant en première approximation l'additivité des propriétés.

1.2. Corrélation de ZIDELKHEIR - CHITOUR : (45)

Ces deux auteurs ont proposé une corrélation donnant l'indice de réfraction en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différentes familles d'hydrocarbures .

Paraffines :

$$n_D^{20} = 1.25588 + 0.0285095 \cdot N - 0.00178747 N^2 + 5.31053 \cdot 10^{-5} N^3 - 5.99097 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (96)$$

Naphténes :

$$n_D^{20} = 1.32165 + 0.0214684 \cdot N - 0.00141356 N^2 + 4.35063 \cdot 10^{-5} N^3 - 5.99097 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (97)$$

Oléfines :

$$n_D^{20} = 1.27716 + 0.267004 \cdot N - 0.00170995 N^2 + 5.1555 \cdot 10^{-5} N^3 - 5.88226 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (98)$$

Aromatiques :

$$n_D^{20} = 1.53141 - 0.00796244 \cdot N - 0.0047273 N^2 - 1.27784 \cdot 10^{-5} N^3 + 1.30298 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (99)$$

N : nombre d'atome de carbone;

n_D^{20} : indice de réfraction ;

2. Formule de LORENTZ - LORENZ : (64)

Nous pouvons aussi utiliser la relation de LORENTZ - LORENZ déjà citée au dessus pour les fractions pétrolières .

1II.2 Le facteur de caractérisation :

1II-2.1 Définition : (47)

Ce paramètre est défini comme suit : « 47 »

$$I = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \quad (100)$$

d : densité du produit, mesurée à la même température de l'indice de réfraction (20° C).

La figure 20 montre la variation du facteur de caractérisation en fonction de la température d'ébullition.

1II-2.2 Corrélations :

1. Corrélation de KITOUS - CHITOUR :

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant I en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures .

Paraffines :

$$I = -3.30944994965 \cdot 10^{-12} \cdot T_{eb}^5 + 1.69040096858 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^4 - 3.22202048865 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 + 2.75309598326 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 - 0.000757257023569 \cdot T_{eb} + 0.22095901779 \quad (101)$$

Naphténes :

$$I = 2.18401762789 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^5 + 1.32979215107 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^4 + 3.12425674808 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 0.000352051101154 \cdot T_{eb}^2 + 0.0189949194546 T_{eb} - 0.13889020594 \quad (102)$$

Aromatiques :

$$I = -9.92827150186 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^4 + 5.4605755651 \cdot 10^{-6} T_{eb}^3 - 0.00109176971298 \cdot T_{eb}^2 + 0.0932364512615 \cdot T_{eb} - 2.56801700443 \quad (103)$$

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

2. Corrélation de RIAZI et DAUBERT : (21)

$$70 \leq M \leq 300$$

$$I = 0.02266 \cdot \exp (3.905 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 2.468 \cdot SpGr - 5.704 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} SpGr) T_{eb}^{5.721} 10^{-2} \cdot SpGr^{-0.72} \quad (104)$$

$$300 \leq M \leq 600$$

$$I = 2.341 \cdot 10^{-2} \exp (6.461 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 5.144 \cdot SpGr - 3.289 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} SpGr) \cdot T_{eb}^{-0.407} \cdot SpGr^{-3.333} \quad (105)$$

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

SpGr : spécifique gravity 60°/60 ° F

III-3 La réfraction molaire :

III-3.1 Définition : (64)

Le produit de la réfraction spécifique par la masse moléculaire est dit réfraction molaire

R_D :

$$R_D = I \cdot \frac{M}{d} = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (106)$$

La figure 21 montre la variation de la réfraction molaire avec la température d'ébullition pour différentes familles de corps purs

III-3.2 Corrélations :

1. Corrélation de KITOUS - CHITOUR : (26)

En se basant sur la compilation des données précédentes pour les indices de réfraction (à partir de l'API projet 44 et du DIPPR), ces auteurs ont proposés une corrélation donnant la réfraction molaire en fonction du point d'ébullition pour différentes familles d'hydrocarbures.

Paraffines :

$$R_D = 2.25037966359 \times 10^{-11} \cdot T_{eb}^5 - 1.33810777888 \times 10^{-8} \cdot T_{eb}^4 + 3.26717496074 \times 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 0.000138328762474 \cdot T_{eb}^2 + 0.136175145569 \cdot T_{eb} + 20.4274528381 \quad (107)$$

Naphténes :

$$R_D = -8.49841106776 \times 10^{-9} \cdot T_{eb}^5 + 5.12480853578 \times 10^{-6} \cdot T_{eb}^4 - 0.00118792252196 \cdot T_{eb}^3 + 0.13198755806 \cdot T_{eb}^2 - 6.69516026477 \cdot T_{eb} + 148.407288607 \quad (108)$$

Aromatiques :

$$R_D = -9.17153615415 \times 10^{-8} \cdot T_{eb}^4 + 4.51035710453 \times 10^{-5} \cdot T_{eb}^3 - 0.00774841251875 \cdot T_{eb}^2 + 0.723865584657 \cdot T_{eb} - 1.47037498018 \quad (109)$$

R_D : réfraction molaire ;

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

1II-4 La réfractivité intercepte R_i :

1II-4.1 Définition : (47)

La différence entre les valeurs de l'indice de réfraction et de la demi densité du corps donne un nouveau paramètre R_i appelé " refractivity intercept " introduit par KURTZ et WARD :

$$R_i = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2} \quad (110)$$

n_D^{20} : indice de réfraction qui est défini au préalable;

d_4^{20} : densité qui est définie au préalable.

Cette constante dépend de la température, la pression n'a pas d'effet significatif sur R_i .

La réfractivité intercepte est très utile pour différencier les naphtés, des paraffines et des aromatiques. La réfractivité intercepte est une propriété additive.

La figure 22 montre la variation de la réfractivité intercepte avec la température d'ébullition pour différentes familles de corps purs.

1II-4.2 Corrélations :

De la même façon et à partir des données précédentes KITOUS et CHITOUR ont proposé une corrélation donnant la réfractivité intercepte en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures [26].

Paraffines :

$$R_i = -1.92484258744 \times 10^{-14} \cdot T_{eb}^5 + 5.75318698613 \times 10^{-12} \cdot T_{eb}^4 + 2.04540794633 \times 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 2.41132765671 \times 10^{-7} \cdot T_{eb}^2 + 4.52523533839 \times 10^{-5} \cdot T_{eb} + 1.0426836058 \quad (111)$$

Naphtés :

$$R_i = 1.05131114595 \times 10^{-11} \cdot T_{eb}^5 - 6.36899635863 \times 10^{-9} \cdot T_{eb}^4 + 1.48423360226 \times 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 0.000165154549791 \cdot T_{eb}^2 + 0.0087481176385 \cdot T_{eb} + 0.860263239372 \quad (112)$$

Aromatiques :

$$R_i = -1.5523687298 \times 10^{-10} \cdot T_{eb}^4 + 9.60933013937 \times 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 - 2.21128227536 \times 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 + 0.0021882774812 \cdot T_{eb} + 0.984672683401 \quad (113)$$

1II.5 Résultats donnés par l'expérience et par les corrélations :

Le tableau 13 donne les valeurs de l'indice de réfraction n_D^{20} des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience (réfractomètre d'ABBE) et par calcul (corrélations).

Nous avons donné aussi dans le tableau 13 les valeurs calculées du facteur de caractérisation I , de la réfraction molaire R_D et de la réfractivité intercepte R_i des fractions pétrolières issues du brut HRS 162.

Commentaire :

La majorité de ces résultats tels que ceux obtenus pour l'indice de réfraction, le facteur de caractérisation, la réfractivité intercepte, montrent que la plupart des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 ont une tendance paraffinique.

En ce qui concerne la nature de résultats obtenus, il est recommandé d'utiliser pour la détermination de l'indice de réfraction, la corrélation de LIPKIN et MARTIN, elle donne des écarts relatifs compris entre 0 % et 0.75 % ceci est bien élucidé par le tableau 14 et la figure 23.

Les résultats obtenus pour le calcul du facteur de caractérisation des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 à partir de la définition en utilisant les valeurs des indices de réfraction expérimentales sont proches de ceux obtenues en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction déterminées par la corrélation de LIPKIN et MARTIN .

Pour la réfraction molaire, les résultats obtenus à partir de la définition en utilisant les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction et ceux obtenus par la loi d'additivité (R_D calculés à partir de la corrélation de KITOUS - CHITOUR), s'approchent.

Pour la réfractivité intercepte, les résultats obtenus en utilisant différentes corrélations s'approchent et ils tournent autour de 1.04.

TABLEAU 13 : Valeurs de l'indice de réfraction, facteur de caractérisation, réfraction molaire et la réfractivité intercepte des fractions pétrolières issues du brut HRS 162.

FP	T _{max} (°c)	Sp.Gr	I ₁	I ₂	I ₃	R _{D1}	R _{D2}	R _{D3}	R _{i1}	R _{i2}	R _{i3}	n ₁	n ₂	n _{DM}
1	36.4	0.625	0.157	0.220	0.218	21.41	-	29.73	1.05	-	1.05	1.3584	1.2486	1.3553
2	45	0.636	0.159	0.222	0.223	21.76	-	30.50	1.05	-	1.05	1.3633	1.2517	1.3637
3	55	0.650	0.161	0.226	0.228	22.16	-	31.32	1.05	-	1.05	1.3694	1.2557	1.3731
4	62	0.678	0.166	0.232	0.232	22.27	-	31.15	1.05	-	1.05	1.3800	1.2639	1.3812
5	66	0.698	0.170	0.237	0.238	22.33	-	31.25	1.04	-	1.05	1.3896	1.2701	1.3906
6	70	0.699	0.170	0.237	0.240	22.56	-	31.88	1.04	-	1.05	1.3902	1.2705	1.3958
7	74	0.738	0.177	0.246	0.242	22.52	-	30.76	1.04	-	1.03	1.4063	1.2834	1.3998
8	78	0.722	0.174	0.243	0.243	22.84	-	31.89	1.04	-	1.04	1.4001	1.2779	1.4015
9	82	0.7172	0.173	0.242	0.246	23.11	31.75	32.74	1.04	1.04	1.05	1.3983	1.2763	1.4058
10	86	0.7166	0.173	0.242	0.245	23.35	32.38	33.04	1.04	1.04	1.05	1.3982	1.2761	1.4049
11	90	0.7162	0.173	0.242	0.245	23.59	33.01	33.36	1.04	1.04	1.05	1.3983	1.2759	1.4043
12	94	0.7188	0.174	0.242	0.245	23.81	33.56	33.65	1.04	1.04	1.05	1.3995	1.2767	1.4053
13	98	0.7232	0.174	0.243	0.256	24.03	34.09	34.00	1.04	1.04	1.05	1.4015	1.2782	1.4082
14	102	0.7279	0.175	0.244	0.248	24.24	34.54	34.28	1.04	1.04	1.05	1.4036	1.2797	1.4102
15	106	0.7284	0.175	0.245	0.248	24.48	35.13	34.63	1.04	1.04	1.05	1.4040	1.2798	1.4106
16	110	0.7286	0.175	0.245	0.248	24.73	35.75	35.01	1.04	1.04	1.05	1.4043	1.2798	1.4110
17	114	0.7289	0.175	0.245	0.248	24.98	36.34	35.37	1.04	1.04	1.05	1.4046	1.2799	1.4112
18	118	0.7297	0.176	0.245	0.249	25.22	36.91	35.73	1.04	1.04	1.05	1.4051	1.2801	1.4116
19	122	0.7322	0.176	0.246	0.249	25.46	37.39	36.07	1.04	1.04	1.05	1.4063	1.2809	1.4129
20	126	0.7369	0.177	0.247	0.250	25.69	37.71	36.37	1.04	1.04	1.05	1.4084	1.2824	1.4150
21	130	0.7426	0.178	0.248	0.251	25.90	37.55	36.52	1.04	1.03	1.05	1.4109	1.2842	1.4157
22	134	0.7468	0.179	0.249	0.253	26.14	38.39	37.05	1.04	1.03	1.05	1.4128	1.2856	1.4205
23	138	0.7493	0.179	0.250	0.254	26.38	38.82	37.42	1.04	1.03	1.05	1.4140	1.2863	1.4219
24	142	0.7502	0.179	0.250	0.254	26.64	39.21	37.77	1.04	1.03	1.05	1.4145	1.2866	1.4220
25	146	0.7532	0.180	0.251	0.255	26.89	39.65	38.15	1.04	1.03	1.05	1.4159	1.2875	1.4239
26	150	0.7558	0.180	0.252	0.256	27.15	39.85	38.48	1.04	1.03	1.05	1.4172	1.2883	1.4248
27	154	0.7592	0.181	0.252	0.257	27.39	40.24	38.87	1.04	1.03	1.05	1.4187	1.2894	1.4269
28	158	0.7618	0.181	0.253	0.257	27.64	40.44	39.23	1.04	1.03	1.05	1.4201	1.2902	1.4282
29	162	0.7650	0.182	0.254	0.258	27.90	40.76	39.62	1.04	1.02	1.05	1.4216	1.2912	1.4301
30	166	0.7667	0.182	0.254	0.259	28.17	41.14	40.02	1.04	1.02	1.05	1.4225	1.2917	1.4311
31	170	0.7700	0.183	0.255	0.260	28.43	41.38	40.41	1.04	1.02	1.05	1.4240	1.2927	1.4330
32	174	0.7700	0.183	0.255	0.260	28.71	41.80	40.83	1.04	1.02	1.05	1.4241	1.2926	1.4330
33	178	0.7709	0.183	0.256	0.260	28.99	42.05	41.23	1.04	1.02	1.05	1.4247	1.2929	1.4334
34	182	0.7730	0.183	0.256	0.260	29.27	-	41.59	1.04	1.02	1.05	1.4257	1.2935	1.4340
35	186	0.7753	0.184	0.257	0.261	29.54	-	42.01	1.04	-	1.05	1.4268	1.2941	1.4354

36	190	0.7753	0.184	0.257	0.262	29.82	-	42.40	1.04	-	1.05	1.4278	1.2947	1.4362
37	194	0.7795	0.184	0.258	0.262	30.10	-	42.79	1.04	-	1.05	1.4288	1.2954	1.4371
38	198	0.7817	0.185	0.258	0.263	30.39	-	43.22	1.04	-	1.05	1.4295	1.2960	1.4383
39	202	0.7838	0.185	0.259	0.263	30.68	-	43.65	1.04	-	1.05	1.4309	1.2966	1.4395
40	206	0.7853	0.185	0.259	0.264	30.97	-	44.12	1.04	-	1.05	1.4317	1.2970	1.4407
41	210	0.7866	0.185	0.260	0.264	31.29	-	44.54	1.04	-	1.05	1.4324	1.2973	1.4412
42	216	0.7939	0.187	0.262	0.266	31.67	-	45.06	1.04	-	1.05	1.4364	1.3003	1.4453
43	225	0.7970	0.187	0.262	0.267	32.37	-	46.12	1.04	-	1.05	1.4372	1.3000	1.4461
44	235	0.8010	0.188	0.263	0.268	33.14	-	47.23	1.04	-	1.05	1.4393	1.3015	1.4479
45	245	0.8064	0.189	0.265	0.269	33.93	-	48.40	1.04	-	1.05	1.4419	1.3029	1.4508
46	255	0.8104	0.189	0.266	0.270	34.74	-	49.65	1.04	-	1.05	1.4439	1.3039	1.4533
47	265	0.8149	0.190	0.267	0.272	35.57	-	50.99	1.04	-	1.05	1.4461	1.3055	1.4568
48	275	0.8210	0.191	0.268	0.273	36.40	-	52.06	1.04	-	1.05	1.4489	1.3068	1.4582
49	285	0.8222	0.191	0.269	0.274	37.28	-	53.49	1.04	-	1.05	1.4489	1.3067	1.4598
50	295	0.8256	0.191	0.269	0.274	38.17	-	54.77	1.04	-	1.05	1.4515	1.3074	1.4610
51	305	0.8347	0.193	0.272	0.277	39.04	-	56.02	1.04	-	1.05	1.4556	1.3101	1.4652
52	315	0.8332	0.192	0.271	0.277	40.01	-	57.61	1.04	-	1.05	1.4552	1.3091	1.4655
53	325	0.8366	0.193	0.272	0.277	40.96	-	59.02	1.04	-	1.05	1.4569	1.3097	1.4670
54	335	0.8407	0.193	0.273	0.278	41.94	-	60.47	1.04	-	1.05	1.4588	1.3106	1.4687
55	345	0.8437	0.193	0.274	0.280	42.92	-	62.05	1.04	-	1.05	1.4604	1.3111	1.4710
56	355	0.8470	0.194	0.275	0.280	43.93	-	63.63	1.04	-	1.05	1.4621	1.3117	1.4729
57	365	0.8539	0.195	0.277	0.282	44.91	-	65.07	1.04	-	1.05	1.4654	1.3134	1.4759
58	375	0.8512	0.194	0.276	0.281	46.05	-	66.87	1.04	-	1.05	1.4644	1.3119	1.4748

Les valeurs de n_{exp} de 1 à 8 ne sont pas mesurées expérimentalement mais déterminées par CPG.

Indice de réfraction :

n_1 : corrélation de LIPKIN et MARTIN ;

n_2 : corrélation de RIAZI et DAUBERT.

Facteur de caractérisation :

I_1 : corrélation de RIAZI et DAUBERT ;

I_2 : définition;

I_3 : définition en utilisant les données expérimentales.

Réfraction molaire :

R_{D1} : définition;

R_{D3} : définition en utilisant les données expérimentales.

R_{D2} : corrélation de KITOUS - CHITOUR

Réfractivité intercepte

R_{i1} : définition;

R_{i2} : définition en utilisant les données expérimentales;

R_{i3} : corrélation de KITOUS et CHITOUR .

TABLEAU 14 : Valeurs des écarts calculés

FP	e_1 (%)	e_2 (%)	FP	e_1 (%)	e_2 (%)
1	0.23	7.87	30	0.60	9.74
2	0.00	8.21	31	0.63	9.79
3	0.27	8.55	32	0.62	9.80
4	0.09	8.49	33	0.61	9.80
5	0.09	8.69	34	0.58	9.80
6	0.40	6.89	35	0.60	9.84
7	0.46	8.32	36	0.58	9.85
8	0.10	8.82	37	0.58	9.86
9	0.53	9.21	38	0.61	9.89
10	0.48	9.17	39	0.60	9.93
11	0.43	9.14	40	0.62	9.97
12	0.41	9.15	41	0.61	9.98
13	0.48	9.23	42	0.62	10.03
14	0.47	9.25	43	0.62	10.10
15	0.47	9.27	44	0.59	10.11
16	0.47	9.30	45	0.61	10.19
17	0.47	9.30	46	0.65	10.28
18	0.46	9.32	47	0.73	7.30
19	0.47	9.34	48	0.64	10.38
20	0.47	9.37	59	0.73	10.49
21	0.34	9.29	50	0.65	10.51
22	0.54	9.50	51	0.66	10.59
23	0.56	9.54	52	0.70	10.67
24	0.53	9.52	53	0.69	10.72
25	0.56	9.58	54	0.67	10.76
26	0.53	9.58	55	0.72	10.87
27	0.57	9.64	56	0.73	10.94
28	0.57	9.66	57	0.72	11.01
29	0.59	9.71	58	0.71	11.05

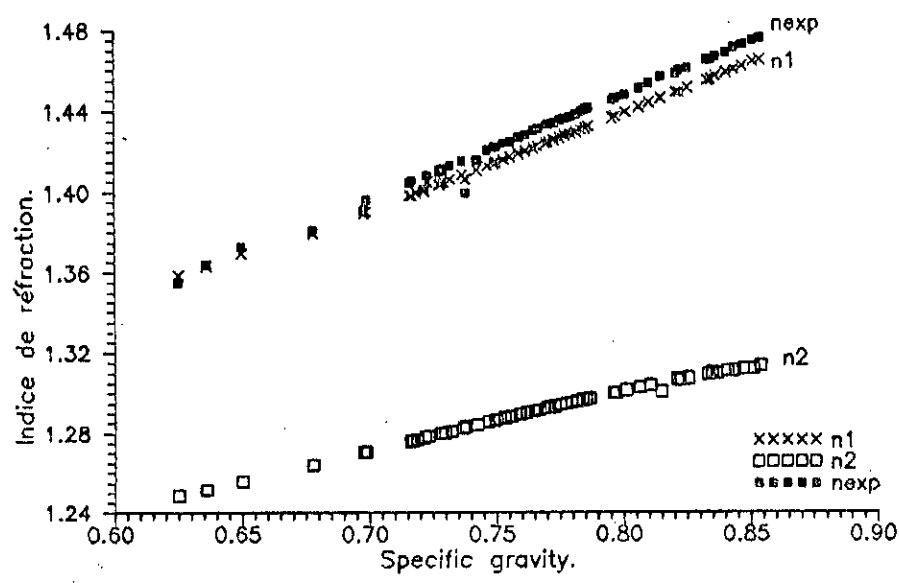
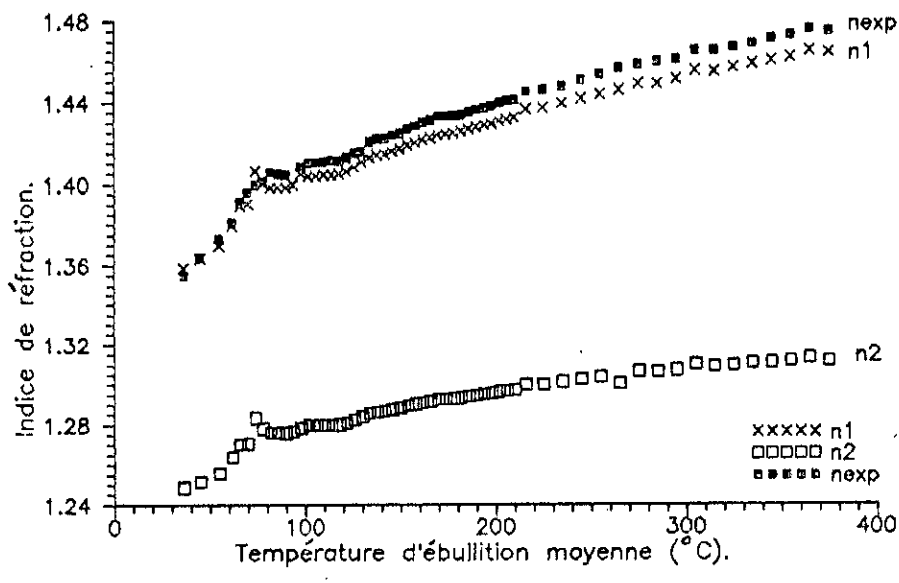


Figure 23 :Variation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

IV) La tension superficielle :

IV-1 Définition:

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δGS .

La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée "tension superficielle" que nous avons notée TS et est exprimée en ergs/cm², ou en dyne/cm. Elle s'écrira alors :

$$TS = (\delta GS / \delta S)_{T,P} \quad (114)$$

où :

δGS : énergie libre de surface;

δS : surface correspondant à 1 cm²;

T : température;

P : pression.

A la température réduite comprise entre 0.45 et 0.65, la tension superficielle, pour beaucoup de liquides organiques a une valeur variant de 20 à 40 dyne / cm. Cette tension superficielle s'annule au point critique, puisqu'on ne peut plus faire la différence entre l'état liquide et l'état gazeux.

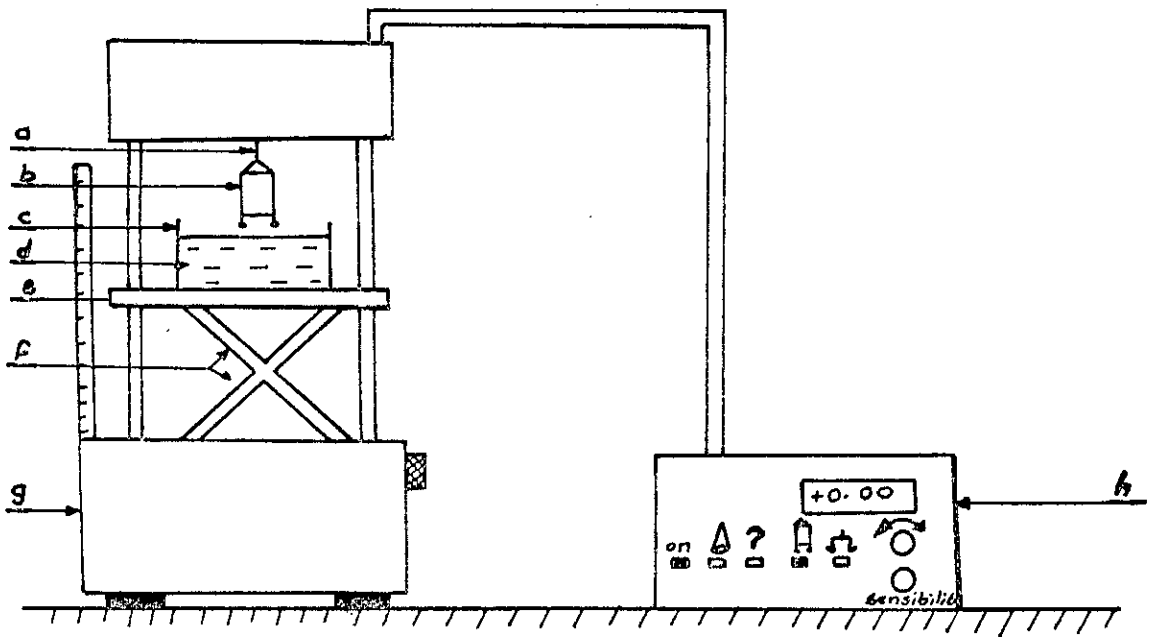
La valeur de la tension superficielle de l'eau est égale à 72.8 dyne/ cm à 20°C. Pour les métaux à l'état liquide, la tension superficielle est comprise entre 300 et 600 dyne/cm [6],[16].

IV-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire, l'essai fait l'objet de la norme ASTM D971-50. De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination expérimentale, parmi les quelles nous pouvons citer les méthodes suivantes : méthode du tube capillaire, méthode de la bulle, méthode de la goutte pendante, etc.....

La détermination de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole HRS 162 a été faite sur un tensiomètre électronique (Tensimat n3 Prolabo) dont le schéma de principe est donné sur la figure 24.

La méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un filament rigide immergé dans le fluide. Le filament est relié par l'intermédiaire d'un fil de torsion à une balance de mesure.



- | | |
|--------------------------|------------------------|
| a : fil de torsion; | e : support 1; |
| b : filament; | f : curseur; |
| c : cristallisoire; | g : support 2; |
| d : substance utilisée ; | h : unité d'affichage. |

Figure 24 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination de la tension superficielle.

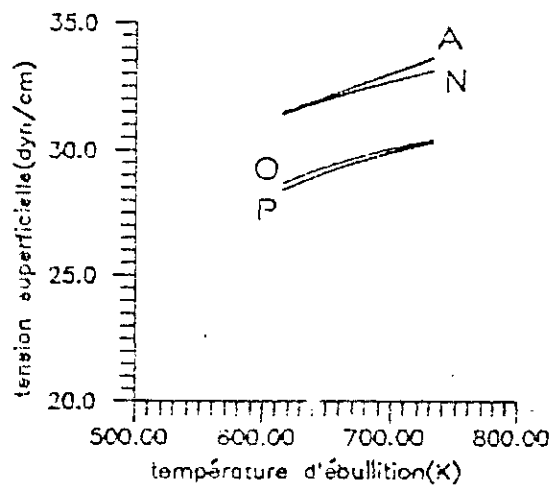


Figure 25 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition

IV-3 Corrélations permettant la détermination de la tension superficielle des corps purs, mélanges de corps purs et des fractions pétrolières :

IV-3.1 Corps purs :

La figure 25 montre la variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures à partir des données de l'API projet 44 [8].

1. Corrélation de MACLEOD-SUGDEN :(35)

MACLEOD et SUGDEN en 1923 ont suggéré une relation entre la tension superficielle, les masses volumiques du liquide et de la vapeur .

$$(TS)^{1/4} = [P] (\rho_l - \rho_v) \quad (115)$$

TS : tension superficielle en dyne/cm à une température donnée ;

ρ_l, ρ_v : masses volumiques en g.mole/cm³ du liquide et de la vapeur à une température donnée ;

[P] : parachor , indépendant de la température, mais dépendant de la nature de la molécule.

Il a été suggéré une méthode additive pour corréliser [P] à la structure de la molécule.

Corrélation de BAKER et SWERDLOFF :(67)

BAKER et SWERDLOFF donnent une relation entre le parachor et la masse molaire .

$$[P] = 40 + 2.38 M \quad (116)$$

Corrélation de FIROOZABADI : (67)

FIROOZABADI propose une équation donnant le parachor en fonction de la masse molaire pour les n-alcanes .

$$[P] = -11.4 + 3.23 M - 0.0022 M^2 \quad (117)$$

Corrélation de NOKAY : (67)

$$[P] = 10^{-4.20895 + 2.29319 \log(0.5937 T_{eb}/SpGr)} \quad (118)$$

Corrélation de FANCHI : (67)

$$[P] = 69.9 + 2.3 M \quad (119)$$

Corrélation de AHMED : (67)

$$[P] = -4.614873 + 2.558855 M + 3.4004065 \cdot 10^{-4} M^2 + 3.767396 \cdot 10^3 / M \quad (120)$$

2. Corrélation de GOLDHAMMER : (51)

$$TS = ([P] \rho_b)^4 (1-Tr)/(1-Tebr)^{4n} \quad (121)$$

$4n$: varie entre 1.0 et 1.24 ;

ρ_b : masse volumique du liquide à la température d'ébullition normale (g.mole/cm³);

Tr : température réduite égale à T/T_c ;

$Tebr$: température d'ébullition réduite égale à Teb/T_c ;

T : température en °K ;

T_c : température critique en °K ;

Teb : température d'ébullition normale en °K .

3. Relation d'OTHMER : (69)

$$TS = TS_1 [(T_c - T)/(T_c - T_1)]^n \quad (122)$$

TS_1 : tension superficielle à la température T_1 ;

TS : tension superficielle à la température T ;

T, T_1 : températures en °K ;

n : paramètre dépendant de la nature du liquide .

4. Corrélation de SANCHEZ: (70)

SANCHEZ propose une équation pour le calcul de la tension superficielle en fonction du coefficient de compressibilité isotherme k et la densité d .

$$TS = (A_0 d/k)^{1/2} \quad (123)$$

A_0 : constante indépendante de la température égale à $(\epsilon_0 \sigma_0^2 / Z)$;

ϵ_0 et σ_0 sont des constantes de force caractérisant l'attraction et la répulsion d'après LENNARD-JONES;

Z : nombre d'électrons dans la molécule .

5. Utilisation de la loi des états correspondants: (68)

BROCK et BIRD en utilisant les lois des états correspondants proposent pour les liquides non polaires l'équation suivante :

$$TS/(P_c^{2/3} T_c^{1/3}) = (0.133 \alpha_c \phi - 0.281) (1-Tr)^{11/9} \quad (124)$$

P_c : pression critique (atm) ;

Tc : température critique (°K) ;

Tr = T / Tc ;

Tebr = Teb / Tc ;

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + (Tebr \ln Pc) / (1 - Teb)) \quad (125)$$

$$\phi = 0.1207 (1 + (Tebr \ln Pc) / (1 - Tebr)) - 0.281 \quad (126)$$

$$TS = Pc^{2/3} Tc^{1/3} \phi (1 - Tr)^{11/9} \quad (127)$$

Cette corrélation des états correspondants n'est pas applicable aux alcools et aux acides .

Les erreurs commises par toutes ces méthodes atteignent 5 à 10 % .

6. Corrélation de HAKIM et STENBERG et STIEL : (71)

Ces auteurs ont développé une corrélation valable pour les corps purs à une température réduite égale à 0.6 . L'équation s'écrit :

$$TS = Pc^{2/3} Tc^{2/3} Qp((1 - Tr)/0.4)^m \quad (128)$$

$$Qp = 0.1574 + 0.359 \omega - 1.769 x - 13.69 x^2 - 0.510 \omega^2 + 1.298 \omega x \quad (130)$$

$$m(\omega, x) = 1.210 + 0.5385 \omega - 14.61 x - 32.07 x^2 - 1.65 \omega^2 + 22.03 \omega x \quad (131)$$

x : paramètre des fluides polaires est donné sur des tables ;

ω : facteur acentrique .

7. Corrélation de MEISSNER et MICHAELS: (72)

MEISSNER et MICHAELS ont corrélé la tension superficielle en fonction de parachor et l'indice de réfraction .

$$TS = \{([P]/RD) ((n_D^{20})^2 - 1) / ((n_D^{20})^2 + 2)\}^4 \quad (132)$$

n_D^{20} : indice de réfraction ;

RD : réfraction molaire ;

[P] : parachor .

8. Corrélation de KITOUS - CHITOUR : (26)

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures : paraffine (P), naphthènes (N), aromatiques (A) pour des températures d'ébullition comprises entre 80 et 200°C.

Paraffines :

$$TS = -1.01140806099E-10 \quad Teb^5 + 5.49027792098E-8 \quad Te^4 - 1.114274099E-5 \quad Teb^3 + 0.000882876953829 \quad Teb^2 + 13.1018242361 \quad (133)$$

Naphtènes :

$$TS = 1.0612109838E-8 \quad Teb^5 - 6.46086053807E-6 \quad Teb^4 + 0.00151394928145 \quad Teb^3 + 0.169409955246 \quad Teb^2 + 8.99452427797 \quad Teb - 156.164069836 \quad (134)$$

Aromatiques :

$$TS = 1.83853424926E-7 \quad Teb^4 - 0.00010226117432 \quad Teb^3 + 0.0207284022166 \quad Teb^2 - 1.80231879416 \quad Teb + 84.5373031125 \quad (135)$$

Teb : température d'ébullition en °C .

9. Corrélation de BOUAMRA - CHITOUR: (8)

Sur la base des données tabulées pour les corps purs, ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures : paraffines (P), naphtènes (N), aromatiques (A), olé fines (O) pour des températures d'ébullition comprises entre 250 et 450 °C .

Paraffines :

$$TS = -39.79E-9 \quad Teb^3 + 2.88E-5 \quad Teb^2 + 31.54E-3 \quad Teb + 73.66E-1 \quad (136)$$

Naphtènes :

$$TS = 68.05E-10 \quad Teb^3 - 3.57E-5 \quad Teb^2 + 53.27E-3 \quad Teb + 10.58 \quad (137)$$

Oléfines :

$$TS = -57.59E-9 \quad Teb^3 + 6.37E-5 \quad Teb^2 + 74.01E-4 \quad Teb + 13.43 \quad (138)$$

Aromatiques :

$$TS = 1.7703E-7 \quad Teb^3 - 3.380197E-4 \quad Teb^2 + 0.232 \quad Teb - 24.466 \quad (139)$$

Teb : température d'ébullition en degrés K.

d : densité .

11. Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR: (45)

Ces auteurs proposent une corrélation donnant la tension superficielle en fonction du nombre d'atomes de carbone connaissant la famille à laquelle appartient l'hydrocarbure. Ces corrélations ne sont valables qu'à partir de N=6.

Paraffines

$$TS = -0.450661 + 4.43303 \quad N - 0.2803 \quad N^2 + 0.00849284 \quad N^3 - 9.75061E-5 \quad N^4 \quad (140)$$

Naphtènes

$$TS = 26.8048 + 1.51841 N - 0.0692555 N^2 + 0.0013369 N^3 - 8.67053E-6 N^4 \quad (141)$$

Oléfines

$$TS = 1.26049 + 4.6615 N - 0.298053 N^2 + 0.00906679 N^3 - 0.000104468 N^4 \quad (142)$$

Aromatiques

$$TS = 8.23228 + 2.53518 N - 0.0508118 N^2 - 0.000228769 N^3 + 1.34985 E-5 N^4 \quad (143)$$

Où .:

N : nombre d'atomes de carbone ;

TS : tension superficielle en dyne/cm .

IV-3.2 Mélanges de corps purs :

La tension superficielle d'un mélange liquide n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des divers constituants , car dans un mélange , la composition à la surface n'est pas identique à celle existant au sein du liquide. Nous pouvons en première approximation admettre l'additivité des propriétés. Pour estimer la tension superficielle d'un mélange , il est fait appel à des corrélations empiriques .

1. Corrélation de MACLEOD-SUGDEN: (31)

$$(TS)^{1/4} = \sum [P_i] (\rho_{ml} x_i - \rho_{mv} y_i) \quad (144)$$

$[P_i]$: parachor du constituant i ;

x_i, y_i : fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et la phase vapeur ;

ρ_{ml} : densité du mélange liquide en g.mole/cm³ ;

ρ_{mv} : densité du mélange vapeur en g.mole/cm³ .

A basse pression , le terme correspondant à la phase vapeur est négligeable et il est alors possible de simplifier l'équation .

2. Corrélation de MACLEOD-SUGDEN modifiée: (31)

$$(TS)^{1/4} = \rho_{ml} \sum (x_i TS_i^{1/4}) / d_{li} \quad (145)$$

où :

TS : tension superficielle du mélange en dyne/cm;

TS_i : tension superficielle du constituant i ;

ρ_{ml} : densité du mélange liquide ;

ρ_{li} : densité du constituant i liquide .

3. Equation de WEINAUG et KATZ : (73)

Pour les mélanges définis et à haute pression , la tension superficielle peut se calculer par l'expression suivante donnée par WEINAUG et KATZ :

$$TS_m = \left\{ \sum [P_i] \left(\left(\frac{d_l}{M_l} \right) x_i - \left(\frac{d_v}{M_v} \right) y_i \right) \right\}^4 \quad (146)$$

TS_m : tension superficielle du mélange ;

$[P_i]$: parachor du constituant i ;

M_l : masse molaire du mélange liquide ;

M_v : masse molaire du mélange vapeur ;

ρ_l : masse volumique du mélange liquide ;

ρ_v : masse volumique du mélange vapeur ;

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide ;

y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur .

4. Corrélation de MORGAN et GRIGGS : (74)

MORGAN et GRIGGS ont suggéré une relation donnant la tension superficielle d'un mélange.

$$TS_m = \sum x_i TS_i \quad (147)$$

TS_i : tension superficielle du constituant i (dyne/cm);

TS_m : tension superficielle du mélange (dyne/cm);

x_i : fraction molaire du constituant i.

IV-3.3 Fractions pétrolières :

Il existe plusieurs corrélations qui peuvent être appliquées aux mélanges complexes qui sont les fractions pétrolières.

1. Corrélation de PEDERSEN , LUND, FREDENSLUN: (75)

Ces auteurs en se basant sur la corrélation du PELOFSKY , proposent une corrélation qui donne la tension superficielle d'un mélange pétrolier.

$$\ln TS = \ln A + B/\mu \quad (148)$$

$$A = \sum W_i (C_1 P_i + C_2 N_i + C_3 A_i) \quad (149)$$

$$B = \sum W_i (C_4 P_i W_i^{C_7} + C_5 N_i M^{C_8} + C_6 A_i M^{C_9}) \quad (150)$$

Les constantes A et B sont des fonctions en aromaticité et masse molaire.

M : masse molaire du mélange pétrolier;

W_i : masse du mélange pétrolier;

P_i, N_i, A_i sont les fractions molaires en paraffines , naphènes et aromatiques des constituants .

Les valeurs optimales de C_i en utilisant les données expérimentales sont les suivantes :

$$C_1 = 3.118 \text{ E-2}; C_2 = 2.805 \text{ E-2}; C_3 = 3.673 \text{ E-2}; C_4 = -3.282 \text{ E-5};$$

$$C_5 = -6.096 \text{ E-9}; C_6 = -6.098 \text{ E-7}; C_7 = 3.641 \text{ E-1}; C_8 = 2.191; C_9 = 1.229$$

TS : tension superficielle en dyne/cm;

μ : viscosité en Pa.s.

Cette équation donne une déviation moyenne comprise entre 2.2 à 13.0%.

2. Equation de SANBORN et EVANS : (73)

Pour les fractions pétrolières ces deux auteurs donnent l'équation suivante :

$$TS = (673.7/K) (1-(T/T_c))^{1.232} \quad (151)$$

$$K = (T_{eb} \text{ en } ^\circ R)^{1/3}/S \quad (152)$$

K : facteur de caractérisation de WATSON (Kuop);

T_c : température critique absolue ;

T_{eb} : température d'ébullition absolue ;

TS : tension superficielle en dyne/cm ;

S : specific gravity 60/60 °F .

Cette corrélation peut être appliquée aussi pour des corps purs .

3. Utilisation des méthodes d'additivité :

Connaissant la composition du mélange complexe ou de la fraction pétrolière, il est possible de déduire la propriété moyenne en considérant l'additivité de la propriété :

$$TS_{m\grave{a}} = \sum TS_i x_i \quad (153)$$

x_i et TS_i : composition molaire et tension superficielle du constituant i .

TS_i peuvent être calculées à partir des corrélations proposées par KITOUS, BOUAMRA et ZIDELKHEIR - CHITOUR.

IV-4 Résultats donnés par l'expérience et par les corrélations :

Le tableau 15 donne les valeurs de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience (tensiomètre) et par calcul (corrélations).

TABLEAU 15 : Valeurs de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 par l'expérience et par calcul.

F. P	T _{nav} (°C)	Sp.Gr	TS _{exp}	TS ₁	TS ₂	TS ₃	TS ₄	TS ₅	TS ₆	TS ₇	TS ₈	TS ₉	TS ₁₀	e ₃ (%)	e ₁₀ (%)
01	36.4	0.6250	-	8.5	10.1	14.6	13.4	-	14.2	-	-	-	15.3	-	-
02	45.0	0.6360	-	9.8	10.7	15.3	13.9	-	14.9	-	-	-	16.1	-	-
03	55.0	0.650	-	11.4	11.5	16.2	14.8	-	15.8	-	-	-	17.1	-	-
04	62.0	0.6780	-	12.1	13.4	18.9	17.1	25.5	18.4	-	-	-	18.4	-	-
05	66.0	0.6980	-	12.5	15.0	21.0	19.0	24.6	20.4	-	-	-	19.5	-	-
06	70.0	0.6990	-	13.3	15.0	21.0	18.9	23.5	20.3	-	-	-	19.6	-	-
07	74.0	0.7380	-	13.1	18.5	25.7	23.3	21.9	25.1	-	-	-	20.5	-	-
08	78.0	0.7220	-	14.4	16.8	23.3	21.1	20.5	22.8	-	-	-	20.9	-	-
09	82.0	0.7172	-	15.5	16.3	22.5	20.3	32.2	21.9	-	19.6	20.7	21.0	-	-
10	86.0	0.7166	24.3	16.5	16.1	22.2	20.0	29.8	21.6	-	19.5	20.8	21.2	8.7	12.9
11	90.0	0.7162	24.8	17.6	16.0	21.9	19.8	27.6	21.4	-	19.7	20.7	21.3	11.6	14.1
12	94.0	0.7188	25.1	18.6	16.1	22.0	19.9	25.7	21.5	-	20.0	20.9	21.5	12.3	14.3
13	98.0	0.7232	24.2	19.5	16.4	22.3	20.2	24.1	21.8	-	20.3	20.9	21.8	7.7	9.8
14	102.0	0.7279	23.6	20.5	16.8	22.7	20.5	24.4	22.2	-	20.5	21.1	22.1	3.7	6.1
15	106.0	0.7284	24.6	21.6	16.7	22.5	20.4	22.7	22.0	-	20.8	21.1	22.3	8.3	9.4
16	110.0	0.7286	25.6	22.9	16.6	22.4	20.2	21.1	21.8	-	21.0	21.1	22.4	12.6	12.4
17	114.0	0.7289	26.6	24.1	16.6	22.2	20.1	30.3	21.7	-	21.2	22.5	22.6	16.6	14.9
18	118.0	0.7297	26.3*	25.4	16.5	22.1	20.0	28.1	21.6	-	21.4	22.5	22.7	16.0	13.8
19	122.0	0.7322	26.0	26.6	16.7	22.2	20.1	26.4	21.7	-	21.7	22.6	22.9	14.7	12.0
20	126	0.7369	24.4	27.8	17.0	22.5	20.4	24.8	22.0	-	21.9	22.8	23.2	7.4	4.8
21	130.0	0.7426	26.7	28.9	17.5	23.0	20.9	23.4	22.5	-	22.2	23.3	23.5	13.8	11.9
22	134.0	0.7468	27.2	30.2	17.8	23.4	21.2	24.1	22.8	-	22.5	23.0	23.8	14.1	12.4
23	138.0	0.7493	26.2	31.5	17.9	23.5	21.3	22.6	22.9	-	22.8	23.1	24.0	10.3	8.2
24	142.0	0.7502	26.6*	33.0	17.9	23.4	21.2	21.1	22.8	-	22.9	23.1	24.1	12.3	9.4
25	146.0	0.7532	27.1	34.4	18.1	23.5	21.4	28.9	23.0	-	23.2	23.4	24.4	13.2	10.1
26	150.0	0.7558	28.2	35.8	18.2	23.7	21.6	27.1	23.1	-	23.3	24.5	24.6	16.1	12.9
27	154.0	0.7592	28.1	37.3	18.5	23.9	21.8	25.6	23.3	-	23.5	24.6	24.8	15.1	11.9

28	158.0	0.7618	25.3	38.8	18.6	24.0	21.9	24.1	23.5	-	23.7	24.7	25.0	5.3	1.3
29	162.0	0.7650	26.8	40.3	18.8	24.2	22.1	22.7	23.7	-	23.8	24.7	25.2	9.8	6.0
30	166.0	0.7667	27.1	41.9	18.9	24.2	22.2	23.3	23.7	-	24.0	27.8	25.4	10.7	6.4
31	170.0	0.7700	27.8	43.4	19.1	24.4	22.4	22.1	23.9	-	24.1	25.9	25.6	12.0	7.9
32	174.0	0.7700	26.4	45.3	19.0	24.2	22.3	20.6	23.7	-	24.2	25.8	26.7	8.4	2.9
33	178.0	0.7709	25.6	47.1	19.0	24.1	22.3	28.9	23.6	-	24.4	25.9	25.8	5.8	0.5
34	182.0	0.7730	27.2	48.8	19.1	24.2	22.4	27.2	23.7	-	24.6	26.0	25.9	10.9	4.6
35	186.0	0.7753	28.1	50.6	19.3	24.3	22.5	25.7	23.8	-	24.9	26.0	26.1	13.6	7.2
36	190.0	0.7773	23.7	52.4	19.4	24.3	22.6	24.2	23.9	-	25.2	26.1	26.2	2.7	10.6
37	194.0	0.7795	26.0	54.2	19.5	24.4	22.7	22.8	23.9	-	25.7	26.9	26.4	6.2	1.4
38	198.0	0.7818	27.3	56.0	19.6	24.5	22.8	21.6	24.0	28.4	26.4	27.1	26.6	10.3	2.9
39	202.0	0.7838	25.3	57.9	19.8	24.6	23.0	27.3	24.1	28.5	-	27.1	26.7	3.0	5.4
40	206.0	0.7853	26.6	59.8	19.8	24.6	23.0	25.7	24.1	28.5	-	27.1	26.8	7.7	0.8
41	210.0	0.7866	28.1	61.8	19.8	24.6	23.0	24.2	24.1	28.6	-	27.2	26.9	12.6	4.1
42	216.0	0.7959	28.0	64.1	20.7	25.4	24.0	24.7	24.9	28.6	-	28.3	27.4	9.1	2.0
43	225.0	0.7970	30.2	68.9	20.6	25.2	23.8	27.9	24.7	28.7	-	28.3	27.6	16.8	8.6
44	235.0	0.8010	25.4	74.1	20.7	25.2	24.0	24.2	24.7	28.8	-	29.1	27.9	1.0	9.7
45	245.0	0.8064	25.6	79.2	21.1	25.4	24.4	22.7	24.9	28.8	-	29.2	28.3	0.2	11.0
46	255.0	0.8104	30.4	84.6	21.3	25.5	24.7	25.11	25.0	28.9	-	29.8	28.5	16.2	6.2
47	265.0	0.8149	27.1	90.0	21.5	25.6	25.0	27.3	25.1	28.9	-	29.8	28.8	5.7	6.3
48	275.0	0.8210	27.4	95.2	22.0	25.9	25.5	31.7	25.5	28.9	-	30.6	29.2	5.3	6.6
49	285.0	0.8222	28.4	101.2	21.9	25.7	25.5	35.4	25.2	29.1	-	31.0	29.3	9.6	3.4
50	295.0	0.8256	30.2	106.9	22.0	25.7	25.7	30.9	25.2	29.1	-	31.1	29.6	15.0	2.2
51	305.0	0.8347	30.0	111.5	22.8	26.4	26.6	33.2	25.9	30.0	-	31.8	30.0	12.0	0.0
52	315.0	0.8332	33.7	118.1	22.4	25.8	26.3	30.0	25.3	29.2	-	32.0	30.0	23.4	10.8
53	325.0	0.8366	31.7	123.7	22.6	25.8	26.5	31.3	25.4	29.3	-	32.4	30.2	18.4	4.6
54	335.0	0.8407	31.9	129.2	22.8	26.0	26.9	29.0	25.4	29.3	-	32.5	30.5	18.8	4.6
55	345.0	0.8437	31.4	134.7	23.0	25.9	27.2	30.0	25.5	29.4	-	32.8	30.7	17.3	2.3
56	355.0	0.8470	32.7	140.1	23.3	26.0	27.5	32.3	25.5	29.4	-	33.2	30.9	20.5	5.6
57	365.0	0.8539	32.4	144.5	23.7	26.5	28.3	35.1	26.1	29.2	-	33.7	31.2	18.4	3.7
58	375.0	0.8512	26.1	151.1	23.2	25.8	27.8	36.2	25.3	29.6	-	33.7	31.1	1.2	19.2

TS_i ($i = 1,2,3,4,5$) : corrélation de MACLEOD.

$i = 1$: parachor déterminé par la corrélation de NOKAY;

$i = 2$: parachor déterminé par la corrélation de BAKER;

$i = 3$: parachor déterminé par la corrélation de FANCHI;

$i = 4$: parachor déterminé par la corrélation de AHMED;

$i = 5$: parachor déterminé par l'additivité des contributions de groupe, la composition est déterminée par la corrélation de RIAZI et DAUBERT.

TS_6 : corrélation de MEISSNER et MICHAELS en utilisant comme équation donnant le parachor celle utilisée pour déterminer TS_1 .

TS₇ : corrélation BOUAMRA-CHITOUR (composition déterminée par la méthode ndPA).
TS₈ : corrélation KITOUS-CHITOUR (composition déterminée par la méthode ndPA).
TS₉ : corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR (composition déterminée par la méthode ndPA).
TS₁₀ : corrélation de SANBORN et EVANS.

TS_{exp}: valeur expérimentale.

$$e_3 = 100 \ |TS_3 - TS_{exp}| / TS_{exp}$$

$$e_{10} = 100 \ |TS_{10} - TS_{exp}| / TS_{exp}$$

Les tensions superficielles sont exprimées en dyne/cm.

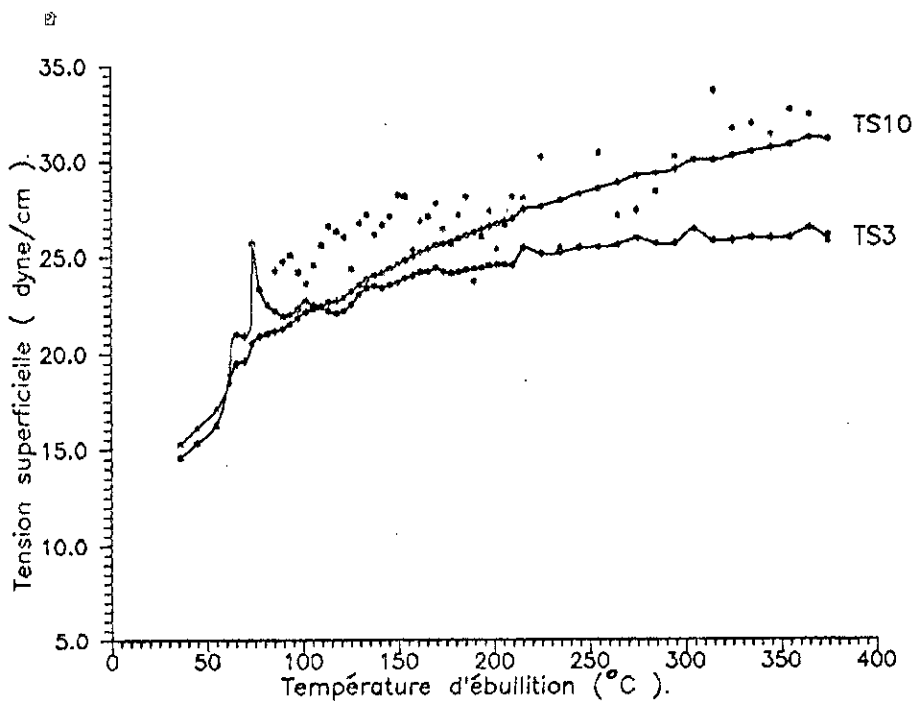
(*) : Valeurs extrapolées.

Commentaire :

Les valeurs de la tension superficielle à 20 °C sont comparées à celles calculées en utilisant différentes corrélations proposées par certains auteurs. Parmi ces corrélations, celles qui donnent des résultats les plus proches à celles déterminées par l'expérience sont retenues pour un calcul d'erreurs relatives. Les écarts obtenus ont permis de dire que la corrélation de MAC-LEOD (parachor déterminé par FANCHI), peut être appliquée pour les fractions pétrolières dont le point d'ébullition moyen est inférieur à 110 °C, et la corrélation de SANBORN-EVANS peut être utilisée pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition moyen supérieur à 110 °C.

La fraction pétrolière 58 possède une valeur faible de la tension superficielle à 20 °C relativement aux autres fractions, ceci peut être dû au dépôt de paraffines que possède cette fraction.

La figure 26 donne la variation de la tension superficielle avec la température d'ébullition et la spécifique gravity des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS162. Ces variations sont des nuages de points concentrés dans un petit espace.



TS3: Corrélation de Mac-Leod.
 TS10: Corrélation de Sanborn-Evan.

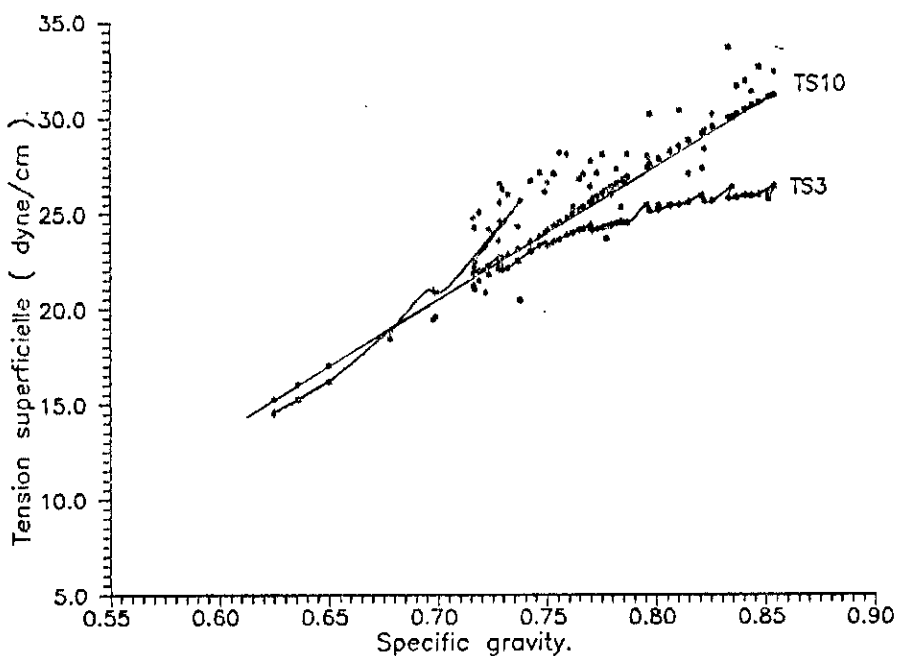


Figure 26 : Variation de la tension superficielle des fractions pétrolières.

V) Le volume molaire :

V-1 Définition :

Le volume molaire d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression, soit : [47]

$$V_M = M/\rho \quad (154)$$

M : masse molaire en g/mole;

V_M : volume molaire en cm^3/mole ;

ρ : masse volumique en g/cm^3 .

V-2 Corrélations :

La détermination expérimentale du volume molaire est un peu délicate, elle se fait par la mesure de la densité, nous avons de même eu recours aux corrélations proposées par certains auteurs et qui donnent des résultats en bon accord avec ceux donnés par l'expérience .

V-2.1 Corps purs :

Le graphique de la figure 27 montre la variation du volume molaire des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles . [8]

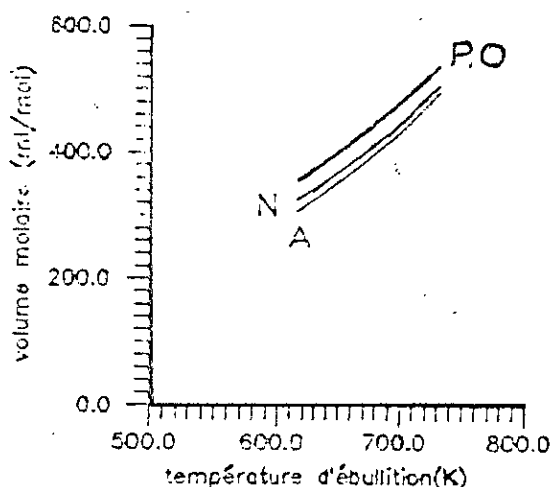


Figure 27 : Variation du volume molaire en fonction de la température d'ébullition.

1. Corrélation de SCHROEDER : (35)

SCHROEDER a suggéré une méthode additive simple pour l'évaluation du volume molaire à la température normale d'ébullition, celle ci consiste à compter le nombre d'atomes de carbone, d'ajouter un (01) pour chaque double liaison et de multiplier la somme par sept (07). Le résultat donnera le volume en centimètres cubes par gramme mole . Cette règle est très pratique et les écarts ne sont que de 3 à 4% .

2. Corrélation de KURTZ et ALBERT : (61)

KURTZ et ALBERT ont proposé une corrélation permettant de calculer le volume molaire des hydrocarbures liquides .

* à 20°C et 1 atm :

$$V_M = 16.28 N_1 + 13.15 N_2 + 9.7 N_3 + 6.2 N_4 + 31.2 \quad (155)$$

* à 253°C et 1 atm :

$$V_M = 13.15 N_1 + 11.13 N_2 + 8.9 N_3 - 4.0 N_4 \quad (156)$$

N_1 : nombre d'atomes de carbone dans la structure;

N_2 : nombre d'atomes de carbone dans le cycle;

N_3 : nombre d'atomes de carbone liés au cycle;

N_4 : nombre de double liaison;

V_M : volume molaire en $\text{cm}^3/\text{g mole}$.

3. Corrélation de TYN et CALUS : (61)

TYN et CLUS donnent une relation qui relie le volume critique V_c au volume molaire

V_M .

$$V_M = 0.285 V_c^{1.048} \quad (157)$$

V_c et V_M sont donnés en $\text{cm}^3/\text{g mole}$.

La relation de TYN et CALUS est recommandée pour estimer le volume molaire au point d'ébullition.

V-2.2 Mélanges de corps purs :

Le volume molaire est une propriété additive, donc il est possible d'appliquer la règle d'additivité. [62]

$$V_M = \sum x_j \cdot (V_M)_j \quad (158)$$

x_j : fraction molaire du constituant j ;

$(V_M)_j$: volume molaire du constituant j ;

V_M : volume molaire du mélange.

V-2.3 Fractions pétrolières :

1. Il est possible de déduire le volume molaire approximatif d'une fraction pétrolière en se basant sur la loi des états correspondants. [47].

2. La loi d'additivité :

La connaissance de la composition globale de la fraction pétrolière, c'est à dire la composition en paraffines, naphthènes et aromatiques est suffisante pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières en appliquant la règle des mélanges.

$$V_M = V_{MP} X_P + V_{MN} X_N + V_{MA} X_A \quad (159)$$

où :

V_M : volume molaire de la fraction pétrolière;

V_{MP}, V_{MN}, V_{MA} : volume molaire de la fraction pétrolière supposée respectivement une paraffine, un naphthène et un aromatique, ces volumes molaires peuvent être déterminés par les corrélations de KITOUS, BOUAMRA-CHITOUR;

X_P, X_N, X_A : fraction molaire de la paraffine, naphthène et l'aromatique respectivement.

2.1. Corrélation de KITOUS-CHITOUR : (26)

Sur la base de la compilation des données des corps purs pour les différentes familles, KITOUS et CHITOUR ont élaboré des corrélations faisant intervenir la masse molaire et la température d'ébullition pour calculer le volume molaire des hydrocarbures légères .

Paraffines : (35 < Teb < 175 °C)

$$V_M = 0.568933 \cdot M + 0.282978 \cdot Teb + 64.64088 \quad (160)$$

Naphténes : (50 < Teb < 185 °C)

$$V_M = 0.581847 \cdot M + 0.30976 \cdot Teb + 38.6534 \quad (161)$$

Aromatiques : (80 < Teb < 185 °C)

$$V_M = 0.5933 \cdot M + 0.3435 \cdot Teb + 14.1605 \quad (162)$$

Isoparaffines : (28 < Teb < 145 °C)

$$V_M = 0.5457 \cdot M + 0.2468 \cdot Teb + 75.5686 \quad (163)$$

M : masse molaire en g/mole;

Teb : température d'ébullition en °C;

V_M : volume molaire en cm³/mole .

2.2. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR : (8)

De même BOUAMRA-CHITOUR, en utilisant les données des corps purs ayant pour température d'ébullition élevée, ont élaboré des corrélations faisant intervenir la température d'ébullition et la densité pour calculer le volume molaire des hydrocarbures à température d'ébullition supérieure à 200 °C.

Paraffines :

$$V_M = -604.8213 + 1.555488 \cdot Teb + 7.854488 \cdot d \cdot 10^{-3} \quad (164)$$

$$V_M = 17.59 \cdot 10^{-7} \cdot Teb^3 - 6.24 \cdot 10^{-4} \cdot Teb^2 + 15.28 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 17.48 \cdot 10 \quad (165)$$

Naphténes :

$$V_M = -11265.78 + 0.3478808 \cdot Teb + 13788.18 \cdot d \quad (166)$$

$$V_M = 38.04 \cdot 10^{-7} \cdot Teb^3 - 4.25 \cdot 10^{-3} \cdot Teb^2 + 21.05 \cdot 10^{-1} \cdot Teb - 24.59 \cdot 10 \quad (167)$$

Oléfines :

$$V_M = 11821.52 + 4.807985 \cdot Teb - 18140.35 \cdot d \quad (168)$$

$$V_M = 21.34 \cdot 10^{-7} \cdot Teb^3 - 1.21 \cdot 10^{-3} \cdot Teb^2 + 30.49 \cdot 10^{-2} \cdot Teb + 12.86 \cdot 10 \quad (169)$$

Aromatiques :

$$V_M = 551.5279 + 1.636169 \cdot Teb - 1475.027 \cdot d \quad (170)$$

$$V_M = -8.802894 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^3 + 2.116397 \cdot 10^{-2} \cdot Teb^2 - 14.89931 \cdot Teb + 3513.571 \quad (171)$$

d : densité;

Teb : température d'ébullition en degrés K .

V-3 Résultats donnés par le calcul :

Le tableau 16 donne les valeurs du volume molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par calcul (relations) .

TABLEAU 16 : Valeurs des volumes molaires obtenues par calcul, des fractions pétrolières issues du brut HRS 162 .

F.P	T _{nav} (°c)	Sp. Gr	V _{M1}	V _{M2}	V _{M3}	V _{M4}	V _{M5}	V _{M6}	°3	°4
1	36.4	0.625	136.3	108.14	-	-		119.26	-	-
2	45	0.636	136.9	110.62	-	-		123.52	-	-
3	55	0.650	137.4	113.55	-	-		128.58	-	-
4	62	0.678	134.0	115.48	-	-		124.72	-	-
5	66	0.698	131.6	116.58	-	-		122.57	-	-
6	70	0.699	132.8	117.84	-	-		123.85	-	-
7	74	0.738	126.9	118.77	-	-		119.94	-	-
8	78	0.722	131.1	120.23	-	-		124.01	-	-
9	82	0.7172	133.4	121.60	73.81	139.77		130.45	43.42	7.14
10	86	0.7166	134.8	122.95	89.23	141.73		134.77	33.79	5.16
11	90	0.7162	136.3	124.31	100.67	143.63		136.26	26.12	5.41
12	94	0.7188	137.2	125.66	100.46	145.16		138.56	27.50	4.76
13	98	0.7232	137.8	127.0	100.00	146.30		139.96	28.55	4.53
14	102	0.7279	138.3	128.36	99.49	147.61		142.34	30.10	3.70
15	106	0.7284	139.6	129.77	99.57	149.33		146.39	31.98	2.01
16	110	0.7286	141.0	131.20	99.70	151.08		149.11	33.14	1.32
17	114	0.7289	142.4	132.64	101.53	152.86		151.81	33.12	0.69
18	118	0.7297	143.7	134.10	101.96	154.60		154.40	33.96	0.13
19	122	0.7322	144.7	135.55	102.17	156.14		157.99	35.33	1.17
20	126	0.7369	145.2	137.00	102.03	157.48		159.71	36.12	1.40
21	130	0.7426	145.6	138.45	109.31	159.04		161.18	32.18	1.33
22	134	0.7468	146.3	139.93	112.20	159.98		162.96	31.15	1.83
23	138	0.7493	147.3	141.45	130.72	161.54		166.44	21.46	2.94
24	142	0.7502	148.6	143.00	136.63	163.38		168.92	19.12	3.28
25	146	0.7532	149.6	144.55	142.10	164.87		170.92	16.86	3.54
26	150	0.7558	150.6	146.12	142.21	166.55		172.99	17.79	3.72
27	154	0.7592	151.4	147.69	142.07	168.01		177.51	19.97	5.35
28	158	0.7618	152.4	149.29	144.66	169.63		179.47	19.40	5.48
29	162	0.7650	153.3	150.90	145.81	171.16		181.34	19.59	5.61

Suite tableau 16 :

30	166	0.7667	154.6	152.55	145.86	172.88	-	183.56	20.54	5.82
31	170	0.7700	155.5	154.20	146.01	174.43	-	185.38	21.24	5.91
32	174	0.7700	157.1	155.90	147.61	176.38	-	187.99	21.48	6.18
33	178	0.7709	158.5	157.61	149.04	178.25	-	190.38	21.71	6.37
34	182	0.7730	159.7	159.32	149.49	180.06	-	192.46	22.33	6.44
35	186	0.7753	160.9	161.06	149.80	181.76	-	194.48	22.97	6.54
36	190	0.7773	162.1	162.81	155.11	183.56	-	199.15	22.11	7.83
37	194	0.7795	163.3	164.58	156.08	185.35	-	201.16	22.41	7.86
38	198	0.7817	164.5	166.37	158.07	187.11	-	203.16	22.19	7.90
39	202	0.7838	165.8	168.18	158.96	188.88	-	205.18	22.53	7.94
40	206	0.7853	167.2	170.02	158.79	190.68	-	213.75	25.71	10.79
41	210	0.7866	168.6	171.88	168.39	192.60	-	214.67	21.56	10.28
42	216	0.7959	169.2	174.62	175.64	194.79	-	217.20	19.13	10.32
43	225	0.7970	172.9	178.97	188.84	199.28	-	226.99	16.81	12.21
44	235	0.8010	176.5	183.90	194.27	204.11	-	233.32	16.74	12.52
45	245	0.8064	179.8	188.94	194.77	208.82	-	241.71	19.42	13.61
46	255	0.8104	183.6	194.15	206.00	213.70	180.37	247.95	16.92	13.81
47	265	0.8149	187.3	199.48	222.45	218.51	207.16	257.67	13.67	15.20
48	275	0.8210	190.7	204.95	232.24	223.59	234.03	266.76	12.94	16.18
49	285	0.8222	195.4	210.63	242.60	228.88	251.19	278.59	12.92	17.84
50	295	0.8256	199.6	216.44	283.58	234.21	273.48	289.61	2.08	19.13
51	305	0.8347	202.6	222.33	291.33	291.88	239.09	296.06	1.60	1.41
52	315	0.8332	208.2	228.54	303.82	244.84	320.97	311.07	2.33	21.29
53	325	0.8366	212.7	234.84	309.29	250.35	344.21	321.81	3.89	22.21
54	335	0.8407	217.3	241.31	328.88	255.91	368.69	332.34	1.04	23.00
55	345	0.8437	222.0	247.97	346.74	261.51	390.46	342.90	1.12	23.74
56	355	0.8470	226.9	254.82	350.64	267.22	412.57	355.79	1.45	24.89
57	365	0.8539	230.7	261.79	372.18	272.78	453.11	364.49	2.11	25.16
58	375	0.8512	237.6	269.12	387.17	279.14	451.65	379.94	1.9	26.53

V_{M1} : volume déterminé par définition en calculant M par une corrélation (ASPEN)

V_{M3} : volume déterminé par définition en utilisant la masse molaire et la densité expérimentale

V_{M2} : corrélation de TYN et CALUS .

V_{M4} : corrélation de KITOUS .

V_{M5} : corrélation de BOUAMRA .

V_{M6} : volume molaire déterminé par la définition en déterminant M à partir du diagramme de KUOP.

Les valeurs de V_{Mi} sont exprimées en $\text{cm}^3/\text{g mole}$.

Commentaire :

Le volume molaire des fractions pétrolières a été calculé en utilisant différentes méthodes . Les écarts relatifs ont été calculé par rapport aux résultats obtenus par la définition appliquée sur la masse molaire lue sur le diagramme Kuop et seulement pour les méthodes donnant les plus proches résultats . Alors nous recommandons pour le calcul du volume molaire des fractions pétrolières d'utiliser la corrélation de KITOUS-CHITOUR pour des fractions pétrolières ayant un point d'ébullition moyen inférieur ou égal à 255°C , et la définition en utilisant les données expérimentales (masse molaire déterminée par cryométrie ; densité) pour les fractions pétrolières dont le point d'ébullition moyen est supérieur à 255°C . Ceci est illustré par la figure 28.

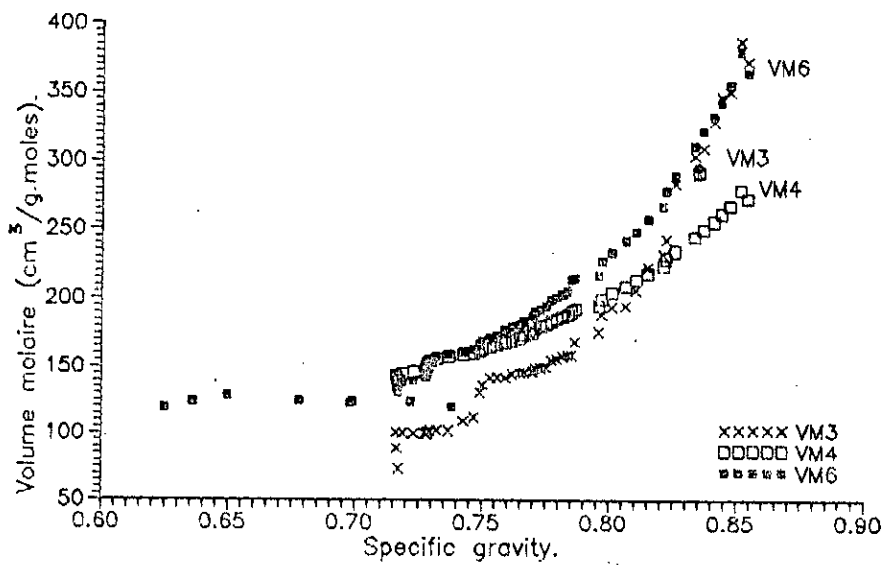
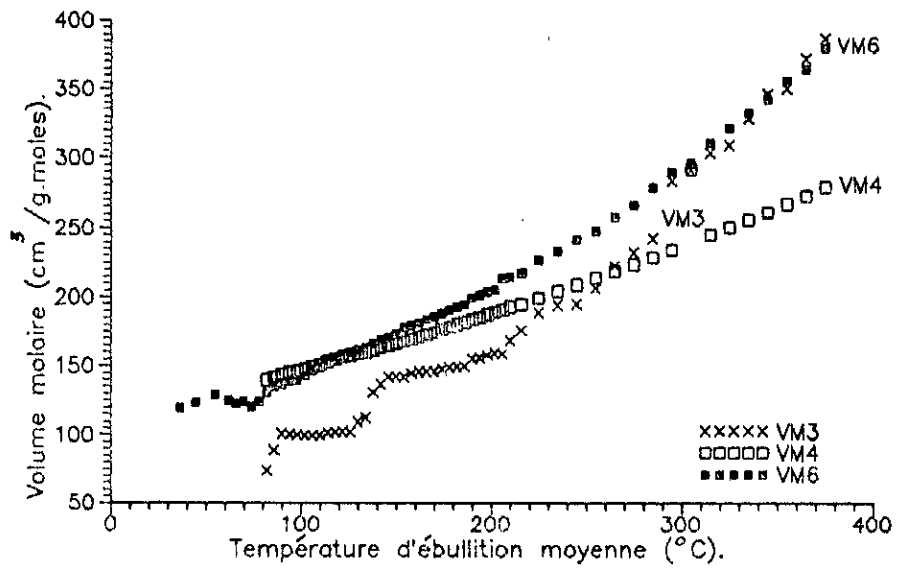


Figure 28 : Variation du volume molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

VI) La viscosité :

VI-1 Définition :

La viscosité joue un rôle important dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulements de fluides ou de transfert de quantité de mouvement[27].

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent l'une contre l'autre[6].

On distingue trois types de viscosité :

1) La viscosité absolue ou viscosité dynamique: (6), (28)

Deux couches contiguës de fluide en mouvement parallèles exercent l'une sur l'autre, par frottement intérieur, une force tangentielle. La viscosité dynamique est la force nécessaire par unité de surface, pour maintenir entre deux plans parallèles séparés par unité de distance, un gradient de vitesse égal à un. D'après l'équation de Newton, nous avons :

$$\eta = \frac{dF}{dS} \cdot \frac{dZ}{dV} \quad (172)$$

η : viscosité dynamique en poise ou centipoise (CP) dans le système CGS et en poiseuille dans le système SI (PI) ;

dF : Force tangentielle extérieure ;

dS : aire des couches de fluide ;

dZ : élément de longueur ;

dV : variation de vitesse .

L'eau pure a une viscosité dynamique de 1 CP à 20°C .

2) viscosité relative : (29)

C'est le rapport de la viscosité du produit à celle de l'eau à 20°C.

3) Viscosité cinématique : (6)

C'est le rapport de la viscosité absolue η en centipoise à la masse volumique mesurée à la même température. L'unité utilisée est le stokes ou centistokes.

$$\vartheta = \frac{\eta}{\rho} \quad (173)$$

La viscosité est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations[6].

La viscosité est très sensible aux variations de température, nous devons toujours indiquer la température de l'essai[1].

VI-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

La mesure de la viscosité d'un liquide est un essai normalisé, qui fait l'objet de la norme française NFT60-100, et Américaine ASTM-D445-65. Cette mesure se fait par l'intermédiaire d'un viscosimètre, on mesure le temps d'écoulement d'une quantité de produits soit à travers un tube calibré, soit à travers un orifice calibré.

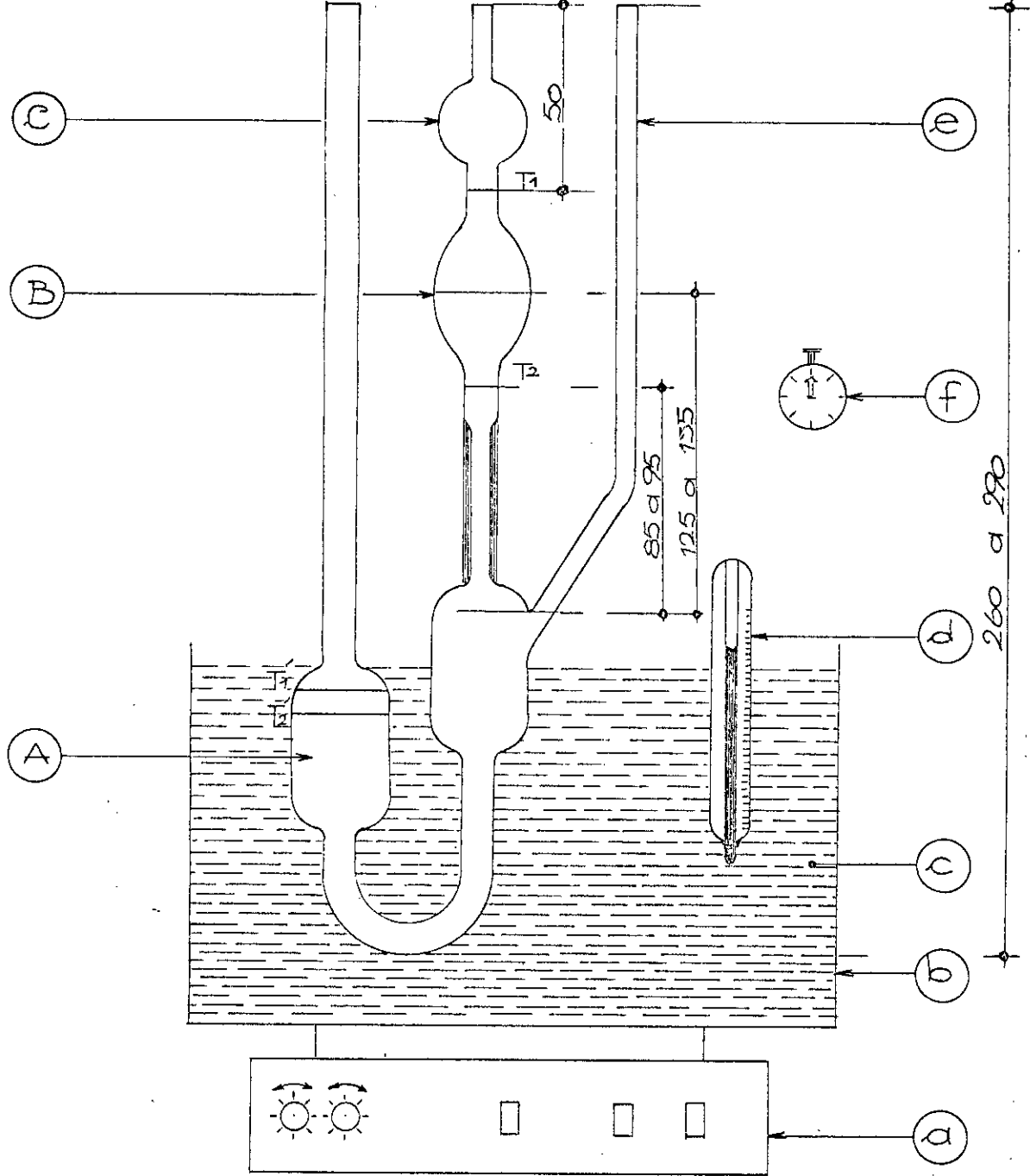
Compte tenu des caractéristiques du viscosimètre, on a une relation entre le temps d'écoulement et la valeur de la viscosité[30].

$$\vartheta = ct - \frac{B}{t} \quad (174)$$

ϑ : viscosité cinématique en mm^2/s (centistokes) ;

B, c : coefficient et constante de viscosimètre ;

t : temps d'écoulement observé en secondes .



a : plaque chauffante;

b : cuve;

c : eau de robinet.

d : thermomètre;

e : viscosimètre Ubbelhode;

f : chronomètre.

Figure 29 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la mesure de la viscosité.

Il existe plusieurs types de viscosimètres, nous pouvons citer[27].

- viscosimètre d'OSTWALD ;
- viscosimètre UBBELHODE ;
- viscosimètre CANNON-FENSKE .

La figure 29 décrit le montage expérimental utilisé pour mesurer la viscosité des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Les caractéristiques du viscosimètre utilisé sont les suivantes:

- Le volume du réservoir B est de 5 ml;
- La constante du viscosimètre c est de 0.5.

Le mode d'utilisation :

Nous avons à peu près 15 ml de produit dans le réservoir A de telle sorte que le niveau du produit soit entre T'1 et T'2. Ensuite, nous essayons de boucher l'entrée 3 avec un doigt, et nous pipetons à la bouche le produit par l'entrée 2 jusqu'à ce que la partie comprise entre T1 et T2 soit remplie. Après, nous déplaçons très rapidement le doigt de l'entrée 3 vers l'entrée 2, ensuite nous débouchons l'entrée 2 au fur et à mesure nous déclenchons le chronomètre, et nous mesurons le temps t que met le produit pour parcourir la distance [T1T2]. Enfin la viscosité ν sera donné par la relation :

$$\vartheta = ct - \frac{B}{t} \quad (175)$$

Généralement le terme B/t est négligeable devant le terme ct , alors la relation précédente devient :

$$\vartheta = ct \quad (\text{mm}^2/\text{s} \text{ ou } \text{cst}). \quad (176)$$

Dans un premier temps , nous avons vérifié la valeur de la constante de viscosimètre ($c=0.5$) , et ce en déterminant le temps t que met l'eau distillé à 20°C.

$$\nu_{\text{eau à } 20^\circ\text{C}} = 1.0038 \text{ cst.}$$

Le temps trouvé à 20.04°C est 2 s.

Donc:

$$c = \frac{\vartheta}{t} = \frac{1.0038}{2} = 0.5019 \approx 0.5$$

La mesure de la viscosité doit être faite à température constante , c'est la raison pour laquelle , nous avons utilisé un bain thermostaté en utilisant une cuve pleine d'eau du robinet et une plaque chauffante et un thermomètre pour contrôler la température du bain.

Pour certains essais, la température subissait de légères variations , alors nous étions obligés de faire une petite correction sur le temps d'écoulement t.

La mesure de la viscosité a été faite à 3 températures: 20, 37.8 et 98.9°C.

En tenant compte des erreurs qui ont pu avoir lieu lors de la manipulation , nous avons estimé une erreur relative et une erreur absolue pour cette mesure.

TABLEAU 17 : Valeurs de $\left(\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}\right)_{\text{moy}}$ et $(\Delta\vartheta)_{\text{moy}}$ en fonction de la température .

température	T = 20°C	T= 37.8°C	T = 98.9°C
$\left(\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}\right)_{\text{moy}}$ (en%)	5	8	16
$(\Delta\vartheta)_{\text{moy}}$ (cst)	± 0.15	± 0.30	± 0.30

VI-3) Corrélations :

Pour éviter le recours à l'expérience, certains auteurs ont proposé des corrélations permettant de calculer la viscosité d'un corps pur, d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière à partir des propriétés facilement accessibles expérimentalement. Les résultats ainsi obtenus sont pratiquement égaux à ceux trouvés par l'expérience.

VI-3.1 Corps purs liquides :

La figure 30 donne la variation de la viscosité en fonction de la température d'ébullition pour les différentes familles d'hydrocarbures.

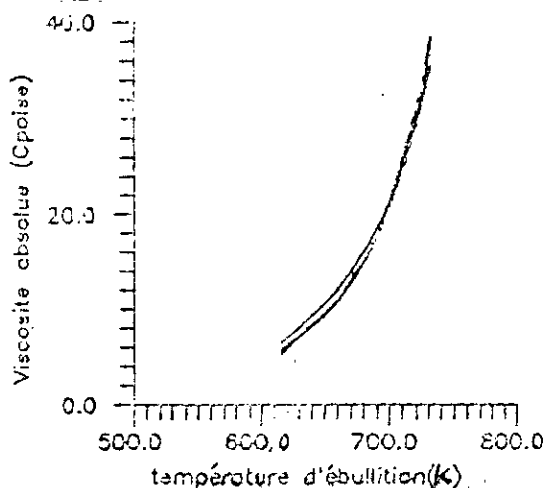


Figure 30 : Variation de la viscosité en fonction de la température d'ébullition .

1. Corrélation empirique de SONDERS: (31)

$$\log (\log (10 \eta)) = \frac{I \cdot \rho_L}{M} - 2.900 \quad (177)$$

I : facteur de contribution ;

M : masse molaire ;

ρ_L : masse volumique du liquide en g/cm^3 ;

η : viscosité dynamique en centipoise .

2. Corrélation d'ORRICK et ERBAR : (32)

$$\ln \left(\frac{\eta}{\rho_L + M} \right) = A + \frac{B}{T} \quad (178)$$

Cette corrélation est valable pour les liquides purs et à température modérée. L'équation a été testée sur 188 liquides organiques, l'erreur atteignait 15 %.

$$A = -(6.95 + 0.21 \eta) + GC$$

$$B = 275 + 99 \eta + GC$$

G_C : contribution de groupe ;

M : masse molaire ;

T : température en degrés K ;

ρ_L : masse volumique du liquide en g/cm^3 ;

η : viscosité dynamique en centipoise .

3. Corrélation de VELZEN : (33)

$$\text{Log } \eta = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (179)$$

T, T_0 : températures absolues ;

η : viscosité dynamique en centipoise .

Pour les hydrocarbures à chaînes linéaires contenant N atomes de carbone, nous avons :

$$\left. \begin{aligned} B &= 24.79 + 66.885N - 1.3173N^2 - 0.00377N^3 \\ T_0 &= 28.86 + 37.438N - 1.3547N^2 + 0.02076N^3 \end{aligned} \right\} N \leq 20$$

$$\left. \begin{aligned} B &= 530.59 + 13.740N \\ T_0 &= 238.59 + 8.164N \end{aligned} \right\} N > 20$$

4. Corrélation de THOMAS : (34)

THOMAS suggère l'expression suivante, pour le calcul de la viscosité au dessous de la température normale d'ébullition .

$$\log \left(8.569 \cdot \frac{\eta}{\sqrt{\rho_L}} \right) = \theta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (180)$$

T_r : température réduite ;

η : viscosité dynamique en centipoise ;

ρ_L : masse volumique du liquide en g/cm^3 ;

θ : constante de viscosité .

C'est un paramètre qui est constant et dépend de la structure du liquide et est obtenu en additionnant les contributions individuelles des atomes des molécules du liquide. Cette méthode n'est pas applicable pour les alcools, les acides, les hétérocycles, amines ou aldéhydes.

5. Corrélation de LETSON -STIEL : (35)

Pour évaluer la viscosité d'un liquide à haute température et pour une température réduite comprise entre 0.76 et 0.98 , nous avons la relation suivante :

$$\eta \cdot \varepsilon = (\eta \cdot \varepsilon)^0 + \omega (\eta \cdot \varepsilon)^1$$

$$(\eta \cdot \varepsilon)^0 = 0.015174 - 0.02135T_r + 0.007T_r^2 \quad (181)$$

$$(\eta \cdot \varepsilon)^1 = 0.042552 - 0.07674T_r + 0.0340T_r^2$$

T_r : température réduite ;

η : viscosité dynamique en centipoise ;

ω : Coefficient acentrique calculé par l'expression de Pitzer.

6. Corrélation de ABBOTT et KAUFMANN (1970) : (36)

Pour une température comprise entre la température d'ébullition et la température critique, ces deux auteurs proposent :

$$\text{Ln } \vartheta_r = A(\rho_r - 1) + B(\rho_r - 1)^{7/2} + \sum_{j=1}^5 c_j \left[\exp(\rho_r - 1)^{(j+1)/2} - 1 \right] \quad (182)$$

ρ_r : masse volumique réduite ;

ν_r : la viscosité réduite (cinématique) .

Les différentes constantes A,B et c_j dépendent de la famille considérée ;

Pour les aromatiques , nous avons :

$$A = 3.71104 \omega^2 ; B = 0.25121 - 0.65882 \omega ; C_1 = C_2 = 0 ;$$

$$C_3 = 1.27195 \times 10^{-2} ; C_4 = -2.411 \times 10^{-4} \omega ; C_5 = 2.33529 \times 10^{-7} \omega^2$$

ω : Coefficient acentrique.

7. Corrélation d'ANDRADE: (28)

$$\eta = A \exp(B/T) \quad (183)$$

A et B sont des constantes données dans les tables ;

η : viscosité dynamique en mPa.s ;

T : température en degrés K.

L'erreur donnée par cette corrélation par rapport à l'expérience est de 5%.

8. Equation d'ANDRADE modifiée: (37)

C'est une corrélation empirique proposée pour les n-alcane liquides :

$$\text{Ln } \eta = A \left(\frac{-1}{B} + \frac{1}{T+c} \right) \quad (184)$$

avec

$$A = 145.73 + 99.01N + 0.83N^2 - 0.125N^3$$

$$B = 30.48 + 34.01N - 1.230N^2 - 0.014N^3$$

$$C = -3.07 - 1.99N$$

η : viscosité dynamique en mPa.s ;

N : nombre d'atomes de carbone ;

T : température en degrés K.

L'écart moyen avec les résultats expérimentaux donné par cette corrélation est de 3%.

9. Corrélation de SASTRI et RAO: (38)

Pour les liquides organiques , SASTRI et RAO ont proposé une équation donnant la viscosité en fonction de la pression de vapeur :

$$\eta_T = \eta_B \cdot P^{-n} \quad (185)$$

où : η_B et η_T sont les viscosités à la température d'ébullition normale T_{eb} et à la température T en (mPa/s).

P est la pression de vapeur en atmosphère .

n : une valeur qui varie selon les groupements fonctionnels.

On donne :

$$\text{Ln } P = \left[4.5398 + 1.0309 \text{Ln } T_{eb} \right] \times \left[1 - \frac{(3 - 2T/T_{eb})^{0.19}}{T/T_{eb}} - 0.38(3.2 \times T/T_{eb})^{-0.81} \cdot \text{Ln}(T/T_{eb}) \right]$$

$$n = 0.2 + \sum \Delta n + \sum \Delta n_{(\text{corr})}$$

$$\eta_B = \sum \Delta \eta_B + \sum \Delta \eta_{B(\text{corr})}$$

$\Delta \eta_{B(\text{corr})}$ et $\Delta n_{(\text{corr})}$ sont des paramètres de correction pour des structures particulières.

Pour les valeurs de n , généralement nous utilisons :

$n = 0.375$ pour les hydrocarbures ;

$n = 0.35$ dans les autres cas .

$\sum \Delta \eta_B$ et $\sum \Delta n$ sont des contributions de groupes , données sur des tables pour différents groupements fonctionnels .

L'erreur varie de 4.7 à 14.7 %.

VI-3.2 Mélanges de corps purs liquides :

La viscosité est une propriété non additive, la base fluide a en effet une action prédominante qui donne au mélange une viscosité inférieure à celle obtenue pour une pondération en volume. Différentes méthodes ont été proposées pour estimer la viscosité d'un mélange de composition qualitative et quantitative connue .

1. Equation d'ARRHENIUS: (32)

$$F(\eta_m) = \sum_{i=1}^n X_i F(\eta_i) \quad (186)$$

$F(\eta_i)$: une fonction qui peut être η_i , $\ln \eta_i$ ou $1 / \eta_i$;

X_i : fraction molaire ou fraction volumique du constituant liquide i ;

η_i : viscosité du constituant liquide i ;

η_m : viscosité du mélange liquide .

2. Corrélation de KENDALL et MONROE : (40)

$$\eta_m = \left(\sum_{i=1}^n X_i \eta_i^{1/3} \right)^3 \quad (187)$$

L'erreur commise peut atteindre 8%

3. Corrélation de LOBE : (32)

$$\vartheta_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \vartheta_i \exp \left(\sum_{j=1}^n (\alpha_j \phi_j) / RT \right), \quad i \neq j \quad (188)$$

ϑ_m : viscosité cinématique du mélange (cSt) ;

ϕ_j : fraction volumique du composant j ;

α_j : paramètre caractéristique de la viscosité du composant j dans le mélange (cal / g.mole.K).

R : constante des gaz (4.987 cal/g.mole.K) ;

T : température en (K) ;

n : nombre de composants dans le mélange ;

X_i : fraction molaire du composant i .

4. Corrélation de LIMA: (41)

LIMA a modifié l'équation de SONDEERS pour être utilisée aux mélanges, l'équation est de la forme.

$$\left(\log \log 10 \eta_m \right) = \rho_m \left[\frac{X_1 I_1 + X_2 I_2}{X_1 M_1 + X_2 M_2} \right] - 2.9 \quad (189)$$

η_m : viscosité du mélange binaire en centipoise ;

ρ_m : masse volumique du mélange en g/cm³ ;

I_i : facteur de contribution du constituant i ;

M_i : masse molaire du constituant i ;

X_i : fraction molaire du constituant i .

6. Corrélation d'EYRING : (42)

$$\eta_m = \frac{h \cdot N}{v_m} \exp \left\{ \left(\left(\sum_j X_j \Delta F_j^* \right) - \Delta F_m^* / A \right) / RT \right\} \quad (190)$$

η_m : viscosité absolue du mélange ;

A : facteur empirique égal à 2.45 ;

h : constante de Planck ;

N : nombre d'Avogadro ;

R : constante des gaz ;

X_i : fraction molaire du constituant i ;

V_m : volume molaire du mélange ;

ΔF_j^* : énergie libre d'activation du constituant j ;

ΔF_m^* : énergie libre de mixation du mélange .

VI-3.3 Corrélations pour les fractions pétrolières :

1. Corrélation de Amin et Hussain : (43)

$$\vartheta = A \exp \left(\frac{B}{T} \right) \quad (191)$$

ϑ : viscosité cinématique (cst) ;

T : température absolue (K) ;

A et B deux constantes données par les relations suivantes :

$$B = \exp(5.471 + 0.00342 \cdot T_{eb})$$

$$A = -0.0339(\text{API})^{0.188} + 0.241 \left(\frac{T_{eb}}{B} \right)$$

API : la specific gravity convertie en °API (API gravity) ;

T_{eb} : température d'ébullition 50% (T_{mav}) (K).

L'erreur moyenne commise est de 7.2 %.

2. La représentation analytique des données de API : (36)

$$\log \vartheta_t = A(\text{Kuop}) + \frac{B(\text{Kuop})}{\text{API} + C(\text{Kuop})} \quad (192)$$

ϑ_t : viscosité cinématique (cst) à la température t (en °F) ;

°API : API gravity ;

Kuop : facteur de caractérisation de WATSON.

$$t = 100^\circ\text{F}$$

$$\log \vartheta_{100} = -1.2926 + 9.461 \times 10^{-3} \text{Kuop} + \frac{3.0522 \text{Kuop} + 9.9538 \times 10^{-2} \cdot (\text{Kuop})^2}{\text{API} + 113.74 - 10.216 \text{Kuop}} \quad (193)$$

$$t = 210^\circ\text{F}$$

$$\log \vartheta_{210} = -0.878 + \frac{3.0952\text{Kuop} - 58946}{\text{API} + 121.12 - 10.725 \cdot \text{Kuop}} \quad (194)$$

La deviation moyenne entre les valeurs expérimentales et les valeurs de viscosité sont de 13.0% pour $t=100^\circ\text{F}$ et 14.8% pour $t=210^\circ\text{F}$.

3. Corrélation de ABBOTT et Al : (36)

$$\log \vartheta_t = A(\text{Kuop}, A^\circ\text{PI}) + \frac{B(\text{Kuop}, A^\circ\text{PI})}{A^\circ\text{PI} + C(\text{Kuop})} \quad (195)$$

ϑ_t : viscosité cinématique (cSt) à la température t ;

$^\circ\text{API}$: API gravity ;

Kuop : facteur de caracterisation de WATSON.

$t = 100^\circ\text{F}$

$$\begin{aligned} \log \vartheta_{100} = & 4.39371 - 1.94733\text{Kuop} + 0.127690(\text{Kuop})^2 + 3.26250 \times 10^{-4} \cdot (A^\circ\text{PI})^2 \\ & - 1.18246 \times 10^{-2} \text{Kuop}(A^\circ\text{PI}) + 0.171617 \cdot (\text{Kuop})^2 + 10.9943A^\circ\text{PI} + 9.50663 \times 10^{-2} (A^\circ\text{PI})^2 \\ & - \frac{0.860218 \cdot \text{Kuop}(^\circ\text{API})}{^\circ\text{API} + 50.3642 - 4.78231\text{Kuop}} \end{aligned} \quad (196)$$

$t = 210^\circ\text{F}$

$$\begin{aligned} \log \vartheta_{210} = & -0.463634 - 0.166532 \cdot ^\circ\text{API} + 5.13447 \times 10^{-4} (A^\circ\text{PI})^2 \\ & - \frac{8.0325 \times 10^{-2} \cdot \text{Kuop} + 1.24899^\circ\text{API} + 0.19768(^\circ\text{API})^2}{^\circ\text{API} + 26.786 - 2.62296\text{Kuop}} \end{aligned} \quad (197)$$

Les deviations moyennes entre les valeurs expérimentales et les valeurs de viscosité calculées sont de 36.8% pour $t=100^\circ\text{F}$ et de 38.8% pour $t=210^\circ\text{F}$.

4. Corrélation de M.Al-Blehed et al : (44)

$$\eta = 8.06 \times 10^5 \cdot \frac{\exp(-0.174 \cdot ^\circ\text{API} + 77 \times 10^{-5} \cdot P)}{T^{1.49}} \quad (198)$$

P : pression du réservoir en psi ;

T : température du réservoir en $^\circ\text{F}$;

η : viscosité en centipoise .

L'erreur relative moyenne est de -13.58 %.

5. Loi d'additivité :

Si nous connaissons la composition en paraffines (XP), en naphthènes (XN) et en aromatiques (XA) d'une fraction pétrolière, dans un premier temps nous pouvons supposer que cette fraction est une paraffine, donc nous pouvons appliquer l'une des corrélations citées en 5,6,7, pour les paraffines, ensuite nous refons la même chose en supposant qu'il s'agit de naphthènes et puis un aromatique, et enfin nous appliquons la loi d'additivité en écrivant :

$$\eta = X_P \eta_P + X_N \eta_N + X_A \eta_A \quad (199)$$

η_P , η_N et η_A : respectivement viscosité de la paraffine, le naphthène et

l'aromatique, ces dernières peuvent être déterminées à partir des corrélations de KITOUS, BOUAMRA, ZIDELKHEIR-CHITOUR ;

η : viscosité de la fraction pétrolière.

Cette relation n'est pas précise parceque dans le cas de la viscosité, l'additivité n'est pas applicable en toute rigueur.

5.1 Corrélation de KITOUS-CHITOUR: (26)

KITOUS et CHITOUR ont proposé des corrélations donnant la viscosité d'hydrocarbures, pour des fractions pétrolières légères : la température d'ébullition est comprise entre 80 et 200°C.

Paraffines :

$$\eta = -1.55979583241 \times 10^{-11} \cdot T_{cb}^5 + 8.93590154761 \times 10^{-9} \cdot T_{cb}^4 - 1.82786307825 \times 10^{-6} \cdot T_{cb}^3 + 0.000186937455864 \times T_{cb}^2 + 0.00673270074048 \times T_{cb} + 0.295251739712. \quad (200)$$

Naphtènes :

$$\eta = 1.15001300023 \times 10^{-9} \cdot T_{cb}^5 - 7.11392760463 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^4 + 0.000170697321735 \cdot T_{cb}^3 - 0.0196851118864 \cdot T_{cb}^2 + 1.08093942714 \cdot T_{cb} - 21.6129680944. \quad (201)$$

Aromatiques :

$$\eta = -9.05995448967 \times 10^{-9} \cdot T_{cb}^4 + 4.222432409 \times 10^{-6} \cdot T_{cb}^3 - 0.000638430881606 \cdot T_{cb}^2 + 30.0361480865202 \cdot T_{cb} + 0.0046344798436. \quad (202)$$

η : viscosité absolue en centipoise ;

T_{cb} : température d'ébullition en degrés C.

5.2 Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR: (8)

BOUAMRA et CHITOUR ont proposé de corrélations donnant la viscosité pour chaque famille d'hydrocarbures, pour des fractions pétrolières lourdes.

Paraffines :

$$\eta = 17.21 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^3 - 1.35 \times 10^3 \cdot T_{cb}^2 - 27.92 \cdot 10^{-2} \cdot T_{cb} + 28.83 \times 10^{+1}. \quad (203)$$

Oléfines :

$$\eta = 20.64 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^3 - 1.87 \times 10^3 \cdot T_{cb}^2 - 45.75 \times 10^{-3} \cdot T_{cb} + 26.30 \times 10^{+1}. \quad (204)$$

Naphtènes :

$$\eta = +37.47 \times 10^{-7} \cdot T_{cb}^3 - 5.41 \times 10^3 \cdot T_{cb}^2 + 24.80 \times 10^{-1} \cdot T_{cb} - 33.53 \times 10^{+1}. \quad (205)$$

Aromatiques :

$$\eta = -1.359931 \times 10^5 \cdot T_{cb}^3 + 2.92987 \times 10^2 \cdot T_{cb}^2 - 20.6724 \times 10^{-1} \cdot T_{cb} + 4802.129. \quad (206)$$

η : viscosité absolue en centipoise ;

T_{cb} : température d'ébullition en degrés K.

5.3 Corrélation de Zidelkheir-CHITOUR: (45)

Ces deux auteurs ont proposé des corrélations donnant la viscosité absolue du nombre d'atomes de carbone pour différente famille d'hydrocarbures.

Paraffines :

$$\eta = -0.0450418 + 0.063311 N - 0.00661479 N^2 + 0.000931602 N^3 \quad (207)$$

Naphtènes :

$$\eta = 0.582514 - 0.0833964 N + 0.00557 N^2 + 0.000767732 N^3. \quad (208)$$

Aromatiques :

$$\eta = 0.845284 - 0.110025 N + 0.00696487 N^2 + 0.000431057 N^3 + 1.09805 \times 10^{-5} N^4. \quad (209)$$

Oléfines :

$$\eta = 0.229465 + 0.142698 N - 0.0192815 N^2 - 0.00162811 N^3 - 1.61136 \times 10^{-5} N^4. \quad (210)$$

N : nombre d'atomes de carbone ;

η : viscosité absolue en centipoise ;

6. Corrélation de MEHROTRA: « 76 »

$$\log (\eta + 0.8) = 100 (0.01 T)^b \quad (211)$$

avec :

$$b = c1 + c2 \ln ECN + c3(ECN)^{-1.5}$$

$$c1 = -5.745$$

$$c2 = 0.616$$

$$c3 = -40.468$$

ECN : nombre de carbone effectif ;

T : température en degrés K ;

η : viscosité dynamique (mPa.s).

10. Corrélation de SINGH et al: « 76 »

$$\log_{10} \eta = \frac{b}{\left(1 + \frac{T - 37.78}{310.93}\right)^s} + C \quad (212)$$

$$b = \log_{10} \eta_{37.78^\circ\text{C}} - C$$

$$C = -0.8690$$

$$S = 0.28008b + 1.6180$$

T : température en degrés C ;

η : viscosité cinématique en cst.

VI.4 Résultats donnés par l'expérience et par les corrélations :

Les tableaux 18,19 et 20 donnent les valeurs de la viscosité des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience (viscosimètre Ubbelohde) et par calcul (corrélation) à différentes températures 20, 37.8 et 98.9°C respectivement.

Commentaire:

Les valeurs élevées de viscosité des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 (surtout pour les fractions pétrolières légères), mènent à penser qu'il ne s'agit pas d'un pétrole brut léger.

La viscosité cinématique varie légèrement pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition inférieur ou égale à 250°C ($d \leq 0.8000$), au delà de ce domaine, elle augmente rapidement. Ceci est bien élucidé par la figure 31.

Les valeurs expérimentales de la viscosité à différentes températures sont liées à la température d'ébullition et la specific gravity par les relations données dans le tableau 21.

TABLEAU 18 : Valeurs de viscosité cinématique à 20°C des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P.	T _{mav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
1	36.4	0.625	-	0.301	-	0.46	0.46	0.43	0.96
2	45.0	0.636	-	0.328	-	0.45	0.48	0.43	0.94
3	55.0	0.650	-	0.362	-	0.44	0.51	0.42	0.92
4	62.0	0.678	-	0.401	0.48	0.42	0.53	0.40	0.88
5	66.0	0.698	-	0.428	0.50	0.41	0.54	0.39	0.86
6	70.0	0.699	-	0.441	0.49	0.41	0.56	0.39	0.85
7	74.0	0.738	-	0.487	0.54	0.39	0.57	0.37	0.81
8	78.0	0.722	-	0.488	0.63	0.53	0.59	0.46	0.94
9	82.0	0.7172	1.22	0.498	0.62	0.53	0.61	0.46	0.95
10	86.0	0.7166	1.24	0.512	0.62	0.53	0.63	0.46	0.95
11	90.0	0.7162	1.25	0.527	0.62	0.53	0.65	0.46	0.95
12	94.0	0.7188	1.26	0.546	0.62	0.53	0.67	0.46	0.95
13	98.0	0.7232	1.28	0.567	0.61	0.53	0.69	0.46	0.94
14	102.0	0.7279	1.29	0.589	0.62	0.52	0.71	0.46	0.93
15	106.0	0.7284	1.31	0.607	0.61	0.52	0.74	0.46	0.93
16	110.0	0.7286	1.32	0.626	0.61	0.52	0.76	0.46	0.93
17	114.0	0.7289	1.33	0.646	0.77	0.52	0.79	0.54	1.06
18	118.0	0.7297	1.35*	0.667	0.77	0.71	0.81	0.54	1.06
19	122.0	0.7322	1.36	0.691	0.77	0.71	0.84	0.54	1.05
20	126.0	0.7369	1.38	0.719	0.77	0.71	0.87	0.54	1.05
21	130.0	0.7426	1.39	0.750	0.78	0.70	0.90	0.53	1.04
22	134.0	0.7468	1.40	0.780	0.77	0.70	0.93	0.53	1.03
23	138.0	0.7493	1.41	0.809	0.77	0.69	0.97	0.53	1.03
24	142.0	0.7502	1.43*	0.837	0.77	0.69	1.01	0.53	1.03
25	146.0	0.7532	1.44	0.870	0.97	0.94	1.04	0.60	1.15
26	150.0	0.7558	1.46	0.903	0.97	0.93	1.08	0.60	1.15
27	154.0	0.7592	1.48	0.939	0.97	0.93	1.12	0.60	1.14
28	158.0	0.7618	1.56	0.976	0.96	0.93	1.16	0.60	1.14
29	162.0	0.7650	1.64	1.016	0.96	0.92	1.21	0.59	1.13
30	166.0	0.7667	1.74	1.054	0.96	0.92	1.26	0.59	1.13
31	170.0	0.7700	1.74	1.098	1.21	1.22	1.31	0.65	1.26
32	174.0	0.7700	1.75	1.136	1.21	1.22	1.36	0.65	1.26
33	178.0	0.7709	1.75	1.178	1.20	1.22	1.42	0.65	1.26
34	182.0	0.7730	1.75	1.225	1.21	1.22	1.48	0.65	1.26
35	186.0	0.7753	1.78	1.275	1.20	1.22	1.54	0.65	1.25
36	190.0	0.7773	1.81	1.327	1.20	1.21	1.61	0.64	1.25
37	194.0	0.7795	1.83	1.381	1.52	1.59	1.68	0.64	1.39
38	198.0	0.7817	1.89	1.439	1.51	1.58	1.75	0.67	1.38
39	202.0	0.7838	1.89	1.499	1.51	1.58	1.83	0.66	1.38
40	206.0	0.7853	1.89	1.560	1.50	1.57	1.92	0.66	1.37
41	210.0	0.7866	1.91	1.624	1.50	1.57	2.01	0.66	1.37
42	216.0	0.7959	1.92	1.759	1.88	2.00	2.16	0.64	1.50
43	225.0	0.7970	2.08	1.919	1.87	2.00	2.40	0.64	1.50
44	235.0	0.8010	2.28	2.135	2.31	2.51	2.72	0.57	1.63
45	245.0	0.8064	2.32	2.391	2.30	2.50	3.1	0.56	1.62

Suite du tableau 18 .

F.P.	T _{mav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
46	255.0	0.8104	2.52	2.673	2.80	3.10	3.55	0.45	1.76
47	265.0	0.8149	2.76	2.999	2.77	3.08	4.09	0.31	1.75
48	275.0	0.8210	3.14	3.393	3.38	3.78	4.75	0.30	1.88
49	285.0	0.8222	3.62	3.774	4.04	4.59	5.52	0.168	2.02
50	295.0	0.8256	4.17	4.236	4.03	4.58	6.49	0.167	2.01
51	305.0	0.8347	4.82	4.892	4.79	5.47	7.75	0.07	2.13
52	315.0	0.8332	5.48	5.366	5.64	6.57	9.16	0.02	2.27
53	325.0	0.8366	5.89	6.022	6.60	7.78	11.02		2.39
54	335.0	0.8407	7.39	6.772	6.57	7.74	13.41		2.38
55	345.0	0.8437	8.38	7.530	7.60	9.12	16.44		2.50
56	355.0	0.8470	9.63	8.330	8.75	10.68	20.40		2.62
57	365.0	0.8539	11.32	9.448	10.02	12.39	25.92		2.74
58	375.0	0.8512	22.78	9.513	11.44	14.46	32.33		2.90

ν_{exp} : Viscosité cinématique déterminée expérimentalement ;

ν_1 : Equation de l'AMIN-MADDOX ;

ν_2 : Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR (Composition déterminée par la corrélation de RIAZI et DAUBERT) ;

ν_3 : Corrélation de MEHROTA ;

ν_4 : Corrélation de SINGH ;

ν_5 : Corrélation d'ANDRADE modifiée ;

ν_6 : Corrélation de VELZEN .

(*) Valeurs extrapolées

TABEAU 19 : Valeurs de viscosité cinématique à 37.8°C des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P.	T _{nav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
1	36.4	0.625	-	0.41	0.26	0.41	0.37	0.89
2	45.0	0.636	-	0.43	0.29	0.40	0.36	0.87
3	55.0	0.650	-	0.45	0.31	0.39	0.35	0.85
4	62.0	0.678	-	0.46	0.35	0.38	0.34	0.82
5	66.0	0.698	-	0.47	0.37	0.36	0.33	0.79
6	70.0	0.699	-	0.49	0.38	0.36	0.33	0.79
7	74.0	0.738	-	0.49	0.42	0.34	0.31	0.75
8	78.0	0.722	-	0.51	0.42	0.44	0.38	0.87
9	82.0	0.7172	1.18	0.52	0.43	0.44	0.39	0.87
10	86.0	0.7166	1.18	0.54	0.44	0.44	0.39	0.87
11	90.0	0.7162	1.18	0.55	0.45	0.44	0.39	0.87
12	94.0	0.7188	1.18	0.57	0.46	0.44	0.38	0.87
13	98.0	0.7232	1.19	0.59	0.48	0.44	0.38	0.87
14	102.0	0.7279	1.19	0.60	0.50	0.44	0.38	0.86
15	106.0	0.7284	1.20	0.62	0.51	0.44	0.38	0.86
16	110.0	0.7286	1.20	0.64	0.53	0.44	0.38	0.86
17	114.0	0.7289	1.20	0.66	0.54	0.57	0.44	0.96
18	118.0	0.7297	1.21*	0.68	0.56	0.56	0.44	0.96
19	122.0	0.7322	1.21	0.70	0.58	0.56	0.44	0.96
20	126.0	0.7369	1.21	0.72	0.60	0.56	0.44	0.95
21	130.0	0.7426	1.22	0.74	0.62	0.55	0.43	0.95
22	134.0	0.7468	1.22	0.77	0.65	0.55	0.43	0.94
23	138.0	0.7493	1.22	0.79	0.67	0.55	0.43	0.94
24	142.0	0.7502	1.22*	0.82	0.69	0.55	0.43	0.94
25	146.0	0.7532	1.23	0.84	0.72	0.71	0.48	1.04
26	150.0	0.7558	1.23	0.87	0.74	0.71	0.48	1.04
27	154.0	0.7592	1.28	0.90	0.77	0.71	0.48	1.03
28	158.0	0.7618	1.28	0.93	0.80	0.70	0.48	1.03
29	162.0	0.7650	1.28	0.96	0.83	0.70	0.47	1.03
30	166.0	0.7667	1.37	1.00	0.86	0.70	0.47	1.02
31	170.0	0.7700	1.37	1.03	0.89	0.90	0.51	1.13
32	174.0	0.7700	1.37	1.07	0.92	0.90	0.51	1.13
33	178.0	0.7709	1.37	1.11	0.95	0.90	0.50	1.13
34	182.0	0.7730	1.40	1.15	0.98	0.89	0.50	1.13
35	186.0	0.7753	1.41	1.19	1.02	0.89	0.50	1.12
36	190.0	0.7773	1.42	1.24	1.06	0.89	0.50	1.12
37	194.0	0.7795	1.43	1.29	1.10	1.13	0.51	1.23
38	198.0	0.7817	1.45	1.34	1.14	1.12	0.51	1.23
39	202.0	0.7838	1.52	1.39	1.19	1.12	0.51	1.23
40	206.0	0.7853	1.53	1.45	1.23	1.12	0.51	1.22
41	210.0	0.7866	1.55	1.51	1.27	1.12	0.50	1.22
42	216.0	0.7959	1.65	1.61	1.37	1.38	0.47	1.32
43	225.0	0.7970	1.85	1.76	1.49	1.38	0.47	1.32
44	235.0	0.8010	1.85	1.97	1.64	1.70	0.41	1.43
45	245.0	0.8064	1.93	2.20	1.82	1.68	0.41	1.42

Suite du tableau 19.

F.P.	T _{mav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
46	255.0	0.8104	2.03	2.48	2.02	2.04	0.32	1.53
47	265.0	0.8149	2.21	2.81	2.24	2.03	0.32	1.53
48	275.0	0.8210	2.54	3.20	2.51	2.43	0.21	1.63
49	285.0	0.8222	2.84	3.64	2.76	2.89	0.12	1.75
50	295.0	0.8256	3.01	4.19	3.07	2.88	0.12	1.74
51	305.0	0.8347	3.66	4.88	3.50	3.36	0.05	1.83
52	315.0	0.8332	4.30	5.64	3.79	3.95		1.95
53	325.0	0.8366	4.40	6.62	4.21	4.58		2.05
54	335.0	0.8407	5.53	7.83	4.67	4.56		2.04
55	345.0	0.8437	6.09	9.32	5.13	5.26		2.13
56	355.0	0.8470	6.81	11.21	5.60	6.03		2.24
57	365.0	0.8539	7.84	13.75	6.26	6.85		2.33
58	375.0	0.8512	16.21	16.59	6.22	7.84		2.46

ν_{exp} : Viscosité déterminée par l'expérience ;

ν_1 : Corrélation donnée par l'API ;

ν_2 : Equation de l'AMIN-MADDOX ;

ν_3 : Corrélation de MEHROTA ;

ν_4 : Corrélation d'ANDRADE modifiée ;

ν_5 : Corrélation de VELZEN .

(*) Valeurs extrapolées

TABLEAU 20 : Valeurs de viscosité cinématique à 98.9°C des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P.	T _{mav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
1	36.4	0.625	-	0.39	0.18	0.34	0.30	0.24	0.73
2	45.0	0.636	-	0.40	0.20	0.34	0.31	0.24	0.71
3	55.0	0.650	-	0.41	0.21	0.33	0.32	0.23	0.70
4	62.0	0.678	-	0.42	0.23	0.32	0.33	0.22	0.67
5	66.0	0.698	-	0.43	0.25	0.31	0.34	0.21	0.65
6	70.0	0.699	-	0.44	0.25	0.31	0.34	0.21	0.65
7	74.0	0.738	-	0.44	0.28	0.29	0.35	0.20	0.62
8	78.0	0.722	-	0.45	0.28	0.32	0.35	0.23	0.69
9	82.0	0.7172	-	0.46	0.28	0.33	0.36	0.24	0.70
10	86.0	0.7166	-	0.47	0.29	0.33	0.37	0.24	0.70
11	90.0	0.7162	-	0.47	0.29	0.33	0.38	0.24	0.70
12	94.0	0.7188	-	0.48	0.30	0.33	0.38	0.24	0.69
13	98.0	0.7232	-	0.49	0.31	0.32	0.391	0.23	0.69
14	102.0	0.7279	-	0.50	0.32	0.32	0.40	0.23	0.69
15	106.0	0.7284	-	0.51	0.32	0.32	0.41	0.23	0.69
16	110.0	0.7286	-	0.51	0.33	0.32	0.42	0.23	0.69
17	114.0	0.7289	-	0.52	0.34	0.36	0.42	0.26	0.75
18	118.0	0.7297	-	0.53	0.35	0.36	0.43	0.26	0.75
19	122.0	0.7322	0.66	0.54	0.36	0.36	0.44	0.25	0.75
20	126.0	0.7369	0.71	0.55	0.37	0.36	0.45	0.25	0.74
21	130.0	0.7426	0.76	0.56	0.38	0.35	0.46	0.25	0.74
22	134.0	0.7468	0.81	0.57	0.39	0.35	0.47	0.25	0.73
23	138.0	0.7493	0.86	0.58	0.40	0.35	0.48	0.25	0.73
24	142.0	0.7502	0.91*	0.59	0.41	0.35	0.49	0.25	0.73
25	146.0	0.7532	0.96	0.60	0.42	0.41	0.50	0.26	0.79
26	150.0	0.7558	1.01	0.62	0.44	0.41	0.52	0.26	0.79
27	154.0	0.7592	1.06	0.63	0.45	0.40	0.53	0.26	0.79
28	158.0	0.7618	1.08	0.64	0.46	0.40	0.54	0.26	0.78
29	162.0	0.7650	1.11	0.65	0.47	0.40	0.55	0.26	0.78
30	166.0	0.7667	1.11	0.67	0.49	0.40	0.57	0.26	0.78
31	170.0	0.7700	1.11	0.68	0.50	0.46	0.58	0.26	0.84
32	174.0	0.7700	1.12	0.69	0.51	0.46	0.59	0.26	0.84
33	178.0	0.7709	1.12	0.71	0.53	0.46	0.61	0.26	0.84
34	182.0	0.7730	1.16	0.72	0.54	0.46	0.62	0.26	0.84
35	186.0	0.7753	1.16	0.74	0.56	0.46	0.64	0.26	0.84
36	190.0	0.7773	1.16	0.76	0.57	0.46	0.66	0.26	0.83
37	194.0	0.7795	1.18	0.77	0.59	0.54	0.67	0.25	0.90
38	198.0	0.7817	1.21	0.79	0.61	0.53	0.69	0.25	0.90
39	202.0	0.7838	1.21	0.81	0.63	0.53	0.71	0.25	0.89
40	206.0	0.7853	1.24	0.83	0.64	0.53	0.73	0.25	0.89
41	210.0	0.7866	1.30	0.85	0.66	0.53	0.74		0.89
42	216.0	0.7959	1.37	0.88	0.70	0.61	0.78	0.22	0.95
43	225.0	0.7970	1.43	0.93	0.75	0.61	0.83	0.22	0.95
44	235.0	0.8010	1.46	0.99	0.80	0.71	0.89	0.18	1.01
45	245.0	0.8064	1.46	1.05	0.87	0.70	0.96	0.18	1.00

Suite du tableau 20.

F.P.	T _{mav} (°C)	SpGr	ν_{exp}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
46	255.0	0.8104	1.55	1.13	0.94	0.80	1.04	0.14	1.06
47	265.0	0.8149	1.62	1.21	1.02	0.80	1.13	0.14	1.06
48	275.0	0.8210	1.77	1.30	1.06	0.91	1.23	0.09	1.12
49	285.0	0.8222	1.92	1.40	1.18	1.03	1.34	0.09	1.18
50	295.0	0.8256	2.01	1.52	1.28	1.03	1.46		1.17
51	305.0	0.8347	2.11	1.65	1.41	1.15	1.61		1.22
52	315.0	0.8332	2.22	1.80	1.48	1.29	1.77		1.29
53	325.0	0.8366	2.50	1.96	1.59	1.44	1.96		1.34
54	335.0	0.8407	2.53	2.16	1.71	1.43	2.17		1.34
55	345.0	0.8437	2.89	2.38	1.81	1.58	2.42		1.39
56	355.0	0.8470	2.98	2.64	1.91	1.74	2.71		1.45
57	365.0	0.8539	3.07	2.96	2.06	1.90	3.08		1.50
58	375.0	0.8512	6.00	3.30	1.96	2.10	3.45		1.57

ν_{exp} : Viscosité déterminée par l'expérience ;

ν_1 : Corrélation donnée par l'API ;

ν_2 : Corrélation de l'AMIN-MADDOX ;

ν_3 : Corrélation de MEHROTA ;

ν_4 : Corrélation de SINGH ;

ν_5 : Corrélation d'ANDRADE modifiée ;

ν_6 : Corrélation de VELZEN .

(*) Valeurs extrapolées

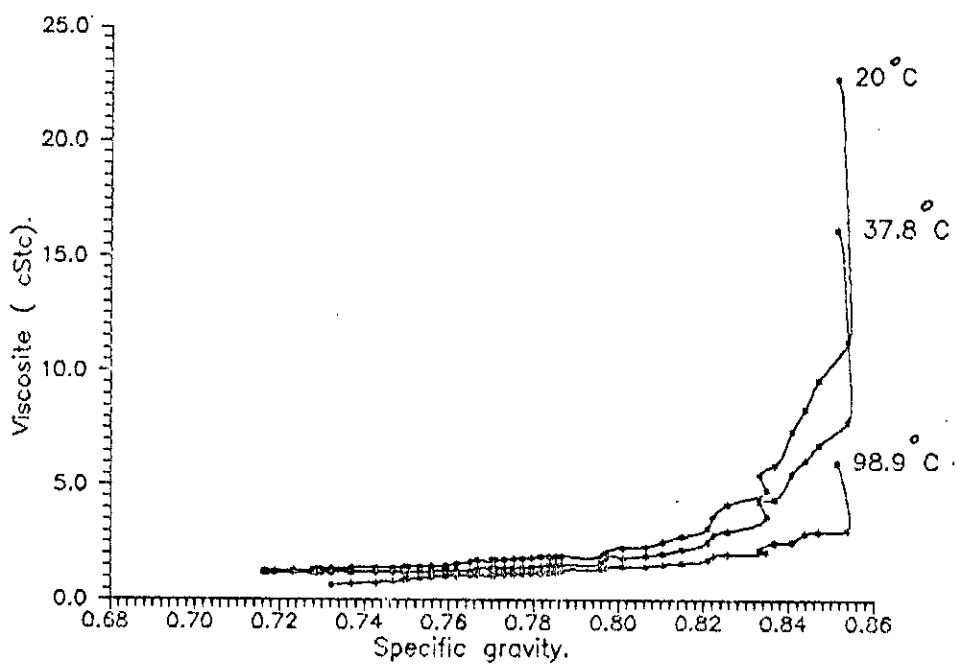
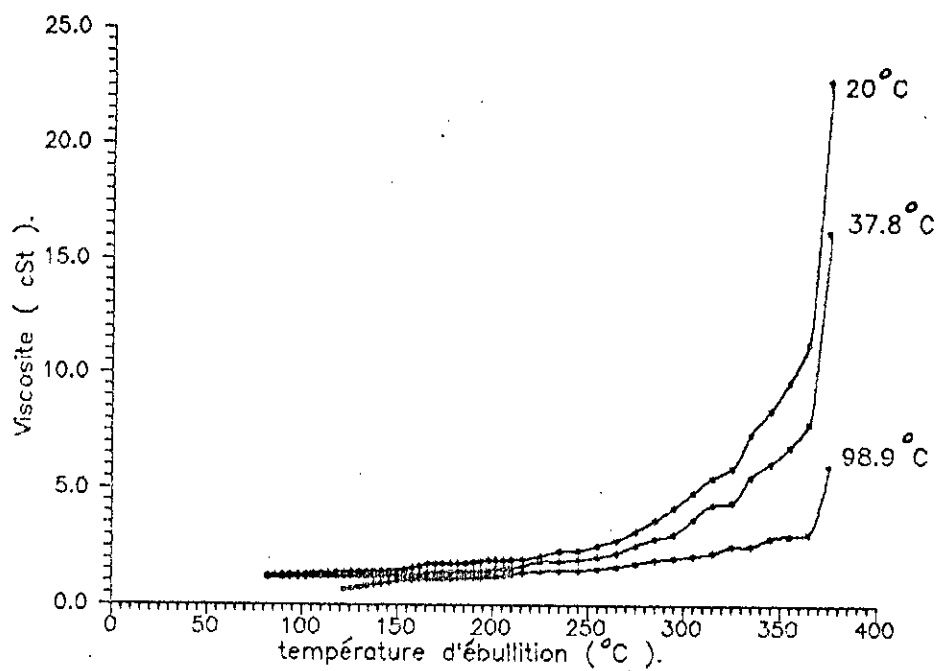


Figure 31 : Variation de la viscosité des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

TABLEAU 21 : Equations empiriques proposées pour le calcul de la viscosité cinématique.

Corrélations empiriques 1er type en fonction de la T_{eb}	Corrélations empiriques 2ième type en fonction de SpGr
$\vartheta_{20} = 20.3465 - 0.472412T_{eb} + 0.00407985T_{eb}^2 - 1.4632 \cdot 10^{-5}T_{eb}^3 + 1.88672 \cdot 10^{-8}T_{eb}^4$ $cf = 0.93$	$\vartheta_{20} = 115198 - 601887SpGr + 1178480SpGr^2 - 1024830SpGr^3 + 333986SpGr^4$ $cf = 0.83$
$\vartheta_{37.8} = 15.0317 - 0.337229T_{eb} + 0.00286415 \cdot T_{eb}^2 - 1.01494 \cdot 10^{-5}T_{eb}^3 + 1.29877 \cdot 10^{-8}T_{eb}^4$ $cf = 0.92$	$\vartheta_{37.8} = 74497.7 - 389284SpGr + 762359SpGr^2 - 663147SpGr^3 + 216192SpGr^4$ $cf = 0.82$
$\vartheta_{98.9} = 11.6045 - 0.232056T_{eb} + 0.00176738T_{eb}^2 - 5.61442 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 + 6.46681 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^4$ $cf = 0.92$	$\vartheta_{98.9} = -2914.59 + 11240.4SpGr - 14447.5SpGr^2 + 6191.41SpGr^3$ $cf = 0.82$
v : viscosité cinématique en cst ; T_{eb} : température d'ébullition	SpGr : Specific gravity en °C

Exemple : Soit à calculer les viscosités à 20, 37.8 et 98.9°C de la fraction pétrolière 20 en utilisant ces équations. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 22.

TABLEAU 22 : Résultats de l'exemple.

Viscosité	1 ^{er} type	Ecart (%)	2 ^{ième} type	Ecart(%)	Valeurs expérimentales
$v_{20^\circ C}$	1.08	21.74	2.45	77.50	1.38
$v_{37.8^\circ C}$	0.98	18.84	0.79	34.71	1.21
$v_{98.9^\circ C}$	0.82	16.11	0.67	5.63	0.71

Le premier type de corrélations proposées donne les meilleurs résultats pour les viscosités à 20 et 37.8°C, par contre à 98.9°C. C'est le deuxième type qui donne de bons résultats pour cet exemple.

Au près de valeurs expérimentales de viscosité, nous l'avons calculé à partir des corrélations proposées par différents auteurs. Les résultats obtenus ainsi comparés à ceux obtenus par l'expérience permettent de dire:

- Pour la viscosité à 20°C, il est recommandé d'utiliser la corrélation de VELZEN dans le domaine de température 82-154°C; la corrélation de SINGH dans le domaine de température 154-210°C et la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR dans le domaine de température 210-365°C.

- Pour la viscosité à 37.8°C, il est recommandé d'utiliser la corrélation de VELZEN pour des températures comprises entre 82 et 178°C; la corrélation donnée par l'API pour des températures comprises entre 178 et 235°C et la corrélation de MEHROTA pour des températures comprises entre 235 et 365°C.

- Pour la viscosité à 98.9°C , il est recommandé d'utiliser la corrélation de VELZEN dans le domaine de température 122-235°C; la corrélation donnée par l'API dans le domaine de température 235-365°C.

La fraction pétrolière 58 possède des viscosités à différentes températures très élevées , ceci nous fait penser qu'elle est lourde et riche de paraffines lourdes. Les corrélations de SINGH, et l'API donnent les valeurs les plus proches à celle déterminée par l'expérience à 20, 37.8 et à 210°C respectivement.

TABLEAU 2.3: Valeurs des écarts relatifs calculés par rapport à l'expérience.

F.P.	$e_2(\%)$	$e_4(\%)$	$e_6(\%)$	e'_1	e'_3	e'_5	e''_1	e''_6
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	49.18	50.00	22.13	55.93	62.71	26.27	-	-
10	50.00	49.19	23.39	54.24	62.71	26.27	-	-
11	50.40	48.00	24.00	53.39	62.71	26.27	-	-
12	50.79	46.83	24.60	51.69	62.71	26.27	-	-
13	52.34	46.09	26.56	50.42	63.02	26.89	-	-
14	51.94	44.96	27.91	49.58	63.02	27.73	-	-
15	53.44	43.51	29.01	48.33	63.33	28.33	-	-
16	53.79	42.42	29.55	46.67	63.33	28.33	-	-
17	42.11	40.60	20.30	45.00	52.50	20.00	-	-
18	42.96	40.00	21.48	43.80	53.72	20.66	-	-
19	43.38	38.24	22.79	42.15	53.72	20.66	18.18	13.64
20	44.20	36.96	23.91	40.50	53.72	21.49	22.53	4.23
21	43.88	35.25	25.18	39.34	54.92	22.13	26.32	2.63
22	45.0	33.57	26.43	36.89	54.92	22.95	29.63	9.88
23	45.39	31.21	26.95	35.25	54.92	22.95	32.56	15.12
24	46.15	29.37	27.97	32.79	54.92	22.95	35.16	19.78
25	32.64	27.78	20.14	31.71	42.28	15.45	37.50	17.71
26	33.56	26.03	21.23	29.27	42.28	15.45	38.61	21.78
27	34.46	24.32	22.97	29.69	44.53	19.53	40.57	25.47
28	38.46	25.64	26.92	27.34	45.31	19.53	40.74	27.78
29	41.46	26.22	31.10	25.00	45.31	19.53	41.44	29.73
30	44.83	27.59	35.06	27.01	48.91	25.55	39.64	29.73
31	30.46	24.71	29.89	24.82	34.31	17.52	38.74	24.32
32	30.86	22.29	28.00	21.90	34.31	17.52	38.39	25.00
33	31.43	18.86	28.00	18.98	34.31	17.52	36.61	25.00
34	30.86	15.43	28.00	17.86	36.43	19.29	37.93	27.59
35	32.58	13.48	29.78	15.60	36.88	20.57	36.21	27.59
36	33.70	11.05	30.94	12.68	37.32	21.13	34.48	28.45
37	16.94	8.20	24.04	9.79	26.55	13.99	34.75	23.73
38	20.11	7.41	26.98	7.59	22.76	15.17	34.71	25.62
39	20.11	3.17	26.98	8.55	26.32	19.08	33.06	26.45
40	20.63	1.59	27.51	5.23	26.80	20.26	33.06	28.23
41	21.47	5.24	28.27	2.58	27.74	21.29	34.62	31.54
42	2.08	12.50	21.88	2.42	16.36	20.00	35.77	30.66
43	10.10	15.39	27.88	4.86	25.41	28.65	34.97	33.57
44	1.32	19.30	28.51	6.49	8.11	22.70	32.19	30.82
45	0.86	33.62	30.17	13.99	12.95	26.15	28.08	31.51

Suite tableau 23.

F.P.	e ₂ (%)	e ₄ (%)	e ₆ (%)	e' ₁	e' ₃	e' ₅	e'' ₁	e'' ₆
46	11.11	40.87	30.16	22.17	0.49	24.63	27.10	31.61
47	0.36	48.19	36.59	27.15	8.14	30.77	25.31	34.57
48	6.05	51.27	40.13	25.98	4.33	35.83	26.55	36.72
49	11.60	52.49	44.20	28.17	1.76	38.38	27.08	38.54
50	3.36	55.64	51.80	39.20	4.32	41.78	24.38	41.79
51	0.62	60.79	55.81	33.33	8.20	50.00	21.80	42.18
52	2.92	67.15	58.58	31.16	8.14	54.65	18.92	41.89
53	12.05	87.10	59.42	50.46	4.09	53.41	21.60	46.40
54	11.10	81.46	67.75	41.59	17.54	63.11	14.62	47.04
55	9.30	96.18	70.17	53.04	13.63	65.02	17.65	51.90
56	9.14	111.84	72.79	64.61	11.45	67.11	11.41	51.34
57	11.48	128.98	75.80	75.38	12.63	70.28	3.58	51.14
58	49.78	41.92	87.27	2.34	51.64	84.82	45.00	73.83

$$e_i = \frac{|\vartheta_i(20^\circ\text{C}) - \vartheta_{\text{exp}}(20^\circ\text{C})|}{\vartheta_{\text{exp}}(20^\circ\text{C})} \times 100$$

$$e'_i = \frac{|\vartheta_i(37.8^\circ\text{C}) - \vartheta_{\text{exp}}(37.8^\circ\text{C})|}{\vartheta_{\text{exp}}(37.8^\circ\text{C})} \times 100$$

$$e''_i = \frac{|\vartheta_i(98.9^\circ\text{C}) - \vartheta_{\text{exp}}(98.9^\circ\text{C})|}{\vartheta_{\text{exp}}(98.9^\circ\text{C})} \times 100$$

B) LES PROPRIETES CRITIQUES

B.1) Pression, Température et volume critiques :

I) Définition :

Dans un domaine de coordonnées température-pression, équilibres de sublimation, fusion et vaporisation sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquides, solides et vapeurs. Cette distinction entre les états physiques n'est cependant pas aussi nette. En effet la courbe de tension de vapeur est limitée au point triple et au point critique. La détermination des propriétés critiques (P_c , T_c , V_c) est d'une importance pratique considérable, elles permettent de prévoir le comportement des corps purs dans un large intervalle de pression et de température [77].

II) Corrélations :

La détermination expérimentale n'est pas aisée, appareillage complexe et d'une manipulation longue et délicate, c'est la raison pour laquelle, nous avons fait appel à des corrélations dont certaines basées sur la loi des états correspondants.

II-1 Corps purs :

Le point critique d'un corps pur définit la limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au delà de laquelle le changement de phases n'est plus observé. En ce point particulier propre à chaque corps, la chaleur de vaporisation ainsi que la tension superficielle deviennent nulles.

Les propriétés critiques des corps purs sont définies et tabulées. Les figures 32, 33, et 34 montrent, respectivement les variations de la température critique, de la pression critique et du volume critique en fonction de la température d'ébullition [8]. Les méthodes d'évaluations des propriétés critiques sont de différents types :

1. Corrélation de LYDERSEN : (78)

LYDERSEN propose une méthode de contribution de groupe permettant d'estimer la température critique des corps purs connaissant leur température d'ébullition et leur structure chimique:

$$\begin{aligned} T_c &= T_b [0.567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1} \\ P_c &= M [0.34 + \sum \delta P]^2 \\ V_c &= 40 + \sum \delta V \end{aligned} \quad (213)$$

avec

T_c : température critique ($^{\circ}\text{K}$);

P_c : pression critique (atm);

V_c : volume critique ($\text{cm}^3 / \text{g.mole}$);

M : masse molaire;

T_b : la température d'ébullition ($^{\circ}\text{K}$),

$\sum \delta T$, $\sum \delta P$ et $\sum \delta V$: incréments évalués par sommation des contributions de groupes d'atomes.

2. Corrélation de NOKAY : (35)

NOKAY propose une corrélation pour l'estimation de la température critique, basée sur la contribution non pas des groupements constitutifs de la molécule, mais de la nature chimique de la molécule elle-même:

$$\log T_c = A + B \log(SpGr) + C \log T_b \quad (214)$$

avec

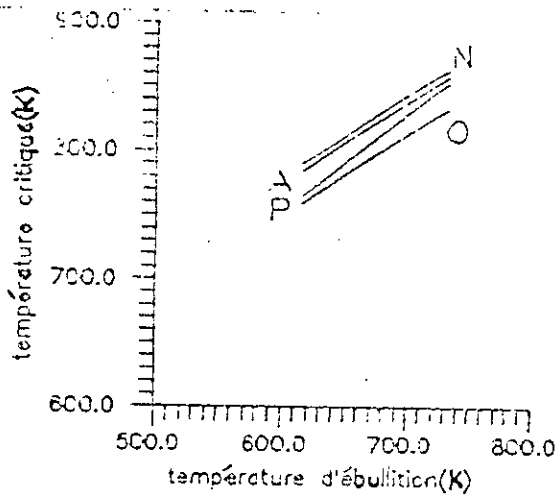


Figure 32 : Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition.

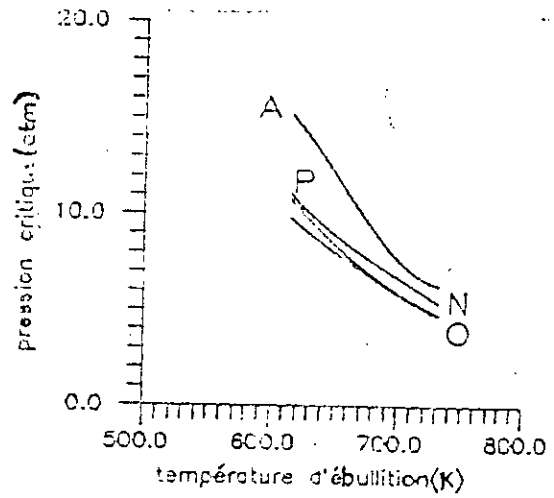


Figure 33 : Variation de la pression critique en fonction de la température d'ébullition.

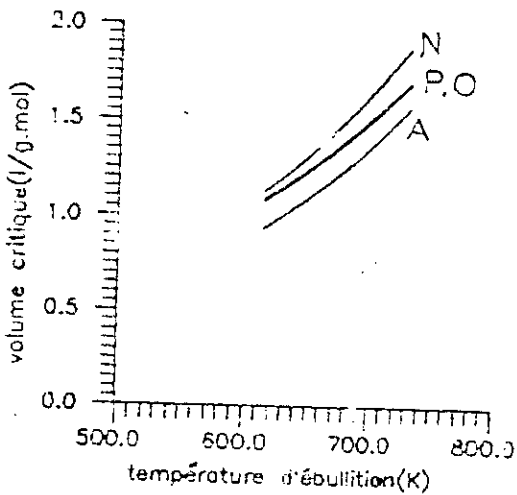


Figure 34 : Variation du volume critique en fonction de la température d'ébullition.

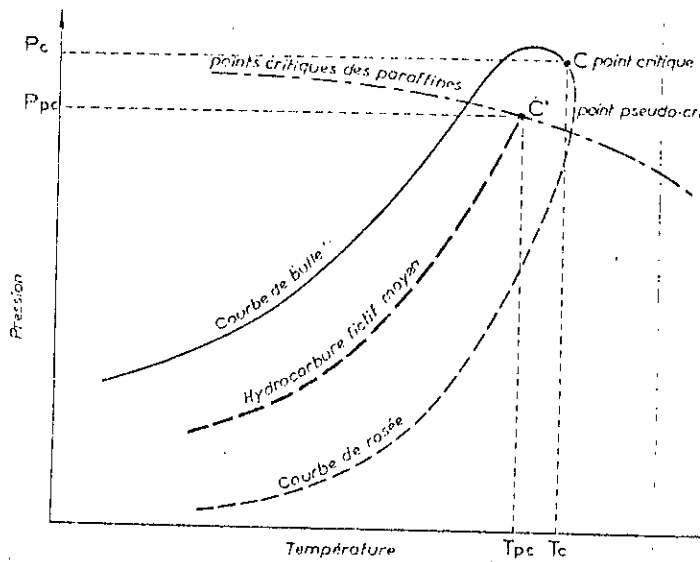


Figure 35 : Points critiques et pseudo critiques d'un mélange. (Fractions pétrolières).

Tc : température critique (°K),
 Tb : température d'ébullition (°K),
 Sp.Gr : specific gravity 60°F/60°F,
 A, B et C : constantes empiriques déterminées par SPENCER et DAUBERT
 pour chaque famille.

3. Corrélation d'AMBROSE : (78)

$$\frac{T_{cb}}{T_c} = \frac{1.242 + 0.138 N}{2.242 + 0.138 N} \quad (215)$$

Tc : température critique (°K),
 Tcb : température d'ébullition (°K),
 N : nombre d'atome de carbone;

4. Corrélation de KLINCEWICZ-REID : (80)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant la température critique pour les substances organiques.

$$T_c = 1.789 T_{cb} - 0.240 M - 19.95 \quad (216)$$

Tc : température critique (°K)
 Tb : température d'ébullition (°K)
 M : masse moléculaire.

5. Corrélation de BOLOTIN : (78)

BOLOTIN a publié en 1979 une équation qui lie la température critique des alcanes au nombre d'atomes de carbone.

$$\ln (959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145 N^{2/3}, \quad N \geq 3 \quad (217)$$

Le maximum de déviation atteint 0.5 %.

De même la pression critique peut être calculée pour les n-alcanes par l'expression suivante :

$$\ln P_c = 2.01718 - 0.274281 N^{2/3} \quad (218)$$

Le maximum de déviation atteint 6.11%.

ou :

N : nombre d'atome de carbone;
 Pc : pression critique en Mpa;
 Tc : température critique en degrés K.

6. Corrélation de LYDERSEN : (78)

LYDERSEN en 1955, propose une corrélation qui donne la température et pression critiques des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone N. Il suggère l'équation suivante :

$$\frac{T_{cb}}{T_c} = 0.567 + 0.02 N - (0.02 N)^2 \quad (219)$$

$$P_c = \frac{0.101325 M}{(0.34 + 0.227 N)^2} \quad (220)$$

N : nombre d'atomes de carbone;
 Pc : pression critique (atm);
 Tc : température critique (°K);
 Tcb : température d'ébullition (°K).

7. Equation de BENSON : (64)

$$V_c = V_M (0.422 \log P_c + 1.981) \quad (213)$$

Vc : volume critique (cm³ / g.mole);
 VM : volume molaire (cm³ / g.mole);

P_c : pression critique (atm).

8. Corrélation de KITOUS-CHITOUR : (26)

Des corrélations ont été proposées pour l'estimation de la température et la pression critiques des hydrocarbures légers ($T_{eb} < 200^\circ\text{C}$).

* Pour les paraffines:

$$T_c = 1.0940M + 0.5390T_b + 102.9808 \quad (214)$$

$$P_c = -0.0925M - 0.04557T_b + 40.8337 \quad (215)$$

$$V_c = 2.1744M + 1.0713T_b + 108.9875 \quad (216)$$

* Pour les naphènes:

$$T_c = 1.0171M + 0.563T_b + 149.3604 \quad (217)$$

$$P_c = -0.1485M - 0.0822T_b + 59.3355 \quad (218)$$

$$V_c = 2.1506M + 1.1434T_b - 1.1518 \quad (219)$$

* Pour les aromatiques:

$$T_c = 0.9056M + 0.4815T_b + 179.7013 \quad (220)$$

$$P_c = -0.1991M - 0.1059T_b + 72.3759 \quad (221)$$

$$V_c = 2.1566M + 1.0558T_b + 117.3793 \quad (221)$$

avec

T_c : température critique ($^\circ\text{C}$);

T_b : température d'ébullition ($^\circ\text{C}$);

P_c : pression critique (atm);

V_c : volume critique ($\text{cm}^3/\text{g.mole}$)

M : masse moléculaire.

Ces corrélations donnent des résultats avec des erreurs qui n'excèdent pas les 5%.

9. Corrélation de BOUAMRA - CHITOUR : (8)

Pour les hydrocarbures lourds ($T_{eb} > 200^\circ\text{C}$), on peut utiliser l'une des équations suivantes:

* Pour les paraffines:

$$T_c = -20.86 \cdot 10^{-8} T_b^3 + 4.92 \cdot 10^{-5} T_b^2 + 97.95 \cdot 10^{-2} T_b + 191.5 \quad (222)$$

$$P_c = 16.94 \cdot 10^{-8} T_b^3 - 2.14 \cdot 10^{-4} T_b^2 + 10.56 \cdot 10^{-3} T_b + 45.99 \quad (223)$$

$$V_c = 65.69 \cdot 10^{-8} T_b^3 - 3.62 \cdot 10^{-6} T_b^2 + 11.80 \cdot 10^{-4} T_b + 0.2079 \quad (224)$$

* Pour les oléfines:

$$T_c = -89.79 \cdot 10^{-9} T_b^3 - 3.24 \cdot 10^{-4} T_b^2 + 11.90 \cdot 10^{-1} T_b + 170.8 \quad (225)$$

$$P_c = 11.87 \cdot 10^{-8} T_b^3 - 1.54 \cdot 10^{-4} T_b^2 + 16.25 \cdot 10^{-4} T_b + 39.36 \quad (226)$$

$$V_c = 64.33 \cdot 10^{-10} T_b^3 - 2.77 \cdot 10^{-6} T_b^2 + 23.70 \cdot 10^{-5} T_b + 0.4830 \quad (227)$$

* Pour les naphènes:

$$T_c = -16.25 \cdot 10^{-7} T_b^3 + 3.03 \cdot 10^{-3} T_b^2 - 12.34 \cdot 10^{-1} T_b + 779.7 \quad (228)$$

$$P_c = 42.61 \cdot 10^{-8} T_b^3 - 7.27 \cdot 10^{-4} T_b^2 + 34.87 \cdot 10^{-4} T_b - 27.94 \quad (229)$$

$$V_c = 14.77 \cdot 10^{-6} T_b^3 - 1.66 \cdot 10^{-2} T_b^2 + 86.68 \cdot 10^{-1} T_b - 13.79 \cdot 10^2 \quad (230)$$

* Pour les aromatiques:

$$T_c = -5.366975 \cdot 10^{-6} T_b^3 + 1.026838 \cdot 10^{-2} T_b^2 - 5.889544 T_b + 1770.751 \quad (231)$$

$$P_c = -2.811185 \cdot 10^{-6} T_b^3 + 5.816635 \cdot 10^{-3} T_b^2 - 4.086457 T_b + 982.6153 \quad (232)$$

$$V_c = -2.459555 \cdot 10^{-8} T_b^3 + 6.123692 \cdot 10^{-5} T_b^2 - 0.043561 T_b + 10.31343 \quad (233)$$

avec

T_c : température critique ($^\circ\text{K}$);

P_c : pression critique (atm);

T_b : température d'ébullition ($^\circ\text{K}$);

V_c : volume molaire ($\text{cm}^3 / \text{g.mole}$).

10. Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR : (45)

Ces auteurs ont proposé des corrélations donnant les propriétés critiques en fonction du nombre de carbone pour les différentes familles d'hydrocarbures :

* Pour les paraffines:

$$T_c = -6.27577 + 40.7513 \cdot N - 2.12401 \cdot N^2 + 0.0548522 \cdot N^3 - 0.000551714 \cdot N^4 \quad (234)$$

$$P_c = 53.9222 - 5.68698 \cdot N + 0.324659 \cdot N^2 - 0.0096781 \cdot N^3 + 0.000113316 \cdot N^4 \quad (235)$$

* Pour les naphènes:

$$T_c = 35.7228 + 11.5524 \cdot N + 0.840433 \cdot N^2 - 0.0570861 \cdot N^3 + 0.000903225 \cdot N^4 \quad (236)$$

$$P_c = 75.4672 - 8.70052 \cdot N + 0.453535 \cdot N^2 - 0.0111117 \cdot N^3 + 0.000102858 \cdot N^4 \quad (236)$$

* Pour les oléfines:

$$T_c = -50.0978 + 38.356 \cdot N - 1.4899 \cdot N^2 + 0.0252501 \cdot N^3 - 0.000130109 \cdot N^4 \quad (237)$$

$$P_c = 52.5691 - 4.60307 \cdot N + 0.183977 \cdot N^2 - 0.00358588 \cdot N^3 + 2.68816 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \quad (238)$$

* Pour les aromatiques:

$$T_c = 804.003 - 169.015 \cdot N + 15.724 \cdot N^2 - 0.573862 \cdot N^3 + 0.00734605 \cdot N^4 \quad (239)$$

$$P_c = 113.285 - 16.3522 \cdot N + 1.08024 \cdot N^2 - 0.03311709 \cdot N^3 + 0.000382844 \cdot N^4 \quad (240)$$

T_c : température critique ($^{\circ}\text{K}$);

P_c : pression critique (atm);

N : nombre d'atomes de carbone.

II-2 Mélanges de corps purs :

Comme il est difficile de mesurer les propriétés critiques d'un mélange de corps purs expérimentalement, nous avons recours alors à des méthodes faisant appel à des corrélations pour la prédiction de ces propriétés.

1. Corrélation de SPENCER : (81)

SPENCER (1973) propose une expression basée sur la connaissance de la capacité calorifique. Si nous représentons par δ_i la composition du mélange, alors :

$$T_{cm} = \sum \delta_i T_{ci} \quad (241)$$

$$\text{avec : } \delta_i = \frac{y_i \cdot cv_i}{\sum y_i \cdot cv_i}$$

y_i : fraction molaire du constituant i ;

cv_i : capacité calorifique du constituant i ;

T_{ci} : température critique du constituant i ;

T_{cm} : température critique du mélange;

δ_i : fraction de capacité calorifique.

II-3 Fractions pétrolières :

Pour une fraction pétrolière, la courbe de tension de vapeur se compose en deux courbes de bulle et de rosée définissant ainsi un domaine d'existence liquide-vapeur (voir figure 35).

Les deux courbes se joignent en un point " c " qui définit les coordonnées critiques du mélange (T_c, P_c). En assimilant la fraction pétrolière à un hydrocarbure fictif ayant une tension de vapeur comprise entre la courbe de bulle et de rosée de la fraction. Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai situé entre la courbe de bulle et de rosée, que l'on appellera le point pseudocritique de la fraction, ces coordonnées pseudocritiques seront utilisées de la même manière que les coordonnées critiques.

La détermination de ces coordonnées pseudocritiques s'opère de la façon suivante selon la méthode de W.B. KAY [31].

Pour un mélange défini : $P_{pc} = \sum x_i P_{ci}$ (242)

$T_{pc} = \sum x_i T_{ci}$ (243)

ou :

T_{pc} : température pseudocritique du mélange en degrés R;

T_{ci} : température critique du constituant i en degrés R;

x_i : fraction molaire du composé pur dans le mélange.

1. Abaques du WUITHIER :

Pour une fraction pétrolière complexe, nous pouvons utiliser des abaques faisant intervenir la température d'ébullition, la specific gravity et la Tmav [6].

2. Corrélation de CAVETT : (23)

$T_c = A_0 + A_1 T_{eb} + A_2 T_{eb}^2 + A_3 API T_{eb} + A_4 T_{eb}^3 + A_5 API T_{eb}^2 + A_6 API^2 T_{eb}^2$ (244)

$A_0 = 768.0721$; $A_1 = 1.7133693$; $A_2 = -0.10834003 \cdot 10^{-2}$; $A_3 = -0.89212579 \cdot 10^{-2}$;

$A_4 = 0.388890584 \cdot 10^{-6}$; $A_5 = 0.5309492 \cdot 10^{-5}$; $A_6 = 0.327116 \cdot 10^{-7}$

$\log_{10}(P_c) = B_0 + B_1 T_{eb} + B_2 T_{eb}^2 + B_3 API T_{eb} + B_4 T_{eb}^3 + B_5 API T_{eb}^2 + B_6 API^2 T_{eb} + B_7 API^2 T_{eb}^2$ (245)

$B_0 = 2.8290406$; $B_1 = 0.94120109 \cdot 10^{-3}$; $B_2 = -0.30474749 \cdot 10^{-5}$; $B_3 = -0.2087611 \cdot 10^{-4}$;

$B_4 = 0.15184103 \cdot 10^{-8}$; $B_5 = 0.11047899 \cdot 10^{-7}$; $B_6 = -0.48271599 \cdot 10^{-7}$;

$B_7 = 0.13949619 \cdot 10^{-9}$

T_c : température critique (°F);

P_c : pression critique (psia);

T_{eb} : point d'ébullition normal (°F);

API : densité (°API).

3. Corrélation de WATSON : (23)

$T_c = \frac{T_{eb}}{0.283} \left(\frac{1}{5.7 + 3(288.71/T_c)} \right)^{0.18} (M/D)$ (246)

avec : $D = Sp.Gr \frac{1}{5.7 + 3(T_{eb}/T_c)}$ (247)

T_{eb} : point normal d'ébullition (°K);

M : masse molaire;

D : densité au point d'ébullition;

Sp.Gr : specific gravity.

4. Corrélation de EATON : (23)

$T_c = 180 + 1.75 D - (8.8 \cdot 10^{-4}) D^2$ (248)

avec : $D = \frac{Sp.Gr}{T_{eb} + 100}$ (249)

T_c : température critique (°F);

T_{eb} : point d'ébullition;

Sp.Gr : specific gravity.

5. Corrélation de LEE - KESLER : (23)

LEE KESLER propose l'équation suivante:

$T_c = 341.7 + 811.0 Sp.Gr + (0.4244 + 0.1174 Sp.Gr) T_{eb} + (0.4669 - 3.2623 Sp.Gr) 10^5 / T_{eb}$ (250)

$\ln P_c = 8.3634 - 0.566 / Sp.Gr - (0.24244 + 2.2898 / Sp.Gr + 0.11857 / Sp.Gr^2) \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}$ (251)

$+ (1.4685 + 3.648 / Sp.Gr + 1.6977 / Sp.Gr^2) \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3$ (252)

avec :

T_c : température critique (°R);

P_c : pression critique (psia),

Teb : Température d'ébullition (°R),

SpGr : specific gravity, 60°F/60°F.

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 4 et 12.4% respectivement.

6. Corrélation de MATHUR : (23)

$$T_c = 87.5 M^{0.4406} \quad (253)$$

$$P_c = 4532.0 M^{-0.979} \quad (254)$$

Tc : température critique (°K);

Pc : pression critique (atm);

M : masse molaire.

7. Corrélation de PENN - STATE : (23)

$$T_c = \exp(3.9935 T_{eb}^{0.8615} Sp.Gr^{0.4614}) \quad (255)$$

$$P_c = 3.4824 \cdot 10^9 Sp.Gr^{2.4853} / T_{eb}^{2.3177} \quad (256)$$

Tc : température critique (°F);

Pc : pression critique (psia);

Teb : point d'ébullition normal (°R);

Sp.Gr : specific gravity.

8. Corrélation de CHEN. HU : (23)

$$T_c = T_{eb} \cdot 10^{1.59} M^{0.5} \quad (257)$$

Tc : température critique (°K);

Teb : point d'ébullition normal (°K);

M : masse molaire.

9. Corrélation du projet ASPEN : (23)

$$T_c = 812.0 + 1.434 T_{eb} - 0.0007577 T_{eb}^2 - 0.01078 API T_{eb} + 0.6122 \cdot 10^{-6} T_{eb}^3 + 0.1828 \cdot 10^{-4} API T_{eb}^2 + 0.3902 \cdot 10^{-8} API^2 T_{eb}^2 \cdot 10.0^x \quad (258)$$

$$P_c = \frac{\quad}{14.70} \quad (259)$$

Tc : température critique (°R);

Teb : point d'ébullition normal (°F);

API : densité (°API);

Pc : pression critique (atm).

avec :

$$x = 3.067 + 0.001136 T_{eb} - 0.5446 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 0.2837 \cdot 10^{-4} API T_{eb} + 0.4136 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 + 0.4178 \cdot 10^{-7} API T_{eb}^2 + 0.2890 \cdot 10^{-6} API^2 T_{eb} - 0.8075 \cdot 10^{-9} API^2 T_{eb}^2 \quad (260)$$

Teb : point d'ébullition normal (°K).

10. Corrélation de BENKO : (23)

$$P_c = 4.0 \frac{T_{eb}}{(M N)^{1/2}} \quad (261)$$

Pc : pression critique (atm);

Teb : point d'ébullition normal (°K);

M : masse molaire;

N : nombre d'atome de carbone par molécule.

11. Corrélation de HALL et YARBOROUGH : (82)

HALL et YARBOROUGH ont proposé une corrélation donnant le volume critique d'une fraction pétrolière en fonction de la masse molaire et la spécifique gravity.

$$V_c = 3.01514 M^{1.02247} Sp.Gr^{-0.054476} \quad (262)$$

Vc : volume critique (cm³ / g.mole);

M : masse molaire;

Sp.Gr : specific gravity.

12. Corrélation de RIAZI et DAUBERT : (18)

$$T_{pc} = 24.2787 \cdot T_{mav}^{0.58848} \cdot SpGr^{0.3596} \quad (263)$$

$$P_{pc} = 3.12281 \cdot 10^9 \cdot T_{mav}^{-2.3125} \cdot SpGr^{2.3201} \quad (264)$$

avec

T_{pc} : température pseudo-critique (°R);

P_{pc} : pression pseudo-critique (psia);

T_{mav} : température mean-average (°R);

$SpGr$: specific gravity 60°F/60°F.

Cette méthode est valable dans le domaine suivant:

$$82 < M < 694$$

$$70 < T_{mav}(°F) < 295$$

$$6.6 < \text{°API} < 95.0$$

13. Loi d'additivité:

Pour estimer les propriétés pseudo-critiques des fractions pétrolières, deux façons de procéder basées sur la propriété d'additivité, sont mises à notre disposition, selon la disponibilité des données:

* Connaissant la composition de la fraction pétrolière en paraffines, naphtènes et aromatiques, et en assimilant celle-ci à un mélange de 3 hydrocarbures appartenant aux 3 familles chimiques, on peut estimer la température et la pression pseudo-critiques des fractions pétrolières de la manière suivante:

$$T_{pc} = T_{c_p} \cdot X_p + T_{c_N} \cdot X_N + T_{c_A} \cdot X_A \quad (265)$$

$$P_{pc} = P_{c_p} \cdot X_p + P_{c_N} \cdot X_N + P_{c_A} \cdot X_A \quad (266)$$

avec

T_b et P_{pc} : température et pression pseudo-critiques de la fraction (°K),

14. Corrélation de GULDBERG RULLE : (23)

$$T_c = \frac{T_b}{0.635}$$

T_c : température critique en degrés K;

T_b : température d'ébullition en degrés K;

B.2) Viscosité critique :

La notion de viscosité critique a été introduite afin de permettre l'estimation de la viscosité des vapeurs. En effet, connaissant la viscosité critique, la pression et la température critiques.

Pour cela, UYEHARA et WATSON (6) définissent la viscosité critique par :

$$\mu_c = 7.7M^{1/2} P_c^{2/3} / T_c^{1/6} \quad (267)$$

avec

μ_c : viscosité critique (μP),

P_c : pression critique (atm),

T_c : température critique (°K),

M : masse molaire (g).

La viscosité réduite est définie par le rapport de la viscosité dynamique à la viscosité critique établie à partir de la relation précédente, est corrélée à la pression et à la température réduite. Cette corrélation est traduite sous la forme de diagrammes [6], [29].

B.3) Facteur de compressibilité critique :

B.3-1 Corps purs : (35)

Le facteur de compressibilité critique des corps purs, défini par :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (268)$$

est généralement compris entre 0.23 et 0.30, les composées polaires ayant les plus faibles valeurs. Parmi les équations empiriques proposées pour estimer le facteur de compressibilité critique des corps purs, nous citons :

1. Equation de LYDERSEN :

LYDERSEN a relié le facteur de compressibilité critique à la chaleur de vaporisation molaire par la relation suivante:

$$Z_c = \frac{1}{3.43 + 0.0067 H_v^2} \quad (269)$$

avec

Z_c : facteur de compressibilité critique,

H_v : chaleur de vaporisation molaire (kcal/g.mole).

Cette équation permet d'estimer Z_c avec un pourcentage de déviation moyenne par rapport à l'expérience de 3.8%.

2. Equation d'EDMISTER : (78)

Si P_c et T_c sont connus, EDMISTER suggère l'équation suivante pour estimer Z_c :

$$Z_c = 0.371 - 0.0343 \log P_c / [(T_c / T_b) - 1] \quad (270)$$

avec

P_c : pression critique (atm),

T_c : température critique (°K),

T_b : température d'ébullition (°K).

3. Corrélation de LEE - KEESLER : (78)

$$Z_c = 0.2901 - 0.0879 \omega \quad (271)$$

ω : facteur acentrique;

Z_c : facteur de compressibilité.

B.3-2 Mélanges des corps purs : (35)

Le facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs peut être estimé en utilisant la loi de KAY.

$$Z_c = \sum x_i Z_{c_i} \quad (272)$$

Z_c : facteur de compressibilité du mélange;

Z_{c_i} : facteur de compressibilité du constituant i ;

x_i : fraction molaire du constituant i .

B.4) Résultats donnés par les corrélations :

Les tableaux 24,25 et 26 donnent respectivement les valeurs de la pression, la température, le volume, la viscosité et le facteur de compressibilité critiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par calcul en utilisant différentes corrélations.

TABLEAU 24 : Valeurs de la température critique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	T _{c1}	T _{c2}	T _{c3}	T _{c4}	T _{c5}	T _{c6}	T _{c7}	T _{c8}
01	36.4	0.6250	454.6	214.2	195.6	314.9	194.8	196.6	197.3	172.9
02	45.0	0.6360	463.5	227.8	206.0	327.7	205.0	201.7	207.9	173.5
03	55.0	0.650	474.5	243.5	218.3	341.9	217.2	208.5	220.6	175.0
04	62.0	0.6780	485.8	254.6	230.4	344.8	229.5	218.6	234.4	177.9
05	66.0	0.6980	493.2	260.9	238.2	345.0	237.4	225.7	243.4	180.8
06	70.0	0.6990	497.1	267.2	242.3	352.3	241.7	227.9	247.2	181.8
07	74.0	0.7380	508.1	273.5	254.1	345.9	253.8	240.3	261.1	181.0
08	78.0	0.7220	509.1	279.8	254.8	359.1	254.5	238.4	260.5	188.1
09	82.0	0.7172	512.0	286.1	257.7	368.4	257.5	239.1	262.8	188.6
10	86.0	0.7166	515.6	292.4	261.4	376.2	261.4	241.0	266.2	181.4
11	90.0	0.7162	519.3	298.7	265.1	383.9	265.3	243.0	269.6	173.5
12	94.0	0.7188	523.6	305.0	269.5	390.5	269.8	245.8	273.8	183.2
13	98.0	0.7232	528.3	311.3	274.2	396.4	274.7	249.4	278.5	177.7
14	102.0	0.7279	533.1	317.6	279.0	402.1	279.8	253.0	283.3	171.7
15	106.0	0.7284	537.0	323.9	282.8	409.4	283.8	255.3	286.9	183.5
16	110.0	0.7286	540.7	330.2	286.5	416.9	287.7	257.5	290.5	196.2
17	114.0	0.7289	544.5	336.5	290.2	424.3	291.7	259.7	294.0	202.8
18	118.0	0.7297	548.4	342.8	294.0	431.6	295.7	262.1	297.7	197.0
19	122.0	0.7322	552.7	349.1	298.1	438.1	300.1	265.1	301.8	191.2
20	126	0.7369	557.5	355.4	302.8	443.7	305.1	269.1	306.5	197.4
21	130.0	0.7426	562.6	361.7	307.8	449.0	310.4	273.5	311.6	193.1
22	134.0	0.7468	567.3	368.0	312.3	454.8	315.2	277.4	316.2	195.2
23	138.0	0.7493	571.6	374.2	316.5	461.2	319.6	280.6	320.3	193.7
24	142.0	0.7502	575.5	380.5	320.2	468.4	323.6	283.2	323.9	190.1
25	146.0	0.7532	579.9	386.8	324.4	474.6	328.1	286.7	328.2	207.0
26	150.0	0.7558	584.2	393.1	328.5	481.0	332.5	290.1	332.3	203.3
27	154.0	0.7592	588.7	399.4	332.9	487.1	337.1	293.9	336.6	198.5
28	158.0	0.7618	593.0	405.7	337.0	493.4	341.4	297.3	340.7	210.5
29	162.0	0.7650	597.5	412.0	341.2	499.5	345.9	301.1	345.0	200.8
30	166.0	0.7667	601.5	418.3	345.0	506.3	350.0	304.2	348.9	212.0
31	170.0	0.7700	606.0	424.6	349.3	512.3	354.5	308.1	353.1	224.0
32	174.0	0.7700	609.5	430.9	352.6	519.7	358.1	310.5	356.5	224.0
33	178.0	0.7709	613.4	437.2	356.2	526.8	361.8	313.3	360.0	209.8
34	182.0	0.7730	617.5	443.5	360.1	533.3	365.9	316.6	364.0	223.0
35	186.0	0.7753	621.6	449.8	364.0	539.7	370.1	320.2	367.9	224.6
36	190.0	0.7773	625.7	456.1	367.8	546.3	374.1	323.6	371.8	214.9
37	194.0	0.7795	629.8	462.4	371.7	552.7	378.1	327.2	375.7	221.6
38	198.0	0.7818	633.9	468.7	375.6	559.1	382.1	330.8	379.7	221.4
39	202.0	0.7838	638.0	475.0	379.4	565.6	386.1	334.4	383.6	217.1
40	206.0	0.7853	641.9	481.3	383.1	572.3	389.9	337.6	387.3	221.7
41	210.0	0.7866	645.7	487.6	386.6	579.1	393.6	340.8	390.9	227.8
42	216.0	0.7959	653.5	497.1	394.2	586.1	401.2	349.8	398.6	233.9

43	225.0	0.7970	661.6	511.3	401.6	602.1	408.8	356.2	406.2	229.2
44	235.0	0.8010	671.2	527.0	410.6	618.7	417.8	365.1	415.4	239.6
45	245.0	0.8064	681.2	542.8	420.0	634.5	427.1	375.7	425.0	249.8
46	255.0	0.8104	690.7	558.5	429.0	651.0	435.7	384.4	434.2	224.3
47	265.0	0.8149	700.2	574.2	438.0	667.2	444.3	394.2	443.4	261.5
48	275.0	0.8210	710.2	590.0	447.5	682.5	453.1	405.4	453.2	266.9
49	285.0	0.8222	718.7	605.7	455.3	700.2	460.3	413.6	461.3	274.3
50	295.0	0.8256	727.8	621.5	463.9	716.8	467.9	423.4	470.2	274.2
51	305.0	0.8347	738.4	637.2	474.3	730.5	476.9	437.4	480.8	283.3
52	315.0	0.8332	745.9	653.0	481.0	749.4	482.6	444.3	488.0	291.9
53	325.0	0.8366	754.8	668.7	489.0	765.9	489.5	454.9	496.7	298.1
54	335.0	0.8407	763.9	684.5	498.0	782.0	496.3	466.3	505.6	298.1
55	345.0	0.8437	772.5	700.2	506.2	798.6	502.6	477.1	515.2	302.7
56	355.0	0.8470	781.2	716.0	514.5	815.0	508.6	488.5	522.7	307.8
57	365.0	0.8539	790.9	731.7	524.0	829.4	515.3	503.0	532.5	312.0
58	375.0	0.8512	797.6	747.5	530.0	849.0	519.4	510.1	538.9	-

Tc₁ : corrélation de CAVETT;

Tc₂ : corrélation de GULDBERG;

Tc₃ : corrélation de LEE KESLER;

Tc₄ : corrélation de MATHUR ;

Tc₅ : corrélation de EATON;

Tc₆ : corrélation d' ASPEN;

Tc₇ : corrélation de RIAZI et DAUBERT;

Tc₈ : corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR en utilisant la composition déterminée par CPG.

Les températures critiques sont données en degrés C.

TABLEAU 25 : Valeurs de la pression critique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées par différentes corrélations.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	Pc ₁	Pc ₂	Pc ₃	Pc ₄	Pc ₅	Pc ₆	Pc ₇	Pc ₈
01	36.4	0.6250	32.5	31.8	30.6	65.8	58.2	32.2	31.8	29.5
02	45.0	0.6360	31.6	31.2	30.1	62.7	58.3	31.0	31.1	29.8
03	55.0	0.650	30.7	30.6	29.7	59.5	58.6	30.0	30.5	30.3
04	62.0	0.6780	31.7	32.4	31.4	58.9	59.5	30.9	32.0	31.5
05	66.0	0.6980	32.5	33.9	32.8	58.9	60.2	31.9	33.3	32.9
06	70.0	0.6990	32.0	33.1	32.2	57.4	60.1	31.2	32.5	32.7
07	74.0	0.7380	34.4	36.8	35.5	58.7	61.5	34.1	35.9	34.8
08	78.0	0.7220	32.6	34.0	33.1	56.0	56.3	31.9	33.3	30.6
09	82.0	0.7172	31.6	32.6	31.8	54.2	56.0	30.8	31.9	27.9
10	86.0	0.7166	31.0	31.7	31.1	52.8	55.8	30.1	31.0	28.3
11	90.0	0.7162	30.4	30.8	30.3	51.4	55.7	29.5	30.2	29.3
12	94.0	0.7188	30.0	30.3	29.3	50.3	55.7	29.1	29.7	28.2
13	98.0	0.7232	29.8	30.0	29.6	49.3	55.7	28.9	29.4	29.6
14	102.0	0.7279	29.6	29.7	29.4	48.4	55.8	28.7	29.1	30.0
15	106.0	0.7284	29.1	29.1	28.8	47.2	55.7	28.2	28.4	28.7
16	110.0	0.7286	28.6	28.4	28.2	46.1	55.6	27.6	27.8	32.5
17	114.0	0.7289	28.1	27.8	27.6	45.0	51.9	27.0	27.1	25.9

18	118.0	0.7297	27.6	27.2	27.1	44.0	51.8	26.6	26.6	26.4
19	122.0	0.7322	27.3	26.8	26.7	43.1	51.8	26.2	26.1	26.9
20	126	0.7369	27.2	26.6	26.6	42.4	51.9	26.2	25.9	26.4
21	130.0	0.7426	27.1	26.5	26.5	41.7	52.0	26.2	25.8	29.7
22	134.0	0.7468	26.9	26.2	26.3	40.9	52.0	26.1	25.5	26.9
23	138.0	0.7493	26.6	25.9	25.9	40.1	52.0	25.8	25.2	27.7
24	142.0	0.7502	26.2	25.4	25.5	39.3	51.9	25.4	24.7	28.9
25	146.0	0.7532	25.9	25.0	25.2	38.6	49.0	25.2	24.4	25.0
26	150.0	0.7558	25.6	24.7	24.8	37.8	49.0	25.0	24.0	25.9
27	154.0	0.7592	25.4	24.5	24.6	31.2	49.0	24.9	23.8	26.9
28	158.0	0.7618	25.1	24.1	24.3	36.5	49.0	24.6	23.4	24.5
29	162.0	0.7650	24.9	23.9	24.1	35.9	49.0	24.5	23.2	26.4
30	166.0	0.7667	24.6	23.5	23.7	35.2	49.0	24.2	22.8	24.6
31	170.0	0.7700	24.4	23.3	23.5	34.6	46.5	24.1	22.5	22.5
32	174.0	0.7700	23.9	22.8	23.0	33.9	46.4	23.7	22.1	22.3
33	178.0	0.7709	23.5	22.4	22.6	33.2	46.3	23.3	21.7	23.9
34	182.0	0.7730	23.2	22.1	22.3	32.6	46.3	23.1	21.4	23.0
35	186.0	0.7753	22.9	21.8	22.0	32.0	46.3	23.0	21.1	22.5
36	190.0	0.7773	22.6	21.5	21.7	31.5	46.3	22.8	20.8	23.3
37	194.0	0.7795	22.3	21.2	21.4	30.9	44.1	22.6	20.5	22.0
38	198.0	0.7818	22.0	21.0	21.1	30.4	44.1	22.4	20.3	21.8
39	202.0	0.7838	21.8	20.7	20.8	29.9	44.1	22.3	20.0	22.0
40	206.0	0.7853	21.4	20.4	20.5	29.4	44.0	22.0	19.7	21.9
41	210.0	0.7866	21.1	20.1	20.2	28.8	44.0	21.8	19.4	21.6
42	216.0	0.7959	21.1	20.1	20.2	28.3	42.3	22.2	19.4	20.2
43	225.0	0.7970	20.3	19.3	19.4	27.2	42.2	21.5	18.6	20.2
44	235.0	0.8010	19.5	18.7	18.7	26.1	40.4	21.1	18.0	18.7
45	245.0	0.8064	18.5	18.2	18.2	25.1	40.4	20.8	17.5	18.0
46	255.0	0.8104	18.2	17.6	17.5	24.1	38.9	20.5	16.9	14.8
47	265.0	0.8149	17.6	17.1	16.9	23.2	38.9	20.2	16.4	16.8
48	275.0	0.8210	17.1	16.7	16.5	22.4	37.6	20.2	16.0	16.0
49	285.0	0.8222	16.3	16.0	15.8	21.5	36.3	19.7	15.4	15.5
50	295.0	0.8256	15.7	15.6	15.2	20.7	36.2	19.4	14.9	14.7
51	305.0	0.8347	15.3	15.4	15.0	20.1	31.2	19.7	14.7	13.6
52	315.0	0.8332	14.5	14.7	14.2	19.2	34.1	19.0	14.1	13.0
53	325.0	0.8366	14.0	14.3	13.7	18.6	33.1	18.9	13.7	12.4
54	335.0	0.8407	13.5	13.9	13.2	17.9	33.1	18.8	13.3	12.4
55	345.0	0.8437	13.1	13.6	12.9	17.4	32.3	19.0	13.0	11.3
56	355.0	0.8470	12.5	13.1	12.3	16.8	31.4	18.6	12.6	11.2
57	365.0	0.8539	12.2	12.9	12.1	16.3	30.7	18.9	12.3	11.0
58	375.0	0.8512	11.6	12.4	11.4	15.7	39.8	18.3	11.8	-

Pc_1 : corrélation de CAVETT;
 Pc_2 : corrélation de PENN - STATE;
 PC_3 : corrélation de LEE - KESLER;
 Pc_4 : corrélation de MA THUR;
 Pc_5 : corrélation de BENKO;
 Pc_6 : corrélation d'ASPEN;

P_{c7} : corrélation de RIAZI - DAUBERT;

P_{c8} : corrélation de ZIDELKHEIR - CHITOUR, la composition est déterminée par CPG.

Les valeurs de la pression critique sont exprimées en atmosphère.

TABLEAU 26 : Valeurs du volume critique, viscosité critique et le facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées.

F.P	T _{nav} (°C)	Sp.Gr	V _{c1}	V _{c2}	V _{cm}	μ _c	Z _c
01	36.4	0.6250	257.2	318.3	287.8	415.8	0.51
02	45.0	0.6360	270.5	327.5	299.0	406.4	0.52
03	55.0	0.650	284.8	337.0	310.9	397.0	0.53
04	62.0	0.6780	287.3	327.2	307.5	389.1	0.54
05	66.0	0.6980	287.1	318.7	302.9	385.3	0.55
06	70.0	0.6990	295.0	326.4	310.7	384.0	0.56
07	74.0	0.7380	287.2	303.6	295.4	380.0	0.58
08	78.0	0.7220	301.9	324.1	313.0	380.5	0.57
09	82.0	0.7172	312.4	336.5	324.5	379.7	0.57
10	86.0	0.7166	321.3	345.6	333.4	378.6	0.57
11	90.0	0.7162	330.3	354.6	342.4	377.5	0.57
12	94.0	0.7188	337.9	361.1	349.5	376.4	0.57
13	98.0	0.7232	344.8	365.9	355.4	375.4	0.57
14	102.0	0.7279	351.6	370.5	361.1	374.5	0.58
15	106.0	0.7284	360.5	379.0	369.7	373.4	0.58
16	110.0	0.7286	369.7	387.8	378.8	372.2	0.58
17	114.0	0.7289	379.0	396.6	387.8	371.0	0.58
18	118.0	0.7297	338.2	405.4	396.8	369.8	0.58
19	122.0	0.7322	396.5	411.8	404.2	368.9	0.58
20	126	0.7369	403.7	416.5	410.1	368.4	0.58
21	130.0	0.7426	410.4	420.2	415.3	368.3	0.59
22	134.0	0.7468	418.0	425.3	421.7	367.9	0.59
23	138.0	0.7493	426.6	432.2	429.4	367.3	0.59
24	142.0	0.7502	436.2	440.7	438.5	366.3	0.59
25	146.0	0.7532	444.7	447.2	445.9	365.9	0.59
26	150.0	0.7558	453.5	454.0	453.8	365.4	0.59
27	154.0	0.7592	461.9	460.1	461.0	365.2	0.60
28	158.0	0.7618	470.8	466.8	468.8	364.8	0.60
29	162.0	0.7650	479.5	473.1	476.3	364.6	0.60
30	166.0	0.7667	489.1	481.0	485.1	364.0	0.60
31	170.0	0.7700	497.9	487.3	492.6	364.0	0.61
32	174.0	0.7700	508.9	497.1	503.0	362.9	0.60
33	178.0	0.7709	519.4	506.1	512.7	362.2	0.60
34	182.0	0.7730	529.2	513.8	521.5	361.9	0.61
35	186.0	0.7753	538.9	521.3	530.1	361.6	0.61
36	190.0	0.7773	549.0	529.1	539.1	361.3	0.61
37	194.0	0.7795	559.0	536.8	547.9	361.2	0.61
38	198.0	0.7818	569.0	544.5	556.8	361.0	0.61

39	202.0	0.7838	579.3	552.4	565.8	360.9	0.61
40	206.0	0.7853	590.1	561.0	575.5	360.6	0.61
41	210.0	0.7866	601.1	569.9	585.5	360.2	0.61
42	216.0	0.7959	612.1	574.4	593.2	362.8	0.62
43	225.0	0.7970	638.9	596.9	617.9	361.4	0.62
44	235.0	0.8010	667.1	618.7	642.9	361.3	0.62
45	245.0	0.8064	694.7	639.1	666.9	362.1	0.62
46	255.0	0.8104	724.1	661.6	692.9	362.5	0.62
47	265.0	0.8149	753.7	683.7	718.7	363.3	0.63
48	275.0	0.8210	782.2	703.7	743.0	365.3	0.63
49	285.0	0.8222	816.2	731.7	773.7	365.0	0.63
50	295.0	0.8256	848.6	756.0	802.3	366.1	0.63
51	305.0	0.8347	875.6	772.3	823.9	370.6	0.64
52	315.0	0.8332	914.5	805.2	859.9	369.6	0.63
53	325.0	0.8366	948.8	831.0	889.9	371.6	0.63
54	335.0	0.8407	983.0	856.4	919.7	374.7	0.63
55	345.0	0.8437	1019.0	883.2	951.1	378.7	0.63
56	355.0	0.8470	1055.4	910.3	982.9	379.7	0.63
57	365.0	0.8539	1087.7	930.9	1009.3	385.2	0.64
58	375.0	0.8512	1133.2	970.2	1051.7	385.2	0.63

V_{c1} : corrélation de HALL;

V_{c2} : corrélation de BENSON;

$$V_{c1} + V_{c2}$$

$$V_{cm} = \frac{\text{-----}}{2.0}$$

μ_c : définition;

Z_c : corrélation d'EDMISTER.

Les valeurs de V_{ci} sont exprimées en $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$;

Les valeurs de μ_c sont exprimées en $\mu.cSt$.

Commentaires :

Les propriétés critiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut sont calculées en utilisant différentes corrélations proposées. Pour la température critique, les corrélations utilisées n'aboutissent pas à des valeurs de même ordre de grandeurs, par contre pour la pression critique, la majorité de corrélations utilisées donnent des valeurs approchées sauf pour deux corrélations (MATHUR et BENKO).

Pour les volumes critiques, les valeurs obtenues en utilisant les deux corrélations présentent des écarts plus ou moins faibles qui peuvent être considérés comme acceptables.

Pour le calcul de ces propriétés pour une fraction pétrolière donnée, la pression critique ne cause pas de problèmes, nous pouvons utiliser l'une des corrélations proposées (P_{c1} , P_{c2} , P_{c3} , P_{c6} , P_{c7} , ou P_{c8}). Par contre pour la température et le volume critiques, ce problème est posé.

Alors pour effectuer le bon choix de corrélations, nous avons essayé de calculer ces propriétés par la loi d'additivité en utilisant les résultats de la CPG. Nous présentons ci-dessous le tableau 27 des résultats obtenus :

TABLEAU 27 : Valeurs de la température, pression et volume critiques déterminées par CPG.

F.P	Tc (°C)	Pc (atm)	Vc (cm ³ / g.mole)
9	242.9	32.9	362.7
13	280.2	31.5	-
19	300.3	29.3	-
22	318.3	28.2	-
25	337.8	24.5	512.8
28	340.3	25.2	-
32	356.2	23.1	-
46	435.3	15.9	780.6
55	507.0	12.4	1100.5

La comparaison de ces résultats à ceux donnés dans les tableaux précédents, montre que les valeurs de la température critique (CPG) s'approchent plus aux valeurs obtenus par les corrélations de LEE-KESLER, de EATON et de RIAZI - DAUBERT. Par contre les valeurs de la pression critique s'approchent plus à celles obtenues par les corrélations de CAVETT et de RIAZI- DAUBERT. Quant aux valeurs du volume critiques, elles s'approchent plus des valeurs obtenues par la corrélation de HALL. Donc pour le calcul des propriétés critiques des fractions pétrolières, il est recommandé d'utiliser ces corrélations.

La température et la pression critiques sont déterminées aussi par CPG et ce en utilisant la corrélation de ZIDELKHEIR -CHITOUR et la composition déterminée par CPG. Les valeurs des pressions trouvées sont bonnes, par contre les valeurs de la température critique sont très loin des autres valeurs calculées, ceci peut être dû au fait que la corrélation de ZIDELKHEIR -CHITOUR donnant la température critique pour les corps purs n'est pas valable pour les fractions pétrolières.

La viscosité et le facteur de compressibilité critiques varient légèrement avec la température d'ébullition moyenne.

C) LES PROPRIETES THERMIQUES

I) Température d'ébullition :

I-1 Définition :

L'ébullition est une vaporisation rapide réalisée en absence d'air d'un liquide, sous l'effet d'une source thermique contrôlée qui fournit la chaleur nécessaire au changement d'état. Cette vaporisation se produit au sein même du liquide à une température bien déterminée : c'est la température d'ébullition sous une pression bien déterminée [6].

Pour un corps pur, la température d'ébullition reste constante pendant toute la durée de l'ébullition, contrairement aux corps purs, la température d'ébullition d'un mélange n' a pas de signification, nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition, qui correspond dans le cas des mélanges distillés dans un intervalle plus ou moins large de température à la température du point 50 % de la distillation [47].

Cependant, aucune de ces températures moyennes ne rend compte de la vraie température d'ébullition. En ce qui concerne les fractions pétrolières.

Dans le cas d'un découpage fin, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit des fractions pétrolières étroites (la différence entre le point initial et le point final est de dix degrés maximum), nous prendrons comme T_{mav} la moyenne arithmétique des températures initiales T_i et finales T_f de la distillation TBP de chacune des coupes pétrolières [47].

$$T_{mav} = \frac{T_i + T_f}{2.0} \quad (273)$$

I-2 Description de méthode expérimentale utilisée :

Les températures d'ébullition moyennes (T_{mav}) des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 sont déterminées en utilisant les résultats de la distillation TBP de ce pétrole. Les coupes pétrolières obtenues par la distillation TBP du brut HRS 162 sont étroites, ce qui nous a permis de prendre comme valeur de T_{mav} , la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de la distillation TBP de la coupe pétrolière.

I-3 Corrélations permettant d'estimer la température d'ébullition :

I-3.1 Corps purs :

Les températures normales des corps purs sont disponibles et données sur des tables en fonction de la nature du corps pur. A l'intérieur d'une même famille, cette propriété varie avec le nombre de carbone [8].

1. Corrélation de SUGDEN :

La température d'ébullition peut être estimée par une expression mathématique élaborée par SUGDEN faisant intervenir des contributions de groupes.

$$T_{eb} = \frac{637.0 (R_D)^{1.47} + B}{[P]} \quad (274)$$

T_{eb} : température d'ébullition (K);

R_D et $[P]$ sont des contributions de groupe respectivement de la réfraction molaire et du parachor. B est une constante qui est fonction de la famille chimique du composé. La température d'ébullition d'un corps pur peut être estimée à 5% par cette corrélation.

2. Certains auteurs, proposent une méthode de calcul de la température d'ébullition de corps purs basée sur la connaissance des indices de rétention obtenus par chromatographie en phase gazeuse, après avoir effectué une centaine de mesures sur des hydrocarbures polyaromatiques [84].

$$T_{eb} = 1.0672 I_r + 282.82 \quad (275)$$

T_{eb} : température d'ébullition normale (K);

I_r : indice de rétention des hydrocarbures.

3. Corrélation de STIEL et THODOS (33)

Une équation empirique a été développée par STIEL et THODOS pour le calcul de la température de l'ébullition normale des corps purs mais valable uniquement pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_{eb} = 1209.0 - \frac{1163.0}{1.0 + 0.0742 N^{0.85}} \quad (276)$$

N : nombre d'atome de carbone dans le composé;
Teb : température d'ébullition normale (K).

4. Corrélation de KREGLEWSKI et ZWOLINSKI : (85)

Pour les normales alcanes, KREGLEWSKI et ZWOLINSKI proposent une équation qui lie la température d'ébullition au nombre d'atomes de carbone pour un nombre de carbone supérieur ou égal à trois.

$$\log(1078 - T_{eb}) = 3.03191 - 0.0499901 N^{2.5} \quad (277)$$

$$\ln(1071.28 - T_{eb}) = 6.97596 - 0.116307 N^{2.3} \quad (278)$$

Teb : température d'ébullition normale (K);

N : nombre d'atome de carbone.

Le maximum de déviation atteint 0.1%.

5. Corrélation d'AMBROSE et SPRAKE : (100)

$$T_{eb} = 306.83 + 21.732 N - 0.1591 N^2 - 0.00406 N^3 \quad (279)$$

Teb : température d'ébullition (K);

N : nombre d'atomes de carbone.

6. Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR : (45)

C'est une corrélation polynomiale dont la variable est le nombre d'atomes de carbone.

$$T_{eb} = A + B N + C N^2 + D N^3 + E N^4 \quad (280)$$

Teb : température d'ébullition (K);

N : nombre d'atomes de carbone;

A, B, C, D, E : constantes données dans le tableau 28.

TABLEAU 28 : Valeurs des constantes A, B, C, D et E utilisées dans la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR.

Constantes	paraffines	naphthènes	oléfines	aromatiques
A	-158.708	-159.169	-168.96	-129.48
B	47.075	47.219	48.2139	41.8418
C	-1.74186	-1.60583	-1.80486	-1.25282
D	0.0409437	0.0302061	0.0419172	0.0217178
E	-0.000392147	-0.000200866	-0.000415893	-0.000160988

I-3.2 Mélanges de corps purs :

La température d'ébullition est une propriété additive. Pour un mélange de corps purs, nous pouvons la calculer selon la formule suivante :

$$T_{eb,m} = \frac{\sum T_{eb_i} x_i}{\sum x_i} \quad (281)$$

Teb_m : température d'ébullition du mélange;

Teb_i : température d'ébullition du constituant i;

x_i : fraction molaire du constituant i.

I-3.3 Fractions pétrolières :

1. Loi d'additivité:

Si nous connaissons la composition (X_P, X_N, X_A) de la fraction pétrolière en paraffines, naphthènes et aromatiques, nous pouvons écrire :

$$T_{eb} = X_p T_{eb_p} + X_N T_{eb_N} + X_A T_{eb_A} \quad (282)$$

T_{eb} : température d'ébullition de la fraction pétrolière;

T_{eb_i} ($i = p, n, a$) : température d'ébullition de la fraction pétrolière considérée respectivement comme une paraffine, un naphlène ou un aromatique.

I-4 Résultats donnés par l'expérience et par calcul :

Le tableau 29 donne les valeurs de la température d'ébullition des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience (distillation TBP) et par calcul (corrélations).

Commentaire :

Les valeurs de la température d'ébullition moyenne des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162, déterminées à partir des points initiaux et finaux de la distillation TBP ont été comparées à des valeurs calculées à partir de corrélations. Cette comparaison nous a mené à dire qu'à partir de la fraction pétrolière 4, les corrélations de STIEL - THODOS et de KREGLEWSKI - ZWOLINSKI représentent des écarts relatifs inférieurs à 4.50%.

Vue les valeurs de ces écarts par rapport à l'expérience obtenus, nous recommandons d'utiliser la corrélation de STIEL - THODOS pour calculer la température moyenne d'ébullition des fractions pétrolières.

TABLEAU 29 : Valeurs des points d'ébullition et de la chaleur spécifique à 20 °C calculées des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	T _{eb1} (°C)	T _{eb2} (°C)	e ₁ (%)	e ₂ (%)	CP ₁	CP ₂	CP ₃
01	36.4	0.6250	40.3	41.2	10.56	13.04	0.87	0.55	0.56
02	45.0	0.6360	50.0	50.9	11.04	13.02	0.87	0.55	0.56
03	55.0	0.650	61.6	62.5	12.09	13.66	0.86	0.53	0.55
04	62.0	0.6780	63.9	64.7	3.02	4.40	0.84	0.51	0.52
05	66.0	0.6980	66.1	66.9	0.12	1.41	0.82	0.49	0.51
06	70.0	0.6990	68.3	69.1	2.47	1.26	0.83	0.49	0.51
07	74.0	0.7380	72.6	73.4	1.88	0.08	0.80	0.47	0.48
08	78.0	0.7220	74.8	75.6	4.16	3.1	0.81	0.48	0.50
09	82.0	0.7172	83.5	84.3	1.84	2.81	0.82	0.48	0.50
10	86.0	0.7166	89.7	90.5	4.30	5.20	0.82	0.49	0.50
11	90.0	0.7162	92.02	92.8	2.25	3.11	0.82	0.49	0.50
12	94.0	0.7188	96.1	96.8	2.19	2.99	0.82	0.49	0.50
13	98.0	0.7232	98.1	98.8	0.05	0.08	0.82	0.48	0.50
14	102.0	0.7279	104.0	104.7	1.93	2.65	0.82	0.48	0.50
15	106.0	0.7284	110.1	110.8	3.82	4.50	0.82	0.48	0.50
16	110.0	0.7286	113.9	114.6	3.51	4.16	0.82	0.48	0.50
17	114.0	0.7289	117.6	118.3	3.18	3.80	0.82	0.48	0.50
18	118.0	0.7297	121.6	122.3	3.06	3.66	0.83	0.48	0.50
19	122.0	0.7322	127.1	127.8	4.19	4.76	0.83	0.48	0.50
20	126	0.7369	130.7	131.4	3.75	4.30	0.82	0.48	0.50
21	130.0	0.7426	134.5	135.2	3.49	4.03	0.82	0.48	0.49
22	134.0	0.7468	138.1	138.8	3.04	3.55	0.82	0.47	0.49

23	138.0	0.7493	143.3	144.0	3.83	4.34	0.82	0.47	0.49
24	142.0	0.7502	147.0	147.7	3.49	4.00	0.82	0.47	0.49
25	146.0	0.7532	150.4	151.1	2.98	3.46	0.82	0.47	0.49
26	150.0	0.7558	153.7	154.4	2.47	2.94	0.82	0.47	0.49
27	154.0	0.7592	160.5	161.3	4.24	4.72	0.82	0.47	0.49
28	158.0	0.7618	163.8	164.5	3.65	4.13	0.82	0.47	0.49
29	162.0	0.7650	167.0	167.8	3.08	3.55	0.82	0.47	0.49
30	166.0	0.7667	170.4	171.2	2.64	3.11	0.82	0.47	0.49
31	170.0	0.7700	173.5	174.3	2.07	2.55	0.82	0.47	0.49
32	174.0	0.7700	176.6	177.5	1.51	1.99	0.82	0.47	0.49
33	178.0	0.7709	179.9	180.8	1.08	1.56	0.82	0.47	0.49
34	182.0	0.7730	183.0	183.8	0.53	1.01	0.82	0.47	0.49
35	186.0	0.7753	186.0	186.9	0.01	0.47	0.82	0.47	0.49
36	190.0	0.7773	192.1	193.1	1.12	1.63	0.82	0.47	0.49
37	194.0	0.7795	195.1	196.0	0.55	1.05	0.82	0.47	0.49
38	198.0	0.7818	198.0	199.0	0.00	0.49	0.82	0.47	0.48
39	202.0	0.7838	201.0	202.1	0.48	0.04	0.82	0.47	0.48
40	206.0	0.7853	211.0	212.2	2.44	3.02	0.82	0.46	0.48
41	210.0	0.7866	212.4	213.6	1.15	1.72	0.82	0.46	0.48
42	216.0	0.7959	217.8	219.1	0.85	1.45	0.82	0.46	0.48
43	225.0	0.7970	228.6	230.1	1.60	2.26	0.82	0.46	0.48
44	235.0	0.8010	236.5	238.1	0.62	1.31	0.82	0.46	0.48
45	245.0	0.8064	246.6	248.4	0.64	1.40	0.82	0.46	0.48
46	255.0	0.8104	254.0	256.0	0.41	0.39	0.82	0.46	0.48
47	265.0	0.8149	264.8	267.1	0.09	0.79	0.82	0.45	0.47
48	275.0	0.8210	275.0	277.7	0.00	0.96	0.82	0.45	0.47
49	285.0	0.8222	286.0	289.0	0.33	1.40	0.82	0.45	0.47
50	295.0	0.8256	296.6	300.0	0.54	1.70	0.82	0.45	0.47
51	305.0	0.8347	304.8	308.5	0.08	1.13	0.82	0.45	0.47
52	315.0	0.8332	316.6	320.8	0.50	1.85	0.83	0.45	0.47
53	325.0	0.8366	326.0	330.6	0.30	1.73	0.83	0.45	0.47
54	335.0	0.8407	335.0	340.1	0.01	1.53	0.83	0.45	0.47
55	345.0	0.8437	343.9	349.4	0.33	1.29	0.83	0.45	0.47
56	355.0	0.8470	354.07	360.2	0.26	1.46	0.83	0.45	0.47
57	365.0	0.8539	362.2	368.8	0.77	1.03	0.83	0.45	0.46
58	375.0	0.8512	371.6	378.8	0.90	1.01	0.83	0.45	0.47

r_{eb_1} : corrélation de STIEL et THODOS;

r_{eb_2} : corrélation de KREGLEWSKI et ZWOLINSKI;

$r_{eb_{exp}} = T_{mav}$

$$e_1 = \frac{|Teb_1 - Teb_{exp}|}{Teb_{exp}} \cdot 100$$

$$e_2 = \frac{|Teb_2 - Teb_{exp}|}{Teb_{exp}} \cdot 100$$

CP₁ : corrélation empirique;

CP₂ : corrélation de FALLON;

CP₃ : corrélation donnée par l'API.

Les chaleurs spécifiques sont exprimées en Kcal /Kg . °C.

II) Chaleur spécifique , capacité calorifique :

II-1 Définition :

La chaleur spécifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids pour augmenter sa température de un degré .Elle s'exprime en cal/g.°C ou Btu/lb.°F.

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de un degré. Elle s'exprime en Kcal / °C ou Btu / °F.

De manière générale, on définit à pression constante C_p et à volume constant C_v :

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p ; C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

H : enthalpie du système ;

U : énergie interne du système .

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température , sauf pour les hydrocarbures légers (C5-). Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions pétrolières. La chaleur spécifique à pression constante à l'état vapeur est une fonction des mêmes variables , mais elle dépend en outre d'une façon très sensible de la pression[6].

II-2 Les corrélations :

Vu que nous ne disposons pas d'un dispositif qui nous permettra de mesurer la chaleur spécifique d'une substance (corps purs, fraction pétrolière, etc..), nous avons fait recours à l'utilisation des corrélations qui ont été proposées par certains auteurs et que leurs applications ont donné des résultats en bon accord avec ceux obtenus par l'expérience.

I-2.1 Corps purs :

Le graphique de la figure 36 montre la variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition pour différentes familles d'hydrocarbures[8].

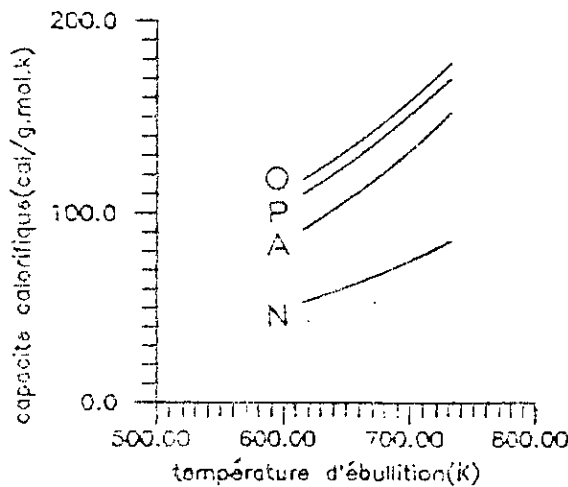


Figure 36 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition.

1. Corrélation de SMITH et TEJA: (86)

Ces auteurs estiment la chaleur spécifique par l'équation empirique suivante :

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (283)$$

T : température en degrés K ;

a, b et c : sont des constantes données dans la littérature ;

cp : chaleur spécifique en cal/g.mol.K ;

2. Corrélation de LAURIA BENSON : (35)

LAURIA BENSON représente la variation de la chaleur spécifique avec la température en dessous de la température d'ébullition ;

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (284)$$

C_p : chaleur spécifique exprimée en cal/gmole.K ;

A, B, C et D : constantes.

3. Corrélation de Missenard : (35)

$$C_p = A + BT + CT^2 \quad (285)$$

C_p : chaleur spécifique exprimée en cal/gmole.K ;

A, B et C sont des coefficients qui dépendent des groupements et de la température.

L'erreur excède rarement les 5%.

4. Corrélation donnée par l'API RP 44: (87)

L'API RP 44 propose une corrélation simple pour l'estimation des chaleurs spécifiques :

$$C_p = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad (286)$$

C_p : chaleur spécifique en Btu/lb.°R ;

T : température en degrés R ;

B, C, D, E, F : constantes données par des tableaux pour 140 corps purs .

II-2.2 Mélanges de corps purs :

Pour les mélanges à nombre fini de constituants , la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants: [31]

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_{wi} c_{pi} \quad (287)$$

c_p : chaleur spécifique liquide à pression constante exprimée en Btu/lb.°F ;

c_{pi} : chaleur spécifique liquide à pression constante des constituants i ;

x_{wi} : fraction massique du constituant i .

II-2.3 Fractions pétrolières :

1. Equation empirique : (47)

Pour une fraction pétrolière , il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante:

$$c_p = (0.0450Kuop + 0.233) + (0.440 + 0.01777Kuop).10^{-3}.T - 0.1530.10^{-6}T^2 \quad (288)$$

C_p : chaleur spécifique en Btu/lb.°F ;

T : Température comprise entre 0 et 1400°F ;

Kuop : Facteur de caractérisation de Watson .

2. Corrélation de Fallon et Watson: (47)

Fallon et Watson ont établi une équation empirique pour déterminer la chaleur spécifique des hydrocarbures liquides et des fractions pétrolières aux alentours de 0°F et aux températures réduites de 0.85.

$$C_p = [(0.355 + 0.128.10^{-2}API) + (0.503 + 0.117.10^{-2}.API).10^{-3}.T][\alpha] \quad (289)$$

$\alpha] = (0.05 \text{ Kuop} + 0.41) ;$
 T : température en degrés F ;
 Kuop : facteur de caractérisation de Watson ;
 Cp : chaleur spécifique en Btu/lb.°F .

3. Corrélation donnée par l'API: (31)

La chaleur spécifique d'une fraction pétrolière peut se calculer par l'expression suivante :

$$C_p = [0.6811 - 0.308 \cdot \text{SpGr} + (0.000815 - 0.0003065 \cdot \text{SpGr}) \cdot T] \cdot [0.055 \text{Kuop} + 0.35] \quad (290)$$

Cp : chaleur spécifique en Btu/Lb°F ;
 SpGr : Specific gravity 60°F/60°F ;
 T : température en degrés F ;
 Kuop : facteur de caractérisation de Watson .

4. Corrélation donnée par l'API RP 44 : (87)

L'API RP 44 propose une corrélation pour les fractions pétrolières liquides :

$$* T_r \leq 0.85$$

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2$$

$$A_1 = -1.17126 + (0.023722 + 0.024907 \cdot \text{SpGr}) \cdot \text{Kuop} + (1.14982 - 0.046535 \cdot \text{Kuop}) / \text{SpGr} \quad (291)$$

$$A_2 = 10^{-4} \cdot (1.0 + 0.82463 \cdot \text{Kuop}) \cdot (1.12172 - 0.27634 / \text{SpGr})$$

$$A_3 = -10^{-8} \cdot (1.0 + 0.82463 \cdot \text{Kuop}) \cdot (2.9027 - 0.70958 / \text{SpGr})$$

Cp : chaleur spécifique en Btu/lb.°F ;
 Tr : température réduite (T/Tc);
 T : température en degrés R ;
 Tpc : température pseudo-critique en degrés R ;
 Kuop: facteur de caractérisation de Watson ;
 SpGr: Specific gravity à 60°F/60°F.

$$* T_r > 0.85$$

$$C_p = B_1 + B_2 T + B_3 T^2 - \frac{R}{M} \left(\frac{\tilde{C}_p^0 - \tilde{C}_p}{R} \right) \quad (292)$$

$$B_1 = -0.35644 + 0.02972 \text{Kuop} + B_4 (0.29502 - 0.24846 / \text{SpGr})$$

$$B_2 = (-10^{-4}) \cdot [2.9247 - (1.5524 - 0.5543 \text{Kuop}) \cdot \text{Kuop} + B_4 (6.0283 - 5.0694 / \text{SpGr})]$$

$$B_3 = (10^{-7}) \cdot (1.6946 + 0.0884 \cdot B_4)$$

$$B_4 = \left[\left(\frac{12.8}{K} - 1.0 \right) \left(1.0 - \frac{10.0}{\text{Kuop}} \right) \text{SpGr} - 0.885 \right] (\text{SpGr} - 0.70) \times (10^{-4})^2$$

ceci pour : $10 < \text{Kuop} < 12.8$
 $0.70 < \text{SpGr} < 0.885$

Pour les autres cas : $B_4 = 0$

R : constante des gaz parfaits égale à 1.986 Btu/Lb.mole°R ;

M: masse molaire.

avec :

$$\frac{\tilde{C}_p^0 - \tilde{C}_p}{R} = -Pr_r \left[(0.660 - 0.92 \omega) T_r^2 + (0.831 + 3.0 \omega) T_r^3 + (0.145 + 1.16 \omega) T_r^4 + 0.526 \omega T_r^9 \right] \quad (293)$$

Pr : pression réduite ;

Tr : température réduite ;

ω : facteur acentrique .

II-3 Résultats donnés par calcul :

Le tableau 29 donne les valeurs de chaleur spécifique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par calcul (Corrélations).

Commentaire :

Nous avons calculé la chaleur spécifique des fractions pétrolières issues du pétrole HRS 162, à partir de trois corrélations, les résultats obtenus montrent que la chaleur spécifique à 20°C varie légèrement avec la température d'ébullition moyenne pour les fractions pétrolières.

Les valeurs obtenues par les corrélations de FALLON et celle de l'API convergent entre elles et tendent vers une valeur de 0.45 -0.47. Par contre les valeurs obtenues en utilisant la corrélation empirique donne de valeurs éloignées par rapport aux précédentes , ces valeurs qui tendent vers 0.82 Kcal/Kg°C montrent que ces fractions pétrolières ont une tendance paraffinique (Chaleur spécifique élevée).

Puisqu'il y'a une convergence entre les valeurs obtenues par deux corrélations , donc il est recommandé de calculer la chaleur spécifique des fractions pétrolières à partir de l'une de ces corélations (FALLON ou API), ou mieux la moyenne entre les deux.

III) Tension de vapeur :

III-1 Définition

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température spécifique de chaque corps pur. Il existe de nombreux diagrammes représentant les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures purs comportant huit (08) à dix (10) atomes de carbone dans la molécule. Quant aux hydrocarbures lourds, ils s'interviennent généralement que dans des mélanges très complexes et la connaissance de leur courbe de tension de vapeur ne présente pas d'intérêt[6].

La tension de vapeur des coupes pétrolières légères est mesurée indirectement par l'essai de la tension de vapeur REID (T.V.R.). La valeur de la T.V.R. mesurée à 37.8°C, exprimée en pression relative, est due pour une part à l'air emprisonné initialement dans l'appareil et pour le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolière qui sont vaporisées dans la bombe REID[88]. (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323).

III-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

Pour la détermination des tensions de vapeur des fractions pétrolières issues du pétrole HRS 162, nous n'avons pas utilisé la bombe pour la mesure de la tension de vapeur Reid, parce que les volumes des fractions pétrolières dont nous disposons ne sont pas suffisants.

Nous avons utilisé un dispositif permettant de mesurer la variation de la tension de vapeur d'une substance en fonction de la température[89].

Ce dispositif mis au point est donné sur la figure 37.

Pour effectuer un essai, nous avons suivi les étapes suivantes :

1- Nous démontons partiellement l'appareil et nous éliminons toute trace du liquide précédent.

2- Nous mettons dans l'ampoule le produit à étudier.

3- Al'aide de la pompe à vide, nous faisons le vide dans le système le plus poussé possible; nous isolons le système en fermant le robinet (7) placé au dessus du ballon et nous obtenons l'accès à la réserve par le robinet à 3 voies(9).

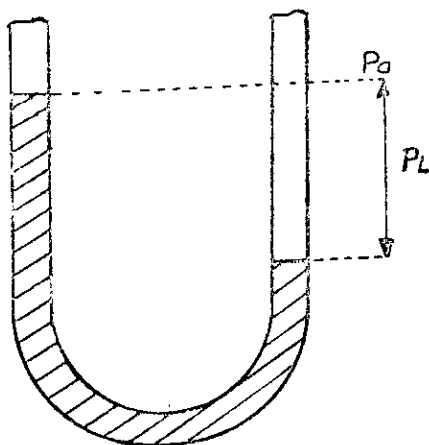
S'il n'y a pas de fuites, la pression reste constante, dans le cas contraire, nous détectons et nous éliminons les fuites avec la graisse au silicone et nous refons le vide.

4 - Une fois les fuites éliminées, nous allumons le chauffe ballon et nous laissons le liquide tomber goutte à goutte sur le thermomètre. Chaque goutte doit se vaporiser avant la suivante tombe.

5 - Dans un domaine de température proche de la température d'ébullition moyenne de la fraction pétrolière, nous avons noté la pression de vapeur en fonction de la température.

6 - Nous avons refait un à deux essais pour la même fraction pétrolière, si les résultats sont reproductibles avec une marge d'erreur qui peut aller jusqu'à ± 5 mmHg. Ensuite nous passons à une autre fraction pétrolière.

Pour fixer la température dans le ballon à une valeur donnée, nous avons utilisé un bain thermostaté. La pression de vapeur est mesurée de la façon suivante:



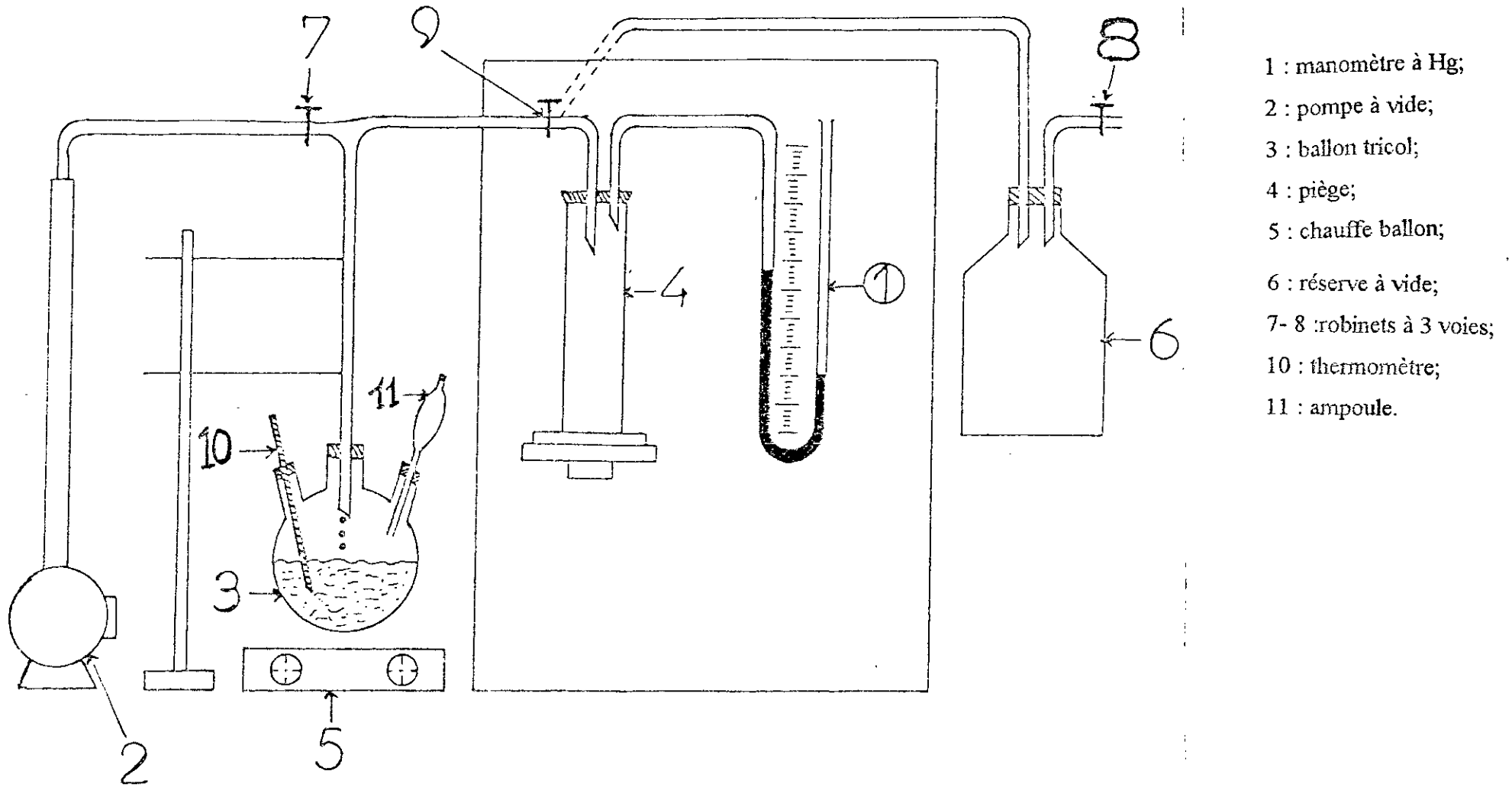


Figure 37 : Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de la pression de vapeur.

$$P_V = P_a - P_L$$

avec

P_V : pression dans l'appareil (Pression de vapeur) en mmHg ;

P_a : pression atmosphérique ;

P_L : pression lue sur le manomètre.

III-3 Corrélations :

Certains auteurs ont proposé des corrélations donnant la tension de vapeur , et qui donnent des bons résultats si nous les comparons à celles déterminées expérimentalement.

III-3.1 Corps purs :

1. Equation de CLAUSIUS CLAPEYRON: (33)

L'expression donnant la tension de vapeur en fonction de la température dérive de l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON:

$$\frac{d \ln P_V}{dT} = \frac{\delta H_V}{\delta Z R T^2} \quad (294)$$

Après intégration , nous obtenons l'expression suivante :

Avec :

$$\ln P_V = \frac{\delta H_{V_{ch}} (T_{ch} - c_2)^2}{\delta Z_{ch} R T_{ch}^2} \left[\frac{1}{T_{ch} - c_2} - \frac{1}{T - c_2} \right] \quad (295)$$

L'équation précédente a été proposée par FISHTINE.

L'expression de c_2 a été proposée par THOMSON:

$$c_2 = -18.00 + 0.19 \cdot T_{ch}$$

et δZ_{ch} est évaluée à 0.97.

2. La deuxième expression qui donne la tension de vapeur en fonction de la température est de la même forme que la précédente. (33)

A partir de la modification de l'expression de Watson qui est la suivante :

$$\delta H_V = \delta H_{V_{ch}} \cdot \left(\frac{1 - T/T_c}{1 - T_{ch}/T_c} \right)^m \quad (296)$$

Nous obtenons :

$$\ln P_V = \frac{\delta H_{V_{ch}}}{\delta Z_{ch} R T_{ch}} \left[1 - \left(\frac{(3 - 2T_{reb})^m}{T_{reb}} - 2m(3 - 2T_{reb})^{m-1} \times \ln T_{reb} \right) \right] \quad (297)$$

$m = 0.19$ pour tous les liquides ;

$$0.5 < T_{reb} < 0.6$$

Cette expression est valable pour estimer les pressions de vapeur, des solides et des liquides.

3. Equation d'ANTOINE : (90)

Généralement , cette équation est utilisée pour les composés organiques.

$$\log P_V = A - \frac{B}{T + C} \quad (298)$$

P_V : pression de vapeur en mmHg ;

A,B,C : coefficients d'Antoine , qui ont été déterminés pour 700 composés organiques ;

T : température en degrés celsius .

4. Equation de REIDEL: (35)

REIDEL a proposé une formule empirique , qui donne la pression de vapeur en fonction de la température.

$$\log P_v = A_1 - \frac{A_2}{T} + A_3 \ln T + DT^6 \quad (299)$$

P_v : pression de vapeur en mmHg ;

T : température en degrés Kelvin ;

Pour déterminer les coefficients A_1, A_2, A_3 , REIDEL définit :

$$\alpha = \frac{d \ln P_v}{d \ln T_r} \text{ et pose } \frac{d\alpha}{dT_r} = D$$

il a trouvé :

$$A_1 = -35\varphi ; A_2 = -36\varphi ; A_3 = 42\varphi + \alpha_c ;$$

$$A_4 = -\varphi ; \varphi = 0.00838(3.758 - \alpha_c) ; \quad (300)$$

$$\alpha_c = \frac{0.315\psi_{eb} + \ln P_c}{0.0838\psi_{eb} - \ln T_{reb}} ; \psi_{eb} = -35 + \frac{36}{T_{reb}} + 42 \ln T_{reb} - T_{reb}^6$$

P_c : pression critique en mmHg ;

T_c : température critique en degrés Kelvin ;

T_r : température réduite égale à T/T_c ;

T_{reb} : température réduite à T_{eb}/T_c

T_{eb} : température d'ébullition en degrés Kelvin.

5. Corrélation donnée par l'API project 44: (31)

$$\log P_{vr} = (\log P_{vr})^{(0)} + \omega (\log P_{vr})^{(1)} \quad (301)$$

Cette équation est valable pour une température réduite T_r constante.

ω : facteur acentrique ;

P_{vr} : pression de vapeur réduite égale à P_v / P_c ;

P_v : pression de vapeur en pounds par inch carré ;

P_c : pression critique en pounds par inch carré ;

avec :

$$(\log P_{vr})^{(0)} = c - 1.192 B$$

$$(\log P_{vr})^{(1)} = 4.93 B$$

$$c = 7 \log T_r - 0.118 A$$

$$A = \frac{36}{T_r} - 35 - T_r^6 + 96.73 \log T_r$$

$$B = \log T_r - 0.0364 A$$

T_r : température réduite égale à T/T_c ;

T : température en degrés Rankine ;

T_c : température critique en degrés Rankine ;

6. Equation de KALKWARF: (91)

$$\log P_v = A + \frac{B}{T} + C \log T + \frac{DP_v}{T^2} \quad (302)$$

P_v : pression de vapeur ;

A, B, C et D : des constantes expérimentales ;

T: température en degrés K ;

Cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur avec une excellente précision et dans toute son étendue. Cependant, elle n'est explicite ni en pression, ni en température. L'erreur moyenne est de 2.73%.

7. La tension de vapeur est aussi en fonction des propriétés critiques : (91)

$$\log \frac{P_v}{P_c} = -\frac{A(1-T_r)}{T_r} - 10^{8.68}(T_r - B)^2 \quad (303)$$

avec :

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

$$B = 1.8 - 6.2Z_c$$

Zc : facteur de compressibilité critique ;

Tr : température réduite ;

Pc : pression critique ;

Pv : pression de vapeur ;

8. Corrélation d'ABRAHMS: (92)

ABRAHMS a proposé pour les hydrocarbures liquides lourdes contenant l'azote ou les sulfures une relation de la forme :

$$\ln P_v = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + d \cdot T + E \cdot T^2 \quad (304)$$

A,B,C,D,E étant des paramètres définis de la façon suivante :

$$A = \ln \left(\frac{R}{V_w} \right) + \left(S - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{E_0}{R} \right) - \ln[(S-1)] + \ln \alpha$$

$$B = \frac{-E_0}{R} ; C = \frac{3}{2} - S ; D = \frac{S-1}{E_0/R} ; E = \frac{(S-3)(S-1)}{2(E_0/R)^2}$$

avec :

Vw : volume de Vander Walls ;

E0 : enthalpie de vaporisation d'un hydrocarbure liquide à T0 ;

S : nombre d'oscillations équivalente par molécule ;

R : constante des gaz parfaits (R = 82.03 cm³ atm /g.mole.K) ;

E0/R : exprimé en Kelvin ;

α : constante universelle égale à 0.0966 quand Pv est donnée en atmosphère et la température T en Kelvin.

Les trois paramètres fondamentaux Vw, S et E0/R ont une signification physique, ils reflètent la taille, la grosseur et les forces intermoléculaires de la molécule et ils sont calculés par les contributions de groupe. L'erreur commise varie de 1 à 28% à 200 torr, et de 0 à 30% à 760 torr.

9. Corrélation de HERMSEN : (93)

HERMSEN propose une corrélation empirique donnant la tension de vapeur des n-alcane.

$$P_v = 5.78 \times 10^5 \exp \left(\frac{-4.7222}{T_{760} - 100} \right) \quad (305)$$

$$T_{760} = 10.000 + 1.38855 \cdot T_{10} - 0.0002051 T_{10}^2$$

Pv : pression de vapeur en mmHg ;

Tp : température à la pression P mmHg en degrés Kelvin .

10. Equation de MILLER: « 94 »

$$\text{Ln}P_{\text{VR}} = \frac{-A}{T_r} \cdot \left[1 - T_r^2 + B(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right] \quad (306)$$

avec :

$$A = 0.4835 + 0.4605h$$

$$h = \frac{T_{\text{reb}} \text{Ln} \left(101 \cdot \frac{325}{P_c} \right)}{1 - T_{\text{reb}}}$$

$$B = \frac{h/A - (1 + T_{\text{reb}})}{(3 + T_{\text{reb}})(1 - T_{\text{reb}})^2}$$

P_{vr} : pression de vapeur réduite ;

T_{reb} : température réduite à T_{eb}/T_c ;

T_r : température réduite égale à T/T_c ;

T_{eb} : température d'ébullition en degrés Kelvin.

T : température ;

T_c : température critique .

11. Equation de WAGNER: (95)

WAGNER propose une équation donnant la pression de vapeur des hydrocarbures à chaîne longue.

$$\text{Ln}P_{\text{VR}} = \frac{a_1 x + a_2 x^{1/5} + a_3 x^{2.5} + a_4 x^5}{1 - x} \quad (308)$$

$$x = 1 - T_r$$

P_{vr} : pression de vapeur réduite égale à P_v/P_c ;

P_c : pression critique en Mpa ;

T_r : température réduite égale à T/T_c ;

T : température en degrés Kelvin ;

T_c : température critique en degrés Kelvin.

a_1, a_2, a_3, a_4 : constantes données sur des tables en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la nature de l'hydrocarbure.

12. Corrélation de CURL et PITZER: (96)

$$\text{Ln} P_{\text{VR}} = \text{Ln} P_r^{(0)} + \omega \text{Ln} P_r^{(1)} \quad (309)$$

avec :

ω : facteur acentrique est définie comme suit :

$$\omega = -\log P_r (\text{à } T_r = 0.7) - (10)$$

$$\text{Ln} P_r^{(0)} = \frac{1}{T_r} \left[-5.96346(1 - T_r) + 1.17639(1 - T_r)^{1.5} - 0.559607(1 - T_r)^3 - 1.31901(1 - T_r)^6 \right]$$

$$\text{Ln} P_r^{(1)} = \frac{1}{T_r} \left[-4.78522(1 - T_r) + 0.413999(1 - T_r)^{1.5} - 8.91239(1 - T_r)^3 - 4.98662(1 - T_r)^6 \right]$$

Ces deux équations ne sont pas valables au point critique ($P_r = 1.0$ et $T_r = 1.0$)

P_r : pression réduite égale à P/P_c ;

P : pression en mmHg ;

P_c : pression critique en mmHg ;

T_r : température réduite égale à T/T_c ;
 T : température en degrés Kelvin ;
 T_c : température critique en degrés Kelvin ;
 P_{vr} : pression de vapeur réduite.

13. A partir de la Cox-chart: (104)

c'est un abaque qui donne la tension de vapeur des paraffines, des naphènes et des aromatiques en fonction de leurs points d'ébullition à une température donnée .

III-3.2 Mélanges de corps purs : (6)

Qu'il s'agisse d'un mélange d'hydrocarbures purs connus ou des fractions pétrolières complexes, l'additivité des tensions de vapeur vraies met en cause des molécules ; par conséquent il faut pondérer cette propriété en fonction des pourcentages moléculaires de chaque constituant.

$$(T.V.V.)_m = \sum (T.V.V.)_i x_i \quad (310)$$

avec :

$(T.V.V.)_m$: tension de vapeur vraie du mélange à la température T ;

$(T.V.V.)_i$: tension de vapeur vraie d'un constituant i quelconque du mélange à la température T ;

x_i : fraction molaire de ce constituant i dans le mélange.

III-3.3 Fractions pétrolières :

Elle peut se mesurer comme celle d'un corps pur. L'étude des équilibres liquide-vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée. En réalité, on mesure cette tendance par un essai plus simple et qui donne la tension de vapeur REID ou TVR[6].

1. pour des domaines de température étroits nous avons l'expression suivante: [31]

$$\log P_v = \sum_{i=0}^6 A_i (X^i) \quad (311)$$

P_v : pression de vapeur en pounds/in² absolu.

$A_0 = 5.32159$; $A_1 = -4615.5003$; $A_2 = 2.6174539 \times 10^{+6}$;

$A_3 = -1.6013485 \times 10^9$; $A_4 = 4.3264211 \times 10^{11}$; $A_5 = -5.2576461 \times 10^{13}$;

$A_6 = 2.2744129 \times 10^{15}$.

$$X = \frac{T_{ch}' / T - 0.0002867(T_{ch}')}{748.1 - 0.2145(T_{ch}')}$$

T_{ch}' : température normale d'ébullition corrigée à $Kuop=12$ en °R ;

T : température absolue en °R ;

$\delta T = T_{ch} - T_{ch}' = 2.5f(Kuop - 12) \log P_v / 14.7$

T_{ch} : température normale d'ébullition en °R ;

f : facteur de correction ;

$f=1$ pour $T_{ch} > 400$ °F ;

$f=0$ pour $T_{ch} < 400$ °F ;

$f = \frac{T_{ch} - 659.7}{200}$ pour $200 < T_{ch} < 400$;

$Kuop$: facteur de caractérisation de Watson.

2. La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut être estimée à partir de la « Cox-chart », en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction pétrolière [104].

3. La loi d'additivité :

Dans le cas où, nous nous disposons de la composition en paraffine, naphène et aromatique de la fraction pétrolière, nous pourrions appliquer la loi d'additivité :

$$P_V = X_P P_{VP} + X_N P_{VN} + X_A P_{VA} \quad (312)$$

X_P, X_N et X_A : composition molaire en paraffine, naphène et aromatique.

P_{VP}, P_{VN} et P_{VA} : pression de vapeur calculée par la corrélation de

KITOUS-CHITOUR, et ce en supposant que la fraction pétrolière est une paraffine, naphène et un aromatique [26].

(P):

$$P_{VP} = -2.08902370568 \times 10^{-8} T_{cb}^5 + 1.48054516558 \times 10^{-5} T_{cb}^4 - 0.00428694272772 \times T_{cb}^3 + 0.64132280102 \times T_{cb}^2 - 50.2154768091 T_{cb} + 1666.57628855$$

(N):

$$P_{VN} = -2.82436425489 \times 10^{-8} T_{cb}^5 + 1.93311131892 \times 10^{-5} T_{cb}^4 - 0.0053379807742 \times T_{cb}^3 + 0.7545484335 T_{cb}^2 - 55.7557382539 T_{cb} + 1765.35728425. \quad (313)$$

(A):

$$P_{VA} = 1.18767564175 \times 10^{-6} T_{cb}^4 - 0.000781776020739 T_{cb}^3 + 0.195813865693 T_{cb}^2 - 22.2462726255 T_{cb} + 973.599203953.$$

T_{cb} : température d'ébullition en degrés celsius.

III-4 Résultats donnés par l'expérience et par calcul :

Le tableau 30 donne les valeurs de la tension de vapeur des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience.

Commentaire :

Nous avons essayé de calculer la pression de vapeur en utilisant de corrélations ou des abaques (généralement des corrélations et des abaques proposés pour les corps purs), mais malheureusement, les résultats obtenus sont loin de résultats expérimentaux, ceci ne veut pas dire que nos valeurs expérimentales ne sont pas bonnes, car ces valeurs globalement répondent aux normes d'un produit pétrolier. Mais par contre, ceci peut être expliqué par le fait que :

- Les corrélations ou abaques (cox-chart) utilisés sont donnés pour les corps purs, donc ils ne peuvent pas être utilisés pour les fractions pétrolières.

- La pression de vapeur n'est pas une grandeur additive.

La figure 38 montre la variation de la pression vapeur à 37.8°C des fractions pétrolières avec la température d'ébullition.

Cette courbe est représentée par la relation suivante :

$$P_V(\text{atm}) = 6.20938 - 0.100886 T_{cb} + 0.00063912 T_{cb}^2 - 1.77718 \times 10^{-6} T_{cb}^3 + 1.82876 \times 10^{-9} T_{cb}^4$$

cf = 0.84

T_{cb} : température d'ébullition en degrés c.

Le tableau 31 et la figure 39 montrent la variation de la pression de vapeur avec la température en allant d'une fraction pétrolière légère vers une fraction pétrolière lourde.

TABLEAU 30 : Valeurs de la pression de vapeur à 37.8°C des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P.	Pv(atm)	F.P.	Pv(atm)
22	0.48	39	0.30
25	0.45	40	0.31
27	0.37	41	0.32
28	0.32	42	0.32
29	0.32	43	0.30
30	0.32	44	0.31
32	0.31	45	0.29
33	0.31	46	0.31
34	0.31	47	0.30
35	0.30	48	0.30
36	0.30	49	0.30
37	0.30	50	0.30
38	0.29	52	0.30

TABLEAU 31 : Variation de la pression de vapeur avec la température pour différentes fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes.

T(°C) \ F.P.	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
22	0.47	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52	0.54	0.55	0.57	0.59	0.63
30	0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.39	0.40	0.42
43	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.39	0.40
52	0.27	0.29	0.30	0.32	0.33	0.36	0.36	0.36	0.37	0.39	0.40

Figure 38: Variation de la pression de vapeur à 37.8°C avec la température d'ébullition pour les fractions pétrolières issues du pétrole HRS 162.

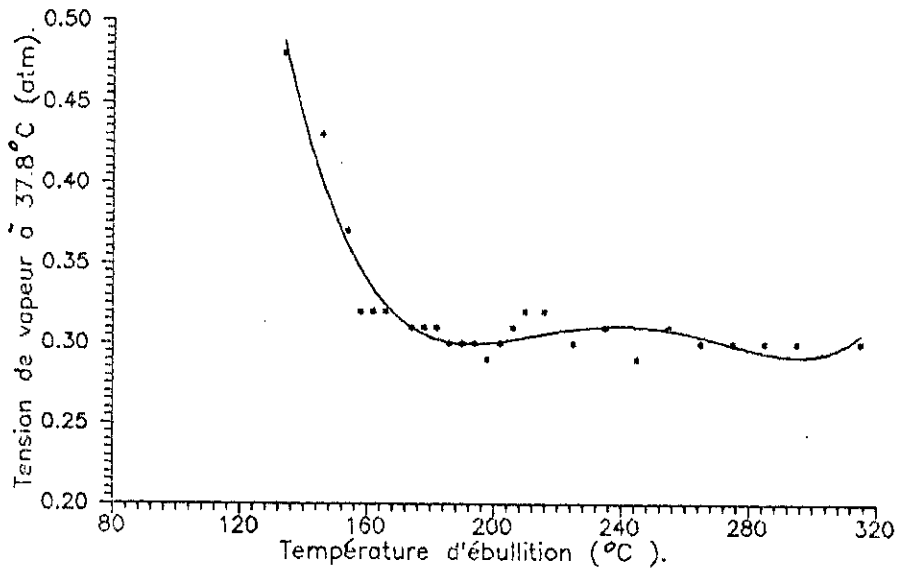
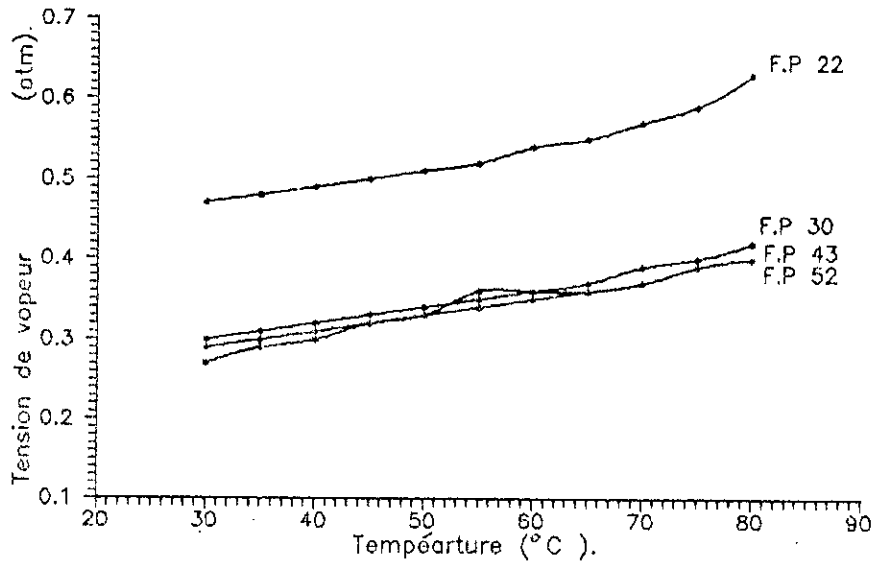


Figure 39: Variation de la tension de vapeur avec la température pour différentes fractions pétrolières.



IV facteur acentrique :

IV-1 Définition :

Soit l'équation des états correspondants à deux paramètres suivants :

$$PV = ZRT \quad ; \quad Z = f(T_r, P_r) \quad (314)$$

Cette équation est valable pour des molécules sphériques.

Dans le cas contraire , plusieurs types de paramètre ont été proposés pour représenter l'écart par rapport à la loi des états correspondants à deux paramètres (T_r, P_r). Parmi ces paramètres , nous avons le facteur de compressibilité critique, paramètre de RIEDEL α_c et le facteur acentrique ω . cependant le paramètre qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de PITZER qui tient compte de la sphéricité de la molécule [77].

IV-2 Corrélations :

Différentes corrélations ont été proposées pour rendre compte de cet écart:

1. Corrélation de PITZER: (35)

$$\omega = (-\log P_{VR})_{Tr=0.7} - 1.000 \quad (315)$$

ω : facteur acentrique ;

P_{VR} : pression de vapeur réduite prise à $tr = 0.7$

2. Corrélation d'EDMISTER: (78)

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (316)$$

P_c : pression critique en atm ;

θ : T_{cb}/T_c ;

T_{cb} : température d'ébullition (K) ;

T_c : température critique (K) .

3. Corrélation de LEE KESTLER: (35)

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^6} \quad (317)$$

θ : T_{cb}/T_c ;

3. Corrélation empirique de LEE KESLER: (78)

LEE et ESLEK proposent une corrélation empirique donnant le facteur acentrique pour les fluides ayant des $T_{reb} > 0.8$.

$$\omega = -7.904 + 0.1352Kuop - 0.007465Kuop^2 + 8.359T_{chr} + (1.408 - 0.01063Kuop) / T_{chr} \quad (318)$$

K : coefficient de caractérisation de Watson ;

T_{chr} : température d'ébullition réduite.

IV-3 Résultats:

Le tableau 32 donne les valeurs du facteur acentrique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées en utilisant différentes corrélations.

Commentaire :

Ce paramètre a été calculé par deux corrélations , les résultats obtenus montrent que pour les fractions légères, l'écart entre les deux valeurs du facteur acentrique (ω_1, ω_2) est important , par contre pour le reste des fractions pétrolières , cet écart est faible. Donc pour diminuer l'erreur commise par l'une ou l'autre de ces corrélations , nous recommandons de calculer le facteur acentrique à partir de la moyenne arithmétique des deux valeurs du facteur acentrique (ω_1, ω_2).

V) Enthalpies des hydrocarbures, chaleur latente de vaporisation:

V-1 Définition :

L'enthalpie d'un hydrocarbure pur ou d'une fraction pétrolière exprime la quantité totale de chaleur contenue dans cet hydrocarbure ou cette fraction dont l'état thermodynamique doit être défini par la pression et la température[6].

Les variations d'enthalpie entre deux états différents sont recherchés, car elles fournissent la quantité de chaleur à éliminer ou à fournir. Cette enthalpie s'écrit à pression constante:[6]

$$H = \int c_p dT + C \quad (319)$$

où C est la chaleur de vaporisation ; l'intégrale représente la chaleur spécifique à l'état liquide et vapeur.

La chaleur latente de vaporisation est définie comme étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids ou à une molécule liquide pour les vaporiser à température constante.

Elle s'exprime en cal/g, J/g ou Btu/lb.

V-2 Méthodes de mesure:

La détermination expérimentale de la pression de vapeur P_v , permet d'estimer la chaleur latente de vaporisation, et ce en mesurant la pression de vapeur en fonction de la température, la chaleur latente de vaporisation se déduit à partir de la pente de la droite représentant la variation de $\ln P_v$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

V-3 Corrélations :

A) Enthalpie des hydrocarbures :

A.1) Les corps purs :

Il existe des courbes donnant des enthalpies des principaux hydrocarbures légers paraffiniques, oléfiniques et aromatiques.

A.2) Les mélanges de corps purs :

Pour les mélanges de corps purs, les règles d'additivité sont les suivantes :[6]

A.2.1) En phase liquide:

$$H_L (\text{Kcal / mole}) = \sum_i H_{L_i} (\text{Kcal / mole}) \cdot X_i$$

avec

X_i : fraction molaire du constituant i ;

H_{L_i} : enthalpie du constituant i à l'état liquide ;

H_L : enthalpie du mélange liquide .

Cette relation est valable jusqu'au point critique tant que le mélange reste idéal, c'est à dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixtion.

A.2.2) Enthalpie vapeur :

A basse pression (0-1 atm) , l'enthalpie du mélange est donnée par :

$$H_V (\text{Kcal / mole}) = \sum_i H_{V_i} (\text{Kcal / mole}) \cdot Y_i \quad (320)$$

avec :

Y_i : fraction molaire du constituant i ;

H_{V_i} : enthalpie du constituant i à l'état vapeur ;

H_V : enthalpie du mélange vapeur.

A température constante, la variation d'enthalpie d'un mélange vapeur avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant la même masse molaire que le mélange.

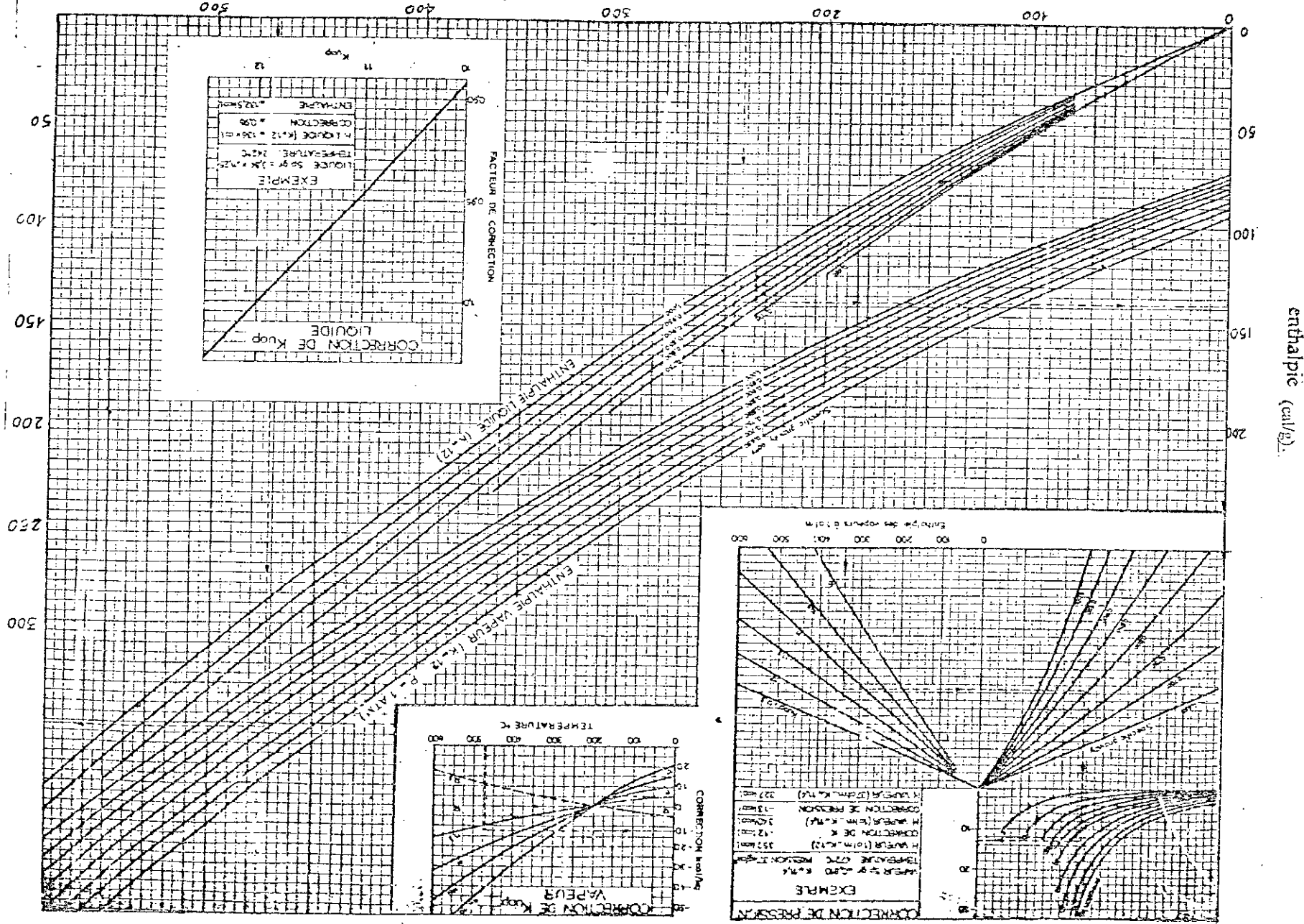


Figure 40 : Abaque général d'enthalpie des fractions pétrolières.

A.3) Fractions pétrolières :

Pour les fractions pétrolières , il existe un abaque (figure 40) donnant l'enthalpie liquide et vapeur des fractions pétrolières en fonction de leurs température mean average T_{mav} et le facteur de caractérisation Kuop.

B) Chaleur latente de vaporisation :

B.1) Les corps purs

La figure 41 montre la variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température pour les quatre familles:

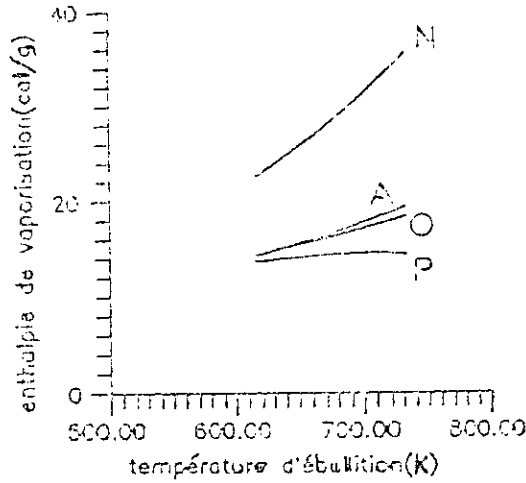


Figure 41 : Variation de la chaleur latente de vaporisation avec la température d'ébullition.

1. Equation de CLAPEYRON : (35)

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

$$\Delta H_v = RT \left(-\ln P_v + \text{constante} \right) \tag{321}$$

ΔH_v : chaleur latente de vaporisation (cal/g.mole) ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température ;

P_v : pression de vapeur .

2. Règle de MAXWELL: (6)

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température et à la même pression réduite. Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever sa masse molaire et sa pression critique , puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en multipliant la pression réduite de l'hydrocarbure non paraffinique par la pression critique de la paraffine , cette valeur de la tension de vapeur, associée à la température d'ébullition donne la chaleur de vaporisation cherchée.

3. Loi des états correspondants : (47)

$$d \left(\ln P_v \right) / d(1 - T_r) = -(\Delta H_v / RT_c)(1 / \Delta Z_v) \tag{322}$$

$-\frac{\Delta H_v}{RT_c}$: enthalpie de vaporisation réduite est dans ce cas fonction de deux paramètres qui sont :

$$\Delta Z_v \text{ et } d(\text{Ln } P_{vr}) / d(1/T_r) \quad (323)$$

P_{vr} : pression de vapeur réduite ;
 ΔZ_v : incrément ;
 T_r : température réduite .

4. Corrélation de PITZER : (35)

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique ω et la température réduite T_r .

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega(1 - T_r)^{0.454} \quad (325)$$

ω : le facteur acentrique .

4. Règle de TROUTON : (47)

La chaleur molaire de vaporisation H_v d'un liquide à la température d'ébullition et sous pression atmosphérique est directement proportionnelle à sa température d'ébullition T_{eb} exprimée en Kelvin.

$$H_v = K \cdot T_{eb} \quad (326)$$

H_v : chaleur de vaporisation ;
 T_{eb} : température d'ébullition .

Cette méthode n'est qu'approximative car la constante K varie selon les liquides de 15 à 26 pour les liquides les plus usuels.

Généralement K prend la valeur de 21.

5. Corrélation de CHEN: (35)

$$\Delta H_v = \frac{((3.978 RT_c T_{cbr}) - 3.938 - 1.555 \text{ Ln } P_c)}{1.07 - T_{cbr}} \quad (327)$$

T_c : température critique (K)
 P_c : pression critique (atm) ;
 T_{cbr} : température réduite rapportée à la température d'ébullition normale ;
 R : constante de gaz parfaits.

6. Corrélation de RIEDEL: (35)

$$\Delta H_v = 1.095 RT_c \left(T_{cbr} \frac{(\text{Ln } P_c - 1)}{0.930 - T_{cbr}} \right) \text{ (cal / g. mole) } \quad (328)$$

L'erreur varie de 1 à 4 % selon la famille d'hydrocarbure considérée.

T_c : température critique (K) ;
 T_{cbr} : température d'ébullition réduite ;
 P_c : pression critique (atm).

7. Equation de KLEIN: (33)

$$\Delta H_{\text{veb}} = R \cdot k \cdot T_{\text{eb}} (\text{Ln} P_c) \left(1 - \frac{1}{P_c (T_{\text{eb}} / T_c)^3} \right)^{1/2} \quad (329)$$

R = 1.9872 cal / K.mole

ΔH_{veb} : chaleur de vaporisation à la température d'ébullition en cal/mole ;

P_c : pression critique en atm ;

T_{eb} : température d'ébullition en degrés K ;

T_c : température critique en degrés K ;

K : constante qui varie en fonction de la température d'ébullition.

8.Relation de WATSON-THEISEN: (47)

$$\Delta H_v = \Delta H_{\text{vl}} \left(\frac{(1 - T / T_c)^n}{1 - T_{\text{eb}} / T_c} \right) \quad (330)$$

n est exprimé en fonction de T_{eb} et T_c .

WATSON propose n = 0.38 .

B.2) Mélanges de corps purs :

La chaleur latente de vaporisation est une propriété additive et la règle d'additivité est valable jusqu'au voisinage du point critique[6].

B.3) Fractions pétrolières :

1.La méthode de MAXWELL citée précédemment, peut être appliquée en assimilant la fraction pétrolière à une paraffine de température d'ébullition égale à la T_{mav} de la fraction pétrolière et de même la pression réduite. Cette dernière est calculée à partir de la pression pseudo-critique de la fraction.

2.Corrélation de NERST-BINGHAM: (35)

$$\Delta H_v = \frac{1}{M} (17 + 0.011 T) T_{\text{eb}} \quad (331)$$

ΔH_v : chaleur latente de vaporisation (cal/g.mole) ;

T : température d'ébullition sous 760 mmHg (°K) ;

M : masse molaire.

2.Equation de BRADFORD(47)

Elle permet l'obtention de l'enthalpie de vaporisation à une température donnée.

$$H_v = \frac{800 \cdot M^{0.72}}{M} (1 - T_r)^{0.39} \quad (332)$$

M : masse molaire ;

T_r : température réduite ;

2.Corrélation de RIAZI et DAUBERT: (19)

$$\theta = a.\theta_1.\theta_2^c \quad (333)$$

avec :

a, b, c sont des constantes données dans le tableau 33;

θ_1, θ_2 : couples de paramètres caractérisant les forces et la taille moléculaire d'un composé;

θ : chaleur de vaporisation en Btu/Lb.mole ;

T_{eb} : température d'ébullition normale en degrés R ;

SpGr : spécifique gravity 60°F/60°F ;

I : facteur de caractéristique de Huang ;

n : indice de réfraction ;

C/H : rapport massique carbone - Hydrogène;

M : masse molaire .

TABLEAU 33 : Valeurs des paramètres définissant les relations de RIAZI et DAUBERT.

θ	θ_1	θ_2	a	b	c	Erreur(%)
$(\Delta H_v)_1$	T_{eb}	SpGr	8.20613	1.14086	9.77089	1.6
$(\Delta H_v)_2$	T_{eb}	I	8.7718	1.13529	0.024139	1.6
$(\Delta H_v)_3$	M	I	2252.1	0.5379	0.48021	2.6
$(\Delta H_v)_4$	M	C/H	344.44	0.72511	0.15676	2.7

3. Abaque du WUITHIER: (5)

L'abaque donné sur la figure 40 permet d'avoir les enthalpies liquide et vapeur H_L, H_v des fractions pétrolières, la chaleur latente de vaporisation se déduit par :

$$\Delta H_v = H_v - H_L$$

(334)

4. Loi d'additivité :

Si on parvient à déterminer la composition d'une fraction pétrolière en paraffines, naphthènes et aromatiques, la règle d'additivité peut être appliquée en écrivant :

$$\Delta H_v = \Delta H_{VP} \cdot X_P + \Delta H_{VN} \cdot X_N + \Delta H_{VA} \cdot X_A$$

(335)

X_P, X_N et X_A : composition globale en paraffines, en naphthènes et aromatiques.

Les ΔH_{vi} peuvent être déterminées à partir de la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR [45]

$$\Delta H_v = A + BN + CN^2 + DN^3 + EN^4$$

(336)

ΔH_v : chaleur de vaporisation (Kcal/mole) ;

N : nombre d'atomes de carbone ;

A, B, C, D, E : constantes données par le tableau 34.

TABLEAU 34 : Valeurs de paramètres définissent les équations de ZIDELKHEIR-CHITOUR.

Famille	P	N	O	A
constantes				
A	1.89756	4.17028	53.9222	9.85228
B	0.982993	0.281567	-5.68698	-1.31016
C	-0.0272393	0.0494028	0.324659	0.210676
D	0.000385756	-0.00328003	-0.0096787	-0.0102073
E	0	6.52737×10^{-5}	0.000113316	0.000171311

V-4 Résultats :

Le tableau 32 donne les valeurs de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées.

Le tableau 35 donne quelques valeurs de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 déterminées expérimentalement.

Commentaire :

Les valeurs de la chaleur latente de vaporisation expérimentales sont déterminées à partir des valeurs expérimentales des pressions de vapeur en traçant $\ln P_v$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Ceci a été fait pour quelques fractions pétrolières, les résultats obtenus sont faibles parce que l'appareillage utilisé pour la détermination de la pression de vapeur n'était pas fiable et étanche, aussi les variations de la pression de vapeur en fonction de la température effectuées étaient loin du point d'ébullition moyen de la fraction pétrolière. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons abandonné cette méthode et nous avons fait recours aux méthodes de calcul (Corrélations).

Généralement les valeurs de la chaleur latente de vaporisation calculées par différentes corrélations s'approchent entre elles. La chaleur latente de vaporisation est une propriété additive donc, la méthode qui donne des résultats les plus proches à la réalité, normalement c'est l'application de la loi d'additivité en utilisant la composition déterminée par CPG et les valeurs de H_{VP} , H_{VN} , H_{VA} sont déterminés à partir de la corrélation de ZIDELKEIR-CHITOUR.

Par comparaison aux valeurs trouvées par cette méthode, nous remarquons que la corrélation de RIAZI et DAUBERT 2 donne les valeurs les plus proches à celles déterminées par CPG.

Les valeurs des H_{V_i} sont exprimées en Kcal/Kg.

TABLEAU 35 : Valeurs de la chaleur latente de vaporisation déterminée expérimentalement des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

FP	H_{vexp}	FP	H_{vexp}
22	21.5	36	13.6
25	14.1	37	17.9
27	22.4	38	15.2
28	29.4	39	17.5
29	24.6	40	18.00
30	17.1	41	16.7
33	20.5	42	15.7
34	16.2	43	21.1
35	15.3		

VI) Conductivité thermique :

VI-1 Définition :

La conductivité thermique λ exprime le flux de chaleur dans un milieu homogène, rapporté à l'unité de temps, de surface perpendiculaire à la direction du flux et au gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie.

L'unité de conductivité thermique pratique est $\text{Kcal/h.m}^2 \cdot ^\circ\text{C/m}$ ou $\text{Btu/hr.sq.ft.}(^\circ\text{F/ft})$.

La conductivité thermique des liquides est une fonction décroissante de la température. [6]

VI-2 Corrélations:

VI-2.1 Corps purs liquides :

Aux basses pressions (< 500 psia), la corrélation suivante proposée par P.A. CHALAVAPPAN, IBRAHIM, KULOOR (105) est valable pour les hydrocarbures liquides dont la température réduite T_r est comprise entre 0.25 et 0.80.

$$\lambda = \frac{C.M^n}{V_m} \frac{3 + 20(1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20(1 - 528/T_c)^{2/3}} \quad (337)$$

λ : conductivité thermique en $\text{Btu/hr.ft}^2 \cdot ^\circ\text{F/ft}$;

c, n : constantes données ci-après ;

M : masse molaire ;

V_m : volume molaire ;

T_r, T et T_c sont exprimés en degrés Rankine .

Pour les hydrocarbures à chaîne linéaire branchées :

$$n = 1.001 \text{ et } c = 1.676 \cdot 10^{-3}$$

Pour les hydrocarbures branchés et les cycliques :

$$n = 0.7717 \text{ et } c = 4.079 \cdot 10^{-3}$$

Aux températures élevées supérieures aux températures normales d'ébullition la corrélation suivante proposée par KANITKAR et THODOS [106], permet le calcul de la conductivité thermique selon le domaine de pression :

$$\lambda = \alpha \frac{\exp(\beta \cdot p_r)}{K} \quad P < 100 \text{ atm}$$
$$\alpha = \frac{7.137 \cdot 10^{-3}}{\beta^{3.322}} \quad ; \quad \beta = 0.40 + \frac{0.986}{\exp(0.58K)} \quad (338)$$

$$K = (T_c)^{1/6} \cdot M^{1/2} (P_c)^{2/3}$$

p_r : masse volumique réduite ;

Les températures sont exprimées en degrés Rankine et les pressions en atm.

Aux pressions élevées dépassant les 500 psia (34 atm), la corrélation est celle proposée par LENOIR (107) :

$$\lambda_2 = \lambda_1 \cdot C_2 / C_1$$

λ_1 : conductivité thermique désirée à température et pression données ($\text{Btu/hr.ft}^2 \cdot ^\circ\text{F/ft}$).

λ_2 : conductivité thermique à la même température mais à une autre pression (pression atmosphérique en général)

C_1 et C_2 : facteurs de conductivité , donnés sur des figures.

VI-2.2 Mélanges de corps purs liquides :

La conductivité thermique des mélanges liquides est donnée par la relation suivante : (35)

$$\lambda_m = \sum_i \sum_j \phi_j \lambda_{ij} \quad (339)$$

où :

$$\lambda_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1}$$

$$\phi_i = \frac{X_i V_i}{\sum_j X_j V_j} \text{ et } \sum_i \phi_i = 1$$

V_i : volume du constituant i (cm^3/gmole) ;

ϕ_i : est la fraction volumique du constituant i ;

λ_{ij} : peut être évaluée de différentes manières: moyenne géométrique, arithmétique,...

- moyenne géométrique:

$$\lambda_{ij} = \sqrt{\lambda_i \lambda_j} \quad (340)$$

- moyenne arithmétique:

$$\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j) / 2 \quad (341)$$

V-2.3 Fractions pétrolières liquides :

Pour la détermination des conductivités thermiques des fractions pétrolières liquides , nous avons:

1. Corrélation de KERN: (103)

$$\lambda = \frac{0.06775}{d} (1.0096 - 0.0003T) \quad (342)$$

T : température en $^{\circ}\text{F}$;

λ : conductivité thermique $\text{Btu/hr.sq.ft}(^{\circ}\text{F/ft})$;

d : densité à la température T .

2. Corrélation de SATO et REIDEL: (31)

$$\lambda = \frac{1.104576}{M^{0.5}} \left(\frac{3 + 20(1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20(1 - T_{chr})^{2/3}} \right) \quad (343)$$

$T_{chr} = T_{ch}/T_c$;

$T_r = T/T_c$.

Les températures sont exprimées en degrés Rankine .

λ : conductivité thermique en $\text{Btu/hr.sq.ft}(^{\circ}\text{F/ft})$

M : masse molaire ;

T : température .

VI-3 Les résultats:

Le tableau 32 donne les valeurs de la conductivité thermique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées à partir des corrélations.

Commentaire :

Nous avons calculé la conductivité thermique à 20°C par deux corrélations: corrélation de KERN et la corrélation de SATO-REIDEL. Les résultats obtenus par les deux corrélations convergent entre elles (chose qui n'est pas observée pour les quatre premières fractions)

La conductivité thermique à 20°C varie légèrement avec la température d'ébullition et les valeurs obtenues tendent vers la valeur 0.12.

Pour le calcul de la conductivité thermique des fractions pétrolières, il est recommandé d'utiliser l'une de ces deux corrélations ou encore la moyenne entre les deux.

Les valeurs de λ_i sont exprimées en Kcal/hr.m²(°C/m).

TABLEAU 32 : Valeurs du facteur acentrique de la chaleur latente de vaporisation et de la conductivité thermique à 20°C calculées pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut HR162.

F.P.	ω_1	ω_2	ΔH_{V1}	ΔH_{V2}	ΔH_{V3}	ΔH_{V4}	ΔH_{V5}	λ_1	λ_2	H_L	H_V	ΔH_{V6}
1	0.21	0.50	86.1	69.0	80.4	87.2	91.4	0.16	0.13	-	-	-
2	0.23	0.51	84.3	67.8	79.1	85.7	87.2	0.16	0.13	-	-	-
3	0.26	0.51	82.5	66.5	77.7	84.1	82.8	0.15	0.13	30	115	85
4	0.26	0.48	83.3	67.4	78.8	84.3	82.5	0.15	0.13	30	115	85
5	0.25	0.45	84.2	68.3	79.8	84.6	83.1	0.14	0.14	35	115	80
6	0.27	0.46	83.0	67.4	78.8	83.7	80.8	0.14	0.14	38	118	80
7	0.24	0.41	85.9	69.9	81.7	85.2	83.2	0.14	0.14	40	118	78
8	0.27	0.44	82.9	67.1	78.9	83.3	85.9	0.14	0.14	45	120	75
9	0.29	0.46	81.1	66.1	77.4	82.0	82.5	0.14	0.13	45	120	75
10	0.31	0.47	79.8	65.1	76.2	81.1	80.2	0.14	0.13	45	122	77
11	0.32	0.48	78.5	64.2	75.2	80.2	78.1	0.14	0.13	48	128	80
12	0.33	0.49	77.6	63.5	74.4	79.5	76.4	0.14	0.13	53	128	75
13	0.34	0.49	76.9	63.0	73.8	78.9	75.0	0.14	0.13	55	128	73
14	0.35	0.50	76.3	62.5	73.3	78.3	73.5	0.14	0.13	55	130	75
15	0.36	0.50	75.2	61.7	72.4	77.5	71.7	0.14	0.13	56	132	76
16	0.38	0.52	74.1	61.0	71.5	76.7	71.0	0.14	0.13	60	134	74
17	0.39	0.52	60.2	70.6	76.0	73.9	88.9	0.14	0.13	62	135	73
18	0.40	0.53	72.2	59.5	69.8	75.2	72.2	0.14	0.13	64	135	71
19	0.41	0.54	71.4	58.9	69.1	74.6	70.6	0.14	0.13	59	135	66
20	0.42	0.54	70.8	58.5	68.7	74.1	69.4	0.14	0.13	70	140	70
21	0.43	0.54	70.4	58.2	68.3	73.7	68.6	0.13	0.13	72	145	73
22	0.44	0.55	69.8	57.8	67.9	73.2	67.1	0.13	0.13	75	145	70
23	0.45	0.55	69.1	57.3	67.3	72.6	65.8	0.13	0.13	78	146	68
24	0.46	0.60	68.2	56.6	66.5	71.9	64.4	0.13	0.13	78	148	70
25	0.47	0.56	67.6	56.2	66.0	71.4	67.6	0.13	0.13	80	150	70
26	0.48	0.57	66.9	55.7	65.4	70.8	66.3	0.13	0.13	81	150	69
27	0.49	0.57	66.3	55.2	65.0	70.3	65.1	0.13	0.13	85	151	66
28	0.50	0.58	65.7	54.8	64.4	69.8	63.9	0.13	0.13	90	155	65
29	0.51	0.58	65.1	54.4	63.9	69.3	62.7	0.13	0.13	92	155	63
30	0.52	0.59	64.5	53.8	63.4	68.7	61.6	0.13	0.13	92	157	65
31	0.53	0.60	63.9	53.4	62.9	68.2	64.4	0.13	0.13	95	160	65
32	0.54	0.61	63.1	52.8	62.2	67.6	63.0	0.13	0.13	98	162	64
33	0.57	0.62	62.4	52.3	61.6	67.0	61.6	0.13	0.12	100	165	65
34	0.57	0.62	61.8	51.9	61.1	66.5	60.6	0.13	0.12	100	165	65
35	0.58	0.63	61.3	51.4	60.6	65.0	59.6	0.13	0.12	105	168	63
36	0.59	0.64	60.7	51.0	60.1	65.0	58.4	0.13	0.12	108	170	62
37	0.60	0.64	60.1	50.6	59.6	65.0	60.6	0.13	0.12	110	172	62
38	0.61	0.65	59.6	50.2	59.1	64.5	59.5	0.13	0.12	110	175	65
39	0.62	0.66	59.0	49.8	58.7	64.0	58.5	0.13	0.12	110	175	65
40	0.63	0.66	58.5	49.3	58.2	63.5	57.5	0.13	0.12	115	178	63

Suite tableau 32.

F.P.	ω_1	ω_2	ΔH_{V1}	ΔH_{V2}	ΔH_{V3}	ΔH_{V4}	ΔH_{V5}	λ_1	λ_2	H_L	H_V	ΔH_{V6}
41	0.64	0.67	57.9	48.9	57.7	63.0	56.5	0.13	0.12	115	180	65
42	0.65	0.67	57.5	48.7	57.4	62.6	58.3	0.13	0.12	120	180	60
43	0.67	0.69	56.2	47.6	56.2	61.4	55.9	0.13	0.12	135	188	53
44	0.70	0.71	54.9	46.7	55.1	60.3	56.1	0.13	0.12	138	192	54
45	0.73	0.73	53.8	45.8	54.1	59.3	53.9	0.12	0.12	145	200	55
46	0.75	0.75	52.7	44.9	53.1	58.2	54.0	0.12	0.12	150	205	55
47	0.78	0.77	51.6	44.1	52.2	57.2	51.9	0.12	0.12	158	210	52
48	0.80	0.78	50.7	43.4	51.4	56.2	52.0	0.12	0.12	165	215	51
49	0.83	0.81	49.5	42.5	50.3	55.1	51.7	0.12	0.12	172	222	50
50	0.85	0.83	48.5	41.5	49.4	54.1	49.6	0.12	0.11	180	230	50
51	0.87	0.84	47.8	41.2	48.8	53.4	49.7	0.12	0.11	185	235	50
52	0.90	0.87	46.6	40.3	47.7	52.3	49.1	0.12	0.11	195	240	45
53	0.93	0.90	45.7	39.6	46.9	51.4	48.6	0.12	0.11	205	258	53
54	0.95	0.92	44.9	38.9	46.2	50.5	47.0	0.12	0.11	210	255	45
55	0.97	0.94	44.2	38.4	45.6	49.9	46.6	0.12	0.11	220	260	40
56	1.0	0.97	43.2	37.6	44.7	48.8	46.2	0.12	0.11	220	268	48
57	1.0	0.98	42.6	37.2	44.2	48.1	46.0	0.12	0.11	235	275	40
58	1.0	1.0	41.6	36.4	45.2	47.1	-	0.12	0.11			

ω_1 : Corrélation de LEE-KESLER ;

ω_2 : Corrélation d'EDMISTER ;

ΔH_{V1} : Corrélation de TROUTON ;

ΔH_{V2} : Corrélation de RIAZI et DAUBERT ;

ΔH_{V3} : Corrélation de RIAZI et DAUBERT ;

ΔH_{V4} : Corrélation de BRADFORD ;

ΔH_{V5} : Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR (Composition CPG);

$\Delta H_{V6} = H_L - H_V$: Abaque de WUTTHIER ;

λ_1 : Corrélation de KERN ;

λ_2 : Corrélation de SATO-REIDEL .

VI) Le pouvoir calorifique :

VI-1 Définition :

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité de chaleur libérée **par unité de** masse ou de volume du combustible, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO₂ et H₂O. Le combustible est pris, sauf mention contraire, à l'état liquide et à une température; généralement 20°C. L'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température. On fait la distinction entre pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI) selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux[9].

VI-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

L'essai effectué suit la norme ASTM D240, qui consiste à mettre une masse de l'échantillon à analyser comprise entre 0.7 et 1.1 g dans une capsule, dans laquelle on plonge un filament (en alliage de Nickel) et introduire le tout dans une bombe. Cette bombe une fois remplie avec l'oxygène est introduite dans le calorimètre. Ce dernier est couplé à un enregistreur sur lequel après la fin de la combustion (équilibre thermique atteint), la valeur du pouvoir calorifique s'affiche. Cette valeur doit être corrigée en retranchant les chaleurs de combustion du filament et des acides formés lors d'essai (HNO₃).

Le schéma de principe du montage expérimental est donné sur la figure 42.

Nota:

Avant l'utilisation du calorimètre, il doit être étalonné en utilisant de l'acide benzoïque (Standardisation).

VI-3 Corrélations :

VI-3.1 Corps purs:

La figure 43 montre la variation du pouvoir calorifique inférieur avec la masse volumique à 15°C pour les hydrocarbures purs de différentes familles.

VI-3.2 Fractions pétrolières :

Pour les combustibles gazeux, le calcul du pouvoir calorifique supérieur et inférieur peut s'effectuer connaissant la masse molaire moyenne du mélange : (6)

1. Pour les fractions paraffiniques :

$$\begin{aligned} \text{PCS} &= 0.5M + 1.57 \text{ (th / m}^3\text{)} \\ \text{PCI} &= 0.47M + 1.03 \text{ (th / m}^3\text{)} \end{aligned} \quad (344)$$

2. Pour les fraction oléfiniques :

$$\begin{aligned} \text{PCS} &= 0.496M + 1.10 \text{ (th / m}^3\text{)} \\ \text{PCI} &= 0.463M + 1.03 \text{ (th / m}^3\text{)} \end{aligned} \quad (345)$$

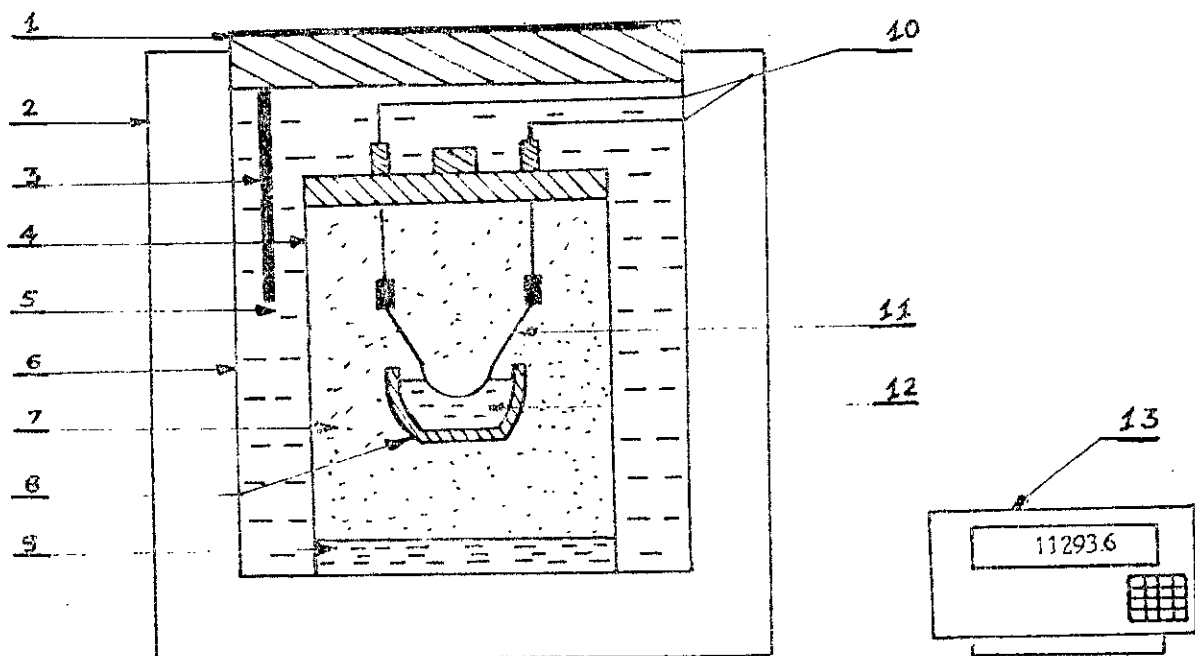
Quant aux combustibles liquides, leur pouvoir calorifique, généralement exprimé en Kcal/Kg est fonction de la densité et le Kuop :

1. Abaque du WUITHIER: (5)

HUGEN et WATSON proposent un abaque (figure 44) reliant le pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides à leurs densités et leurs Kuop.

PCI et PCS sont reliés par la formule suivante :

$$\text{PCI (cal / g)} = \text{PCS} - (6a + 54H) \quad (346)$$



- | | |
|--------------------------|---|
| 1 : couvercle; | 8 : capsule; |
| 2 : calorimètre; | 9 : quelques millilitres d'eau distillée; |
| 3 : agitateur mécanique; | 10 : électrodes; |
| 4 : bombe; | 11 : filament; |
| 5 : eau déminéralisée; | 12 : échantillon; |
| 7 : oxygène; | 13 : enregistreur. |

Figure 42 : calorimètre donnant le pouvoir calorifique.

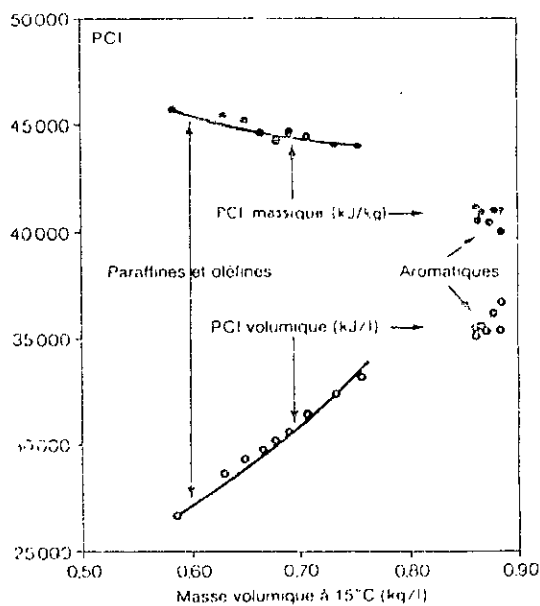


Figure 43 : Variation du pouvoir calorifique inférieur avec la masse volumique.

pouvoir calorifique supérieur (kcal/kg)

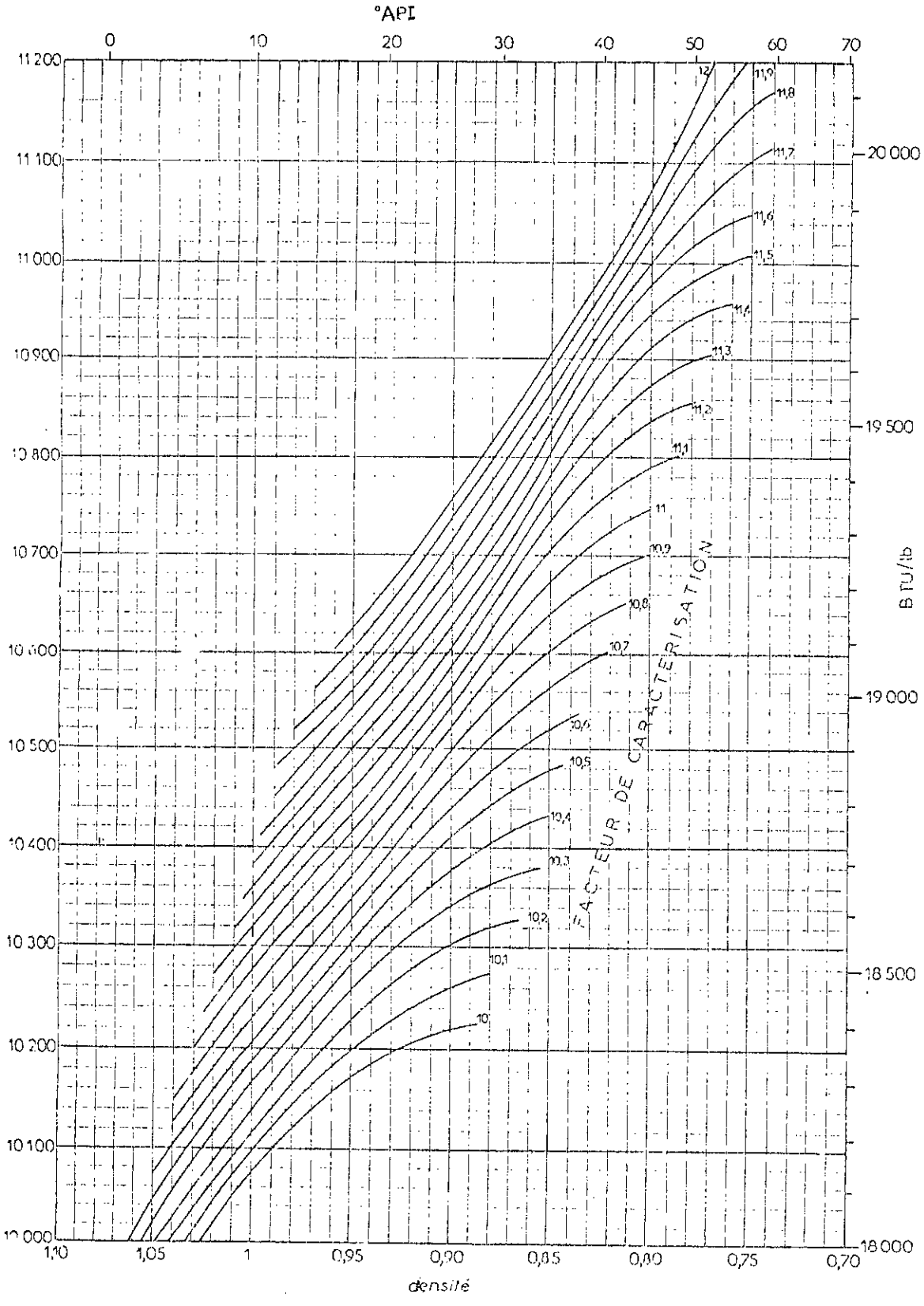
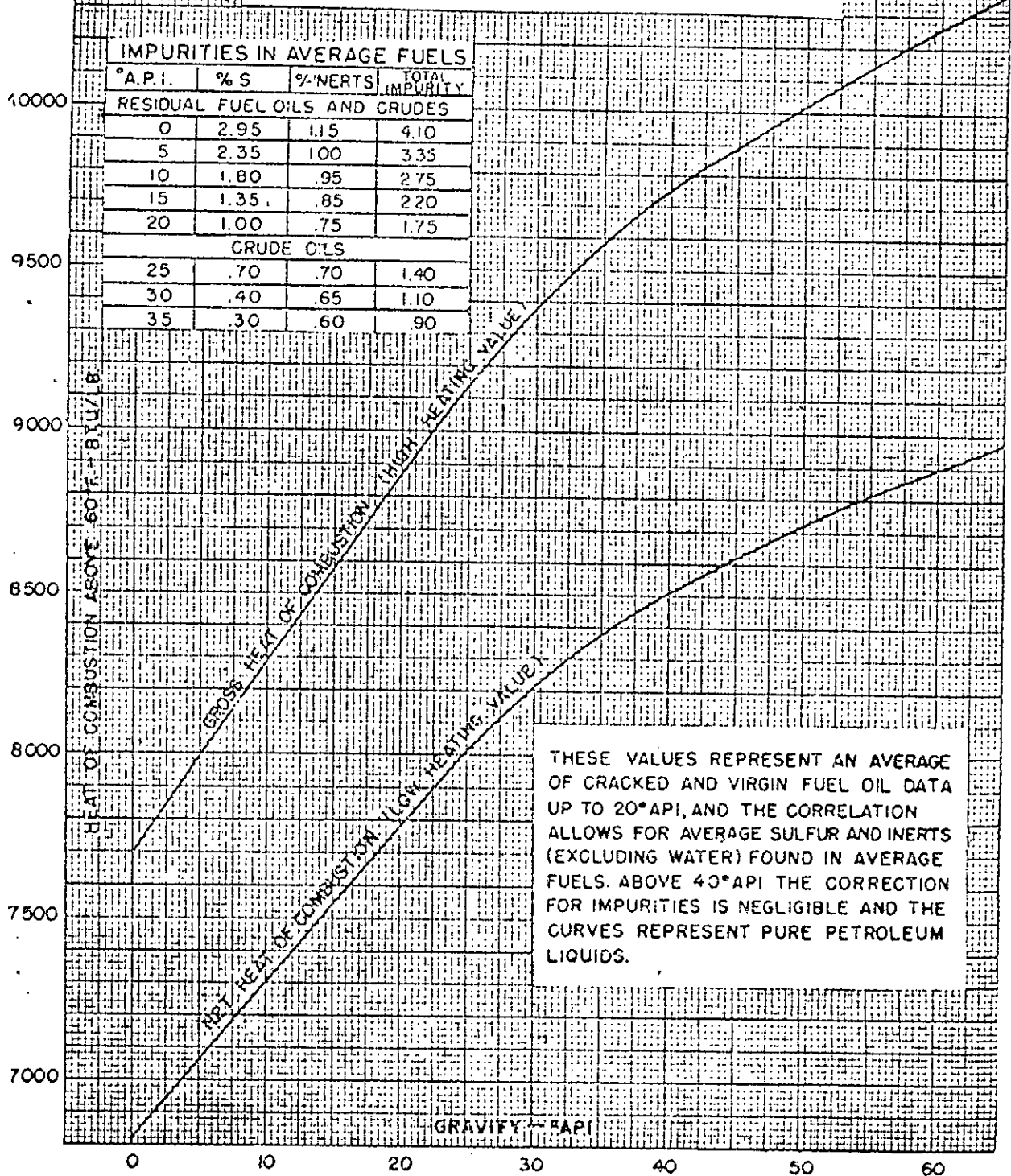


Figure 44 : Abaque donnant le pouvoir calorifique d'après le WUTHIER.

HEAT OF COMBUSTION OF FUEL OILS AND PETROLEUM FRACTIONS



THESE VALUES REPRESENT AN AVERAGE OF CRACKED AND VIRGIN FUEL OIL DATA UP TO 20°API, AND THE CORRELATION ALLOWS FOR AVERAGE SULFUR AND INERTS (EXCLUDING WATER) FOUND IN AVERAGE FUELS. ABOVE 40°API THE CORRECTION FOR IMPURITIES IS NEGLIGIBLE AND THE CURVES REPRESENT PURE PETROLEUM LIQUIDS.

Figure 45 : Abaque donnant le pouvoir calorifique d'après MAXWELL.

a : représente la teneur en eau du combustible en % poids ;
 H: représente la teneur en hydrogène du combustible en % poids.

2.Abaque de MAXWELL: (104)

L'abaque donné sur la figure 45, représente la variation des pouvoirs calorifique supérieur et inférieur avec la densité (en degrés API).

Pour des raisons pratiques, les pouvoirs calorifiques sont des nombres positifs qui mesurent la chaleur dégagée en cours de la combustion.

La chaleur de combustion d'une réaction est donc négative et s'exprime:

$$\Delta H_c = - \text{pouvoir calorifique.}$$

VI-4 Résultats donnés par l'expérience et calcul :

Le tableau 36 donne les valeurs du pouvoir calorifique supérieure de quelques fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 données par l'expérience et déterminées à partir des abaques.

Commentaire:

Les valeurs du pouvoir calorifique pour les fractions pétrolières 13 et 19 présentent des erreurs importantes dues à une perte de masse par évaporation lors de la manipulation (fractions légères).

Pour calculer le pouvoir calorifique de ces fractions , nous avons utilisé deux abaques : Abaque du Maxwell et l'abaque du WUITHIER.Les écarts obtenus par rapport à l'expérience montrent que l'abaque du Maxwell représente l'expérience pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 225. Au déla de ça , l'abaque du WUITHIER donne les écarts les plus faibles.Ceci est illustré par la figure 46.

Ces figures sont représentées par les équations suivantes :

$$\text{PCS(cal / g)} = -354.75 + 187.854T_{cb}(\text{°c}) - 1.10893T_{cb}^2 + 0.00280947T_{cb}^3 - 2.59881 \times 10^{-6}T_{cb}^4$$

$$cf = 0.91$$

(347)

$$\text{PCS} = -1.97244 \times 10^7 + 9.84058 \times 10^7 \text{SpGr} - 1.83902 \times 10^8 \text{SpGr}^2 + 1.52664 \times 10^8 \text{SpGr}^3 - 4.75006 \times 10^7 \text{SpGr}^4$$

$$cf = 0.89$$

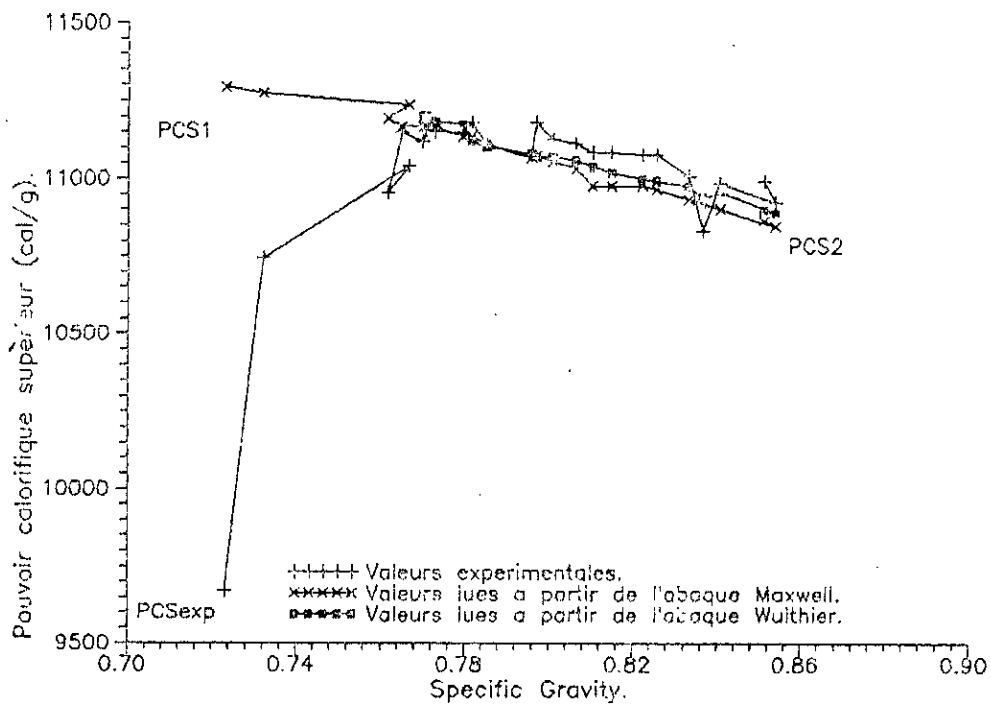
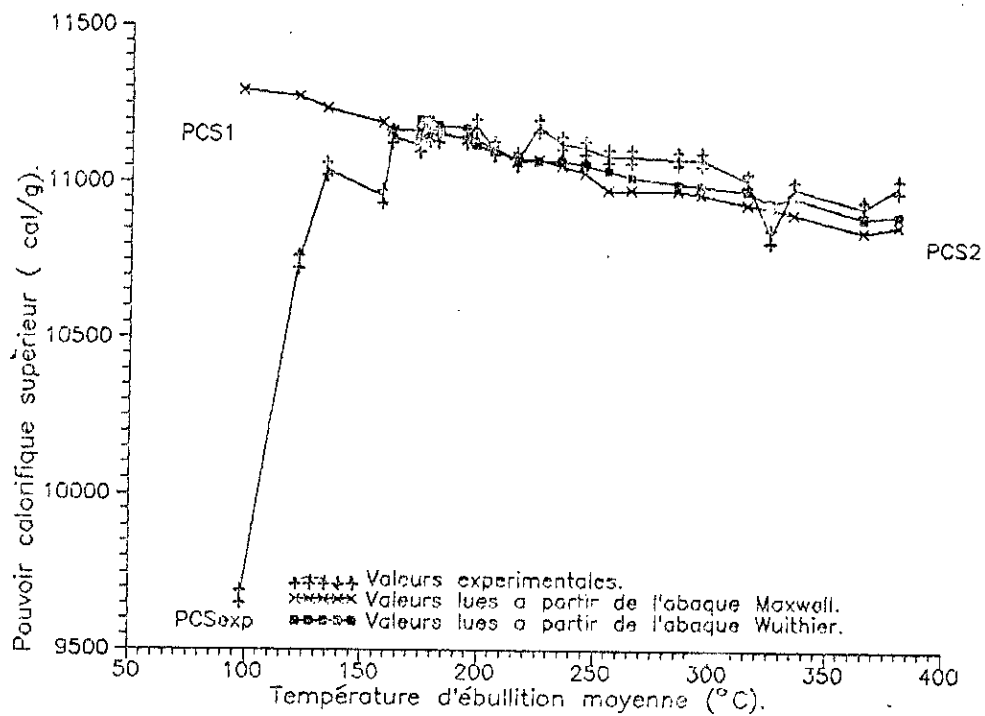


Figure 46 : Variation du pouvoir calorifique des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

TABLEAU 36 : Valeurs du pouvoir calorifique expérimentales et calculées des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P.	PCS _{exp} cal/g	T _{nav} (°C)	SpGr	Abaque de MAXWELL		Abaque WUTHIER	e1(%)	e2(%)
				PCS	PCI			
13	9669.9	98	0.7232	11293.6	10533.33	-	16.79	-
19	10743.5	122	0.7322	11273.5	10500.0	-	4.93	-
22	11042.4	134	0.7468	11236.3	10477.8	-	1.76	-
28	10954.6	158	0.7618	11193.0	10466.7	-	2.18	-
29	11148.5	162	0.7650	11166.7	10444.4	-	0.16	-
32	11120.0	174	0.7700	11167.3	10422.2	11200	0.43	0.72
33	11153.4	178	0.7709	11167.3	10422.2	11200	0.12	0.42
34	11149.4	182	0.7730	11167.3	10422.3	11184	0.16	0.31
37	11148.5	194	0.7795	11136	10411.1	11175.0	0.11	0.24
38	11182.9	198	0.7817	11136	10411.1	11120	0.42	0.56
40	11111.1	206	0.7853	11111.1	10388.9	11100	0	0.1
42	11076.3	216	0.7959	11066.7	10355.6	11080.0	0.09	0.03
43	11082.7	225	0.7970	11074.5	10355.6	11072.0	0.07	0.09
44	11128.7	235	0.8010	11055.6	10344.5	11071.0	0.66	0.03
45	11111.9	245	0.8064	11033.3	10333.3	11060.0	0.71	0.47
46	11087.3	255	0.8104	10977.8	10322.2	11040.0	0.99	0.43
47	11087.8	265	0.8149	10977.8	10311.1	11020.0	0.99	0.61
49	11079.9	285	0.8222	10977.8	10300.0	11000.0	0.92	0.72
50	11077.6	295	0.8256	10966.7	10277.8	10995.0	1.0	0.75
52	11009.7	315	0.8332	10933.9	10255.6	10975.0	0.69	0.32
53	10833.8	325	0.8366	10922.2	10244.4	10940.0	0.82	0.98
54	10986.1	335	0.8407	10903.0	10244.4	10960.0	0.76	0.24
57	10925.0	365	0.8539	10847.4	10200.0	10890.0	0.71	0.32
58	10992.8	375	0.8512	10866.7	10200.0	10900	1.15	0.84

$$e_1 = \frac{|(PCS)_{Max} - (PCS)_{exp}|}{(PCS)_{exp}}$$

$$e_2 = \frac{|(PCS)_{wui} - (PCS)_{exp}|}{(PCS)_{exp}}$$

LES PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES

A) PROPRIETES SPECIFIQUES ACCESSIBLES EXPERIMENTALEMENT.

- I) Les points de trouble et de congélation.*
- II) Le point d'éclair.*
- III) Les points d'aniline de cyclohexane et de décane.*
- IV) La teneur en matières minérales et organiques .*
- V) Le nombre d'octane.*
- VI) L'indice de cétane.*
- VII) L'indice de KBN.*

B) CORRELATIONS SUR LES GRANDEURS PHYSIQUES SPECIFIQUES DE L'ETUDE DES PETROLES BRUTS ET DES FRACTIONS PETROLIERES.

- I) Le facteur de caractérisation Kuop.*
- II) L'indice de corrélation BMCI.*
- III) Le rapport C/H.*

INTRODUCTION

A côté des propriétés classiques qui ont été traitées dans les chapitres précédents , le pétrole brut possède d'autres propriétés physiques dites : " propriétés spécifiques "

Nous distinguons deux types de propriétés spécifiques:

A) Propriétés spécifiques accessibles expérimentalement, ce sont les propriétés que nous pouvons mesurer au laboratoire , généralement selon des essais normalisés (ASTM , AFNOR) . Il existe cependant des corrélations permettant l'estimation de ces dernières , en absence de la mesure expérimentale .

B) Propriétés spécifiques calculées : ce sont des grandeurs estimées à partir d'autres propriétés en utilisant des corrélations .

A) PROPRIETES SPECIFIQUES ACCESSIBLES EXPERIMENTALEMENT

D) LE POINT DE TROUBLE ET POINT DE CONGELATION :

I-1 Définition:

Le point de trouble (PT) d'un produit pétrolier ou "cloud point" est la température à laquelle les paraffines, cires ou autres matières commencent à se solidifier ou à se séparer de la solution lorsque ce produit est refroidi dans des conditions normalisées [6].

Sur le plan thermodynamique, le point de trouble constitue la manifestation extérieure du phénomène de germination et de cristallisation commençante. Cette propriété est généralement caractéristique des coupes pétrolières plus ou moins lourdes telles que : coupes naphta lourdes, kérosène et les gas-oils [9].

Le point de congélation est la température à laquelle une fraction pétrolière soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45° [6]. La détermination du point de congélation caractérise soit la teneur en fraction lourde du produit, soit sa teneur en composés indésirables à haut point de congélation (paraffines).

En règle générale, la température de congélation (où d'écoulement) des hydrocarbures croît parallèlement à leur masse molaire et à leur point d'ébullition [1].

I-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

La détermination du point de trouble fait l'objet de la norme NFT60-105, et la détermination du point de congélation fait l'objet des normes suivantes:

- NF1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs ;
- NF T 60-116 pour les gas-oils et les fuels ;
- NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes.

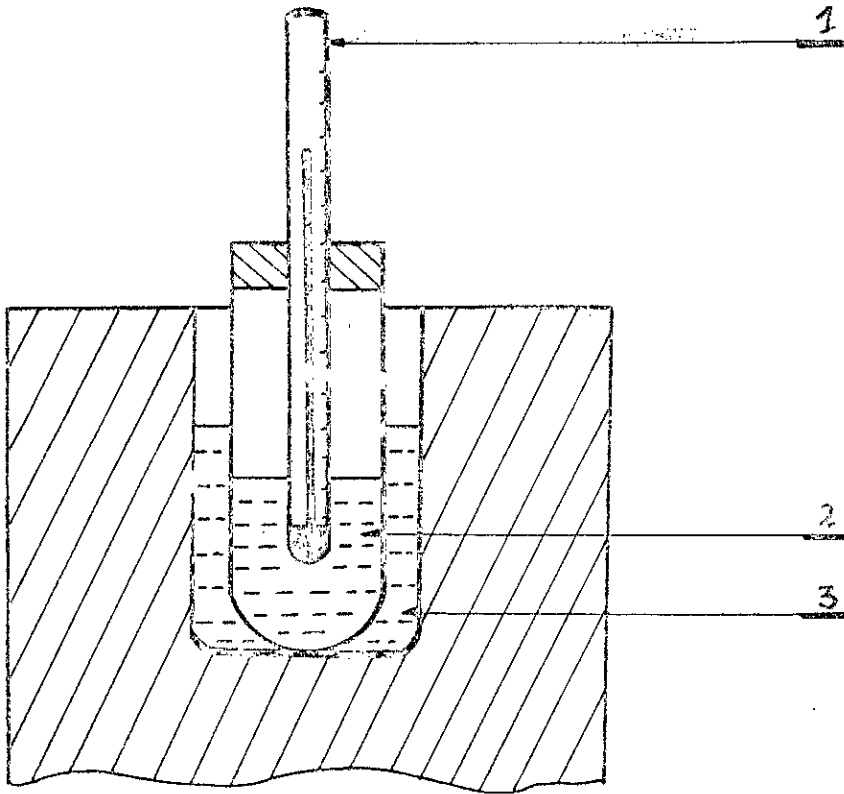
L'essai est réalisé avec ou sans chauffage préalable , et l'on repère , soit la température à laquelle apparaissent des cristaux (point de trouble ou cloud point) , soit la température à laquelle où le liquide pris en masse ne s'écoule pas (point de figeage). Le dépôt solide formé ne doit pas excéder 2% en volume.

Cet essai caractérise , soit la teneur en fraction lourde du produit , soit sa teneur en composés indésirables à haut point de congélation (paraffines) . Cette spécification a pour but d'éviter des ennuis à la mise en oeuvre du produit à basse température . Le point de congélation est un paramètre important pour les kérosènes TR0 et TR4 dont les points doivent être très bas (utilisation à haute altitude dans l'aviation civile et militaire).

Le dispositif expérimental utilisé est donné sur la figure 47.

I-3 Corrélations permettant de calculer les points de trouble et de congélation :

I-3.1 Point de trouble :



- 1 : thermomètre;
- 2 : fractions pétrolière;
- 3 : bain réfrigérant (méthanol ou azote liquide dans un cristallisateur).

Figure 47 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la détermination des points de trouble et de congélation.

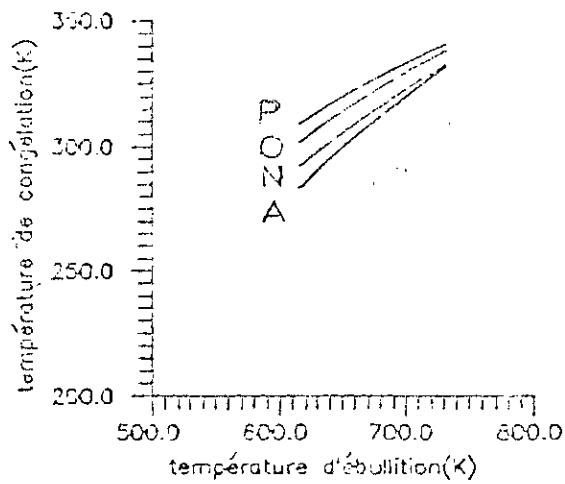


Figure 48 : Variation de point de congélation en fonction de la température d'ébullition.

Pour pallier à l'impossibilité d'une mesure expérimentale, ou pour vérifier cette dernière, il existe des graphes donnant le point de trouble des mélanges de produits pétroliers, (coupes naphta lourdes Z1, kérosène Z2, gas-oil léger Z3 et le gas-oil lourd Z4) connaissant les compositions. [99]

I-3.2 Point de congélation :

Il n'y a pas de fondements thermodynamiques pour prévoir ces points de congélation (ou d'écoulement), à partir des paramètres classiques, tels que la densité, le Kuop, point d'aniline car la composition des distillats est très complexes.

I-3.2.1 Corps purs :

Le graphique de la figure 48 montre la variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition pour les quatres familles [8].

1. Corrélation de KITOUS-CHITOUR: (26)

Sur la base des données de l'API et du DIPPR, KITOUS et CHITOUR proposent des corrélations pour le calcul de la température de congélation d'un corps pur pour chaque famille d'hydrocarbures: les paraffines (P), les naphènes (N) et les aromatiques (A), à partir de la connaissance de la température d'ébullition de ce corps pur.

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

$$T_{Cong} = 1.24325772359 \text{ E-7 } T_{eb}^5 - 6.7176192338 \text{ E-5 } T_{eb}^4 + 0.013784265017 T_{eb}^3 - 1.32801564887 T_{eb}^2 + 59.8154375964 T_{eb} - 826.990282224 \quad (348)$$

(Naphènes) $50 < T_{eb} < 185 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_{Cong} = 5.42335360079 \text{ E-7 } T_{eb}^5 - 0.000335273453169 T_{eb}^4 + 0.0800058889636 T_{eb}^3 - 9.1314287506 T_{eb}^2 + 492.144165066 T_{eb} - 9651.996291 \quad (349)$$

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

$$T_{Cong} = 1.01318179426\text{E-5 } T_{eb}^4 - 0.00571829253388 T_{eb}^3 + 1.1981994297 T_{eb}^2 - 110.525004762 T_{eb} + 3965.68569807 \quad (350)$$

T_{Cong} : température de congélation en $^\circ\text{C}$;

T_{eb} : température d'ébullition en $^\circ\text{C}$.

2. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR: (8)

Pour les hydrocarbures purs lourds BOUAMRA et CHITOUR proposent une corrélation pour calculer la température de congélation pour chaque famille d'hydrocarbures :paraffines (P), naphènes (N), oléfines (O) et aromatiques (A) ayant une température d'ébullition comprise entre 200 et 350 $^\circ\text{C}$, en se basant sur les données de l'API et du DIPPR.

(Paraffines)

$$T_{Cong} = 140.433 + 0.2755 T_{eb} - 1.3946 \cdot 10^{-3} T_{eb}^2 \quad (351)$$

(Naphènes)

$$T_{Cong} = 3734.382 + 0.779 T_{eb} - 4775.7 \cdot 10^{-3} T_{eb}^2 \quad (352)$$

(Oléfines)

$$T_{Cong} = -1622.82 - 0.136 T_{eb} + 2525.63 \cdot 10^{-3} T_{eb}^2 \quad (353)$$

(Aromatiques)

$$T_{\text{Cong}} = 484.34 + 0.404 T_{\text{eb}} - 523.696 d \quad (354)$$

T_{Cong} : point de congélation en degrés K ;

d : densité du corps pur ;

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

3. Corrélation de contribution de groupes de ZIDELKHEIR-CHITOUR : (45)

Sur la base des données recueillies de l'API, ces deux auteurs ont proposé une corrélation basée sur la valeur de l'incrément CH_2 et qui donne le point de congélation en fonction du nombre d'atomes de carbone, et ce pour différentes familles d'hydrocarbures de C_6 à C_{30} .

(Paraffines)

$$T_{\text{Cong}} = -6.27752 + 40.7518 N - 2.12405 N^2 + 0.0548536 N^3 - 0.0005517 N^4 \quad (355)$$

(Naphthènes)

$$T_{\text{Cong}} = 35.7197 + 11.5532 N + 0.840366 N^2 - 0.057836 N^3 + 0.000903194 N^4 \quad (356)$$

(Aromatiques)

$$T_{\text{Cong}} = 803.747 - 168.923 N + 15.7131 N^2 - 0.573381 N^3 + 0.00733893 N^4 \quad (357)$$

(Oléfines)

$$T_{\text{Cong}} = -50.0978 + 38.856 N - 1.4899 N^2 + 0.0252501 N^3 - 0.000130109 N^4 \quad (358)$$

T_{Cong} : température de congélation en degrés K ;

N : nombre d'atome de carbone.

I-3.2.2 Mélanges de corps purs:

Pour les mélanges de corps purs, la règle d'additivité peut en première approximation être appliquée.

$$T_{\text{Congm}} = \sum X_i T_{\text{Cgi}} / \sum X_i \quad (359)$$

T_{Congm} : point de congélation du mélange ;

T_{Cgi} : point de congélation du constituant i ;

X_i : fraction molaire du constituant i .

$$e r = 0.08 \%$$

I-3.2.3 Fractions pétrolières:

1. Corrélation de RIAZI-DAUBERT : (97)

Pour les fractions pétrolières ayant des masses molaires comprises entre 140 et 800 g/mole, ces auteurs proposent la relation suivante :

$$T_{\text{Cong}} = 234.8 \text{ SpGr} - 2.970566 M (0.61235 - 0.473575 \text{ SpGr}) v_{100} (0.310331 - 0.32834 \text{ SpGr}) \quad (360)$$

T_{Cong} : point d'écoulement de la fraction pétrolière en °R ;

v_{100} : viscosité cinématique à 100 °F en cSt ;

SpGr : specific gravity 60°/60°F ;

M : masse molaire .

2. Loi d'additivité :

Nous pouvons appliquer en première approximation la règle d'additivité, en considérant que la fraction pétrolière est un mélange de paraffines, de naphthènes et d'aromatiques .

$$T_{\text{Cong}} = X_p T_{\text{Congp}} + X_n T_{\text{Congn}} + X_a T_{\text{Conga}} \quad (361)$$

où :

X_p et T_{Congp} : fraction molaire et le point de congélation de la paraffine ;

X_n et T_{Congn} : fraction molaire et le point de congélation du naphthène ;

X_a et T_{Conga} : fraction molaire et le point de congélation de l'aromatique ;

T_{Cong} : point de congélation de la fraction pétrolière.

Les points de congélation des différentes familles peuvent être calculés en utilisant les corrélations de BOUAMRA, KITOUS-CHITOUR selon l'intervalle de température. La composition de la fraction pétrolière peut être calculée par différentes corrélations, voir chapitre appropriée.

I-4) Résultats obtenus par l'expérience et par calcul :

Le tableau 37 donne les valeurs du points de trouble des fractions pétrolières moyennement lourdes et les valeurs du point de congélation des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes issues du pétrole brut HRS 162, déterminées par l'expérience et par calcul.

Commentaire :

1. Point de trouble :

En allant des fractions pétrolières lourdes vers les fractions pétrolières légères, l'écart obtenu entre le point de trouble et le point de congélation augmente (figure 49,50), ceci peut être expliqué par le fait que les fractions pétrolières lourdes contiennent des paraffines lourdes ayant un point de congélation plus élevé que celui des paraffines moyennes existant dans les fractions pétrolières moyennes. Les courbes donnant le point de trouble des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 en fonction de la température d'ébullition ou la specific gravity sont représentées sur les figures 49 et 50. Des équations représentant ces deux courbes ont été calculées, soit en fonction de la température d'ébullition soit la specific gravity.

$$178 \leq T_{eb} \leq 365 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PT \text{ (} ^\circ\text{C)} = -416.061 + 4.36348 T_{eb} - 0.0151037 T_{eb}^2 + 1.75401 \cdot 10^{-5} T_{eb}^3 \quad (362)$$

$$C_f = 0.91$$

$$0.7709 \leq SpGr \leq 0.8539$$

$$PT \text{ (} ^\circ\text{C)} = -88129.7 + 322392.0 SpGr - 393262.0 SpGr^2 + 159974.0 SpGr^3 \quad (363)$$

$$C_f = 0.90$$

T_{eb} : température d'ébullition en degrés C;

$SpGr$: Specific gravity 60/60°F;

C_f : facteur de corrélation.

Exemple de calcul :

L'application de ces deux corrélations aux fractions pétrolières 57, 45, 41 et 35 donne les résultats du tableau 38.

TABLEAU 38 : Valeurs du point de trouble calculées par les corrélations proposées.

F.P	corrélation en fonction de la T_{eb}			corrélation en fonction de la $SpGr$		
	Val.cal. (°C)	Val.exp. (°C)	Ecart (%)	Val.cal.	Val.exp. (°C)	Ecart (%)
57	17.3	17.3	0.23	18.3	17.3	5.66
45	4.3	5.8	25.17	4.6	-5.8	20.17
41	-3.4	-5.5	38.73	-3.5	-5.5	36.91
35	-14.1	-13.9	1.51	-13.2	-13.9	5.25

La corrélation donnée en fonction de la température d'ébullition donne des résultats meilleurs que ceux obtenus par la corrélation donnée en fonction de la spécifique gravity.

L'essai de détermination du point de trouble est appliqué uniquement pour les fractions pétrolières lourdes comme les gas-oils, fuels-oils, etc... Cette caractéristique peut donner une idée approchée sur la teneur en paraffines lourdes du produit considéré, si le point de trouble d'une substance est élevé, cette dernière contient des paraffines lourdes.

En définitive les équations donnant le point de trouble en fonction de la spécifique gravity et de la température d'ébullition peuvent être utilisées pour toutes les fractions pétrolières du domaine: celles qui sont données et celles qui peuvent être établies à partir de la courbe de densité et de la température d'ébullition.

2. Point de congélation :

L'allure des courbes de fusion obtenues lors de la détermination des points de congélation des fractions pétrolières du pétrole brut HRS 162 est la suivante :

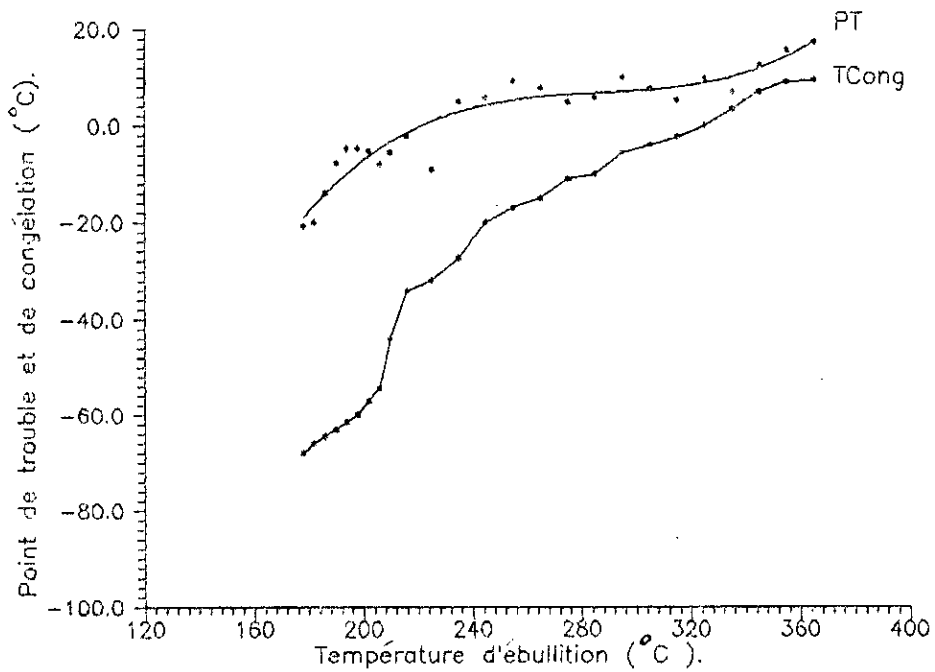
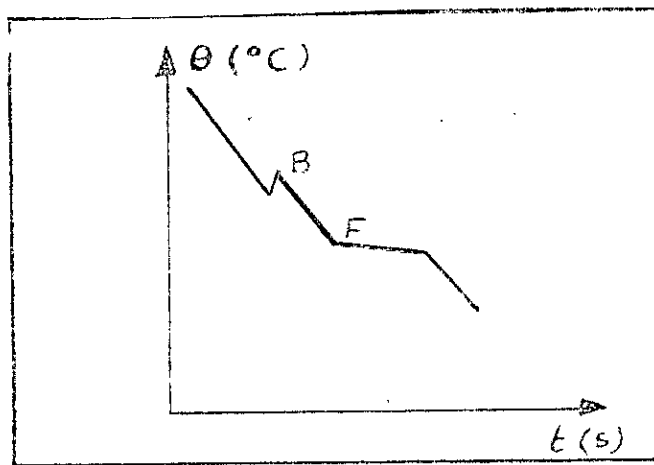


Figure 49 : Variation des points de trouble et de congélation avec la température d'ébullition des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

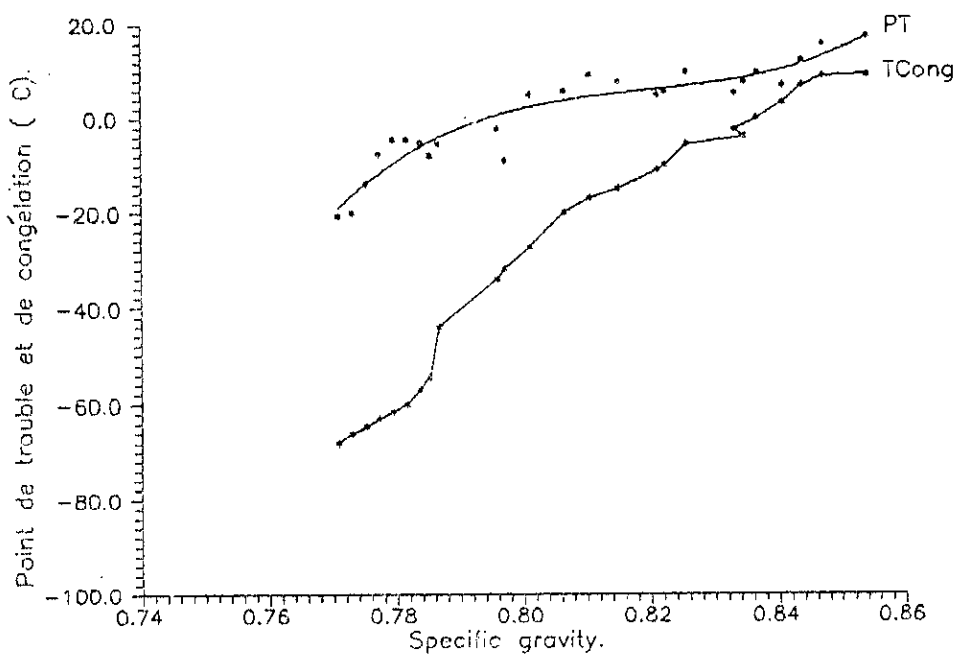


Figure 50 : Variation des points de trouble et de congélation avec la specific gravity des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Comme nous le remarquons, la partie FB n'est pas horizontale et c'est peut-être du au fait que nous avons supposé que la fraction pétrolière est un corps pur, alors qu'en réalité une fraction pétrolière est un mélange très complexe d'hydrocarbures ayant un intervalle de température de congélation au lieu d'une température de congélation, et chaque corps pur possède sa propre température de congélation. La cristallisation totale de la fraction pétrolière signifie la cristallisation de tous les corps purs présents.

Pour calculer le point de congélation par les corrélations, nous avons utilisé la corrélation de RIAZI et DAUBERT et la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR. La figure 51 montrent respectivement la variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition et en fonction de la specific gravity. De ces deux figures nous pouvons déduire que la convergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est obtenue pour les fractions pétrolières ayant un point d'ébullition compris entre 210 et 300 °C ($0.7750 \leq \text{SpGr} \leq 0.8250$), et surtout avec les valeurs calculées à partir de la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR.

La courbe représentative des valeurs du point de congélation calculées par la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR a une allure en escalier, ceci est dû au fait que le nombre d'atomes de carbone effectif estimé de la fraction pétrolière est le même pour quelques fractions pétrolières successives, d'où la légère variation des points de congélation, en allant d'une fraction à une autre, cette légère variation est due uniquement à la composition de la fraction qui change.

Nous avons essayé de corréler la température de congélation avec la température d'ébullition ensuite avec la specific gravity, et nous avons obtenu les relations suivantes:

$$90 \leq \text{Teb} \leq 375 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{T}_{\text{Cong}} (^\circ\text{C}) = 49.1868 - 3.55097 \text{Teb} + 0.027272 \text{Teb}^2 - 7.42515 \cdot 10^{-5} \text{Teb}^3 + 6.95043 \cdot 10^{-8} \text{Teb}^4$$

$$\text{Cf} = 1.00$$

$$0.7172 \leq \text{SpGr} \leq 0.8539$$

$$\text{T}_{\text{Cong}} (^\circ\text{C}) = 47996.4 - 184984.0 \text{SpGr} + 235785.0 \text{SpGr}^2 - 99502.3 \text{SpGr}^3$$

$$\text{Cf} = 1.00$$

Teb : température d'ébullition en degrés C;

Sp.Gr : specific gravity.

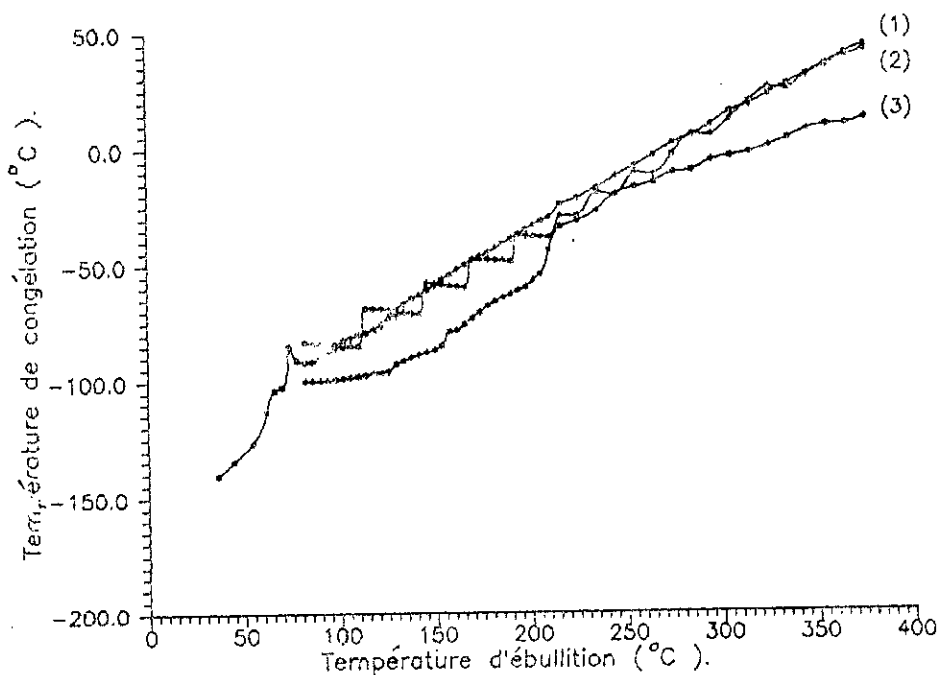
Exemple de calcul :

En utilisant ces deux corrélations, nous avons calculé le point de congélation des fractions pétrolières 11, 44 et 58. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 39.

TABLEAU 39 : Valeurs du point de congélation de quelques fractions calculées par les corrélations proposées.

F.P	corrélation en fonction de la Teb			corrélation en fonction de la SpGr		
	Val.cal. (°C)	Val.exp. (°C)	Ecart (%)	Val.cal.	Val.exp. (°C)	Ecart (%)
11	-99.1	-100.0	0.93	-99.1	-100.0	0.89
44	-30.85	-27.3	12.99	-32.4	-27.3	18.48
58	11.57	12.0	6.61	8.0	12.0	33.32

Il est possible d'identifier sur la base de la " température d'ébullition " et la " température de congélation " les hydrocarbures potentiels présents dans chaque fraction, ce qui permettra par recoupement d'identifier d'une façon fiable les hydrocarbures les plus importants présents dans la fraction et qui participent d'une façon déterminante à la valeur de la propriété physique moyenne de la fraction .



- (1) : Relation de RIAZI-DAUBERT.
- (2) : relation de ZIDELKHEIR.
- (3) : Expérience.

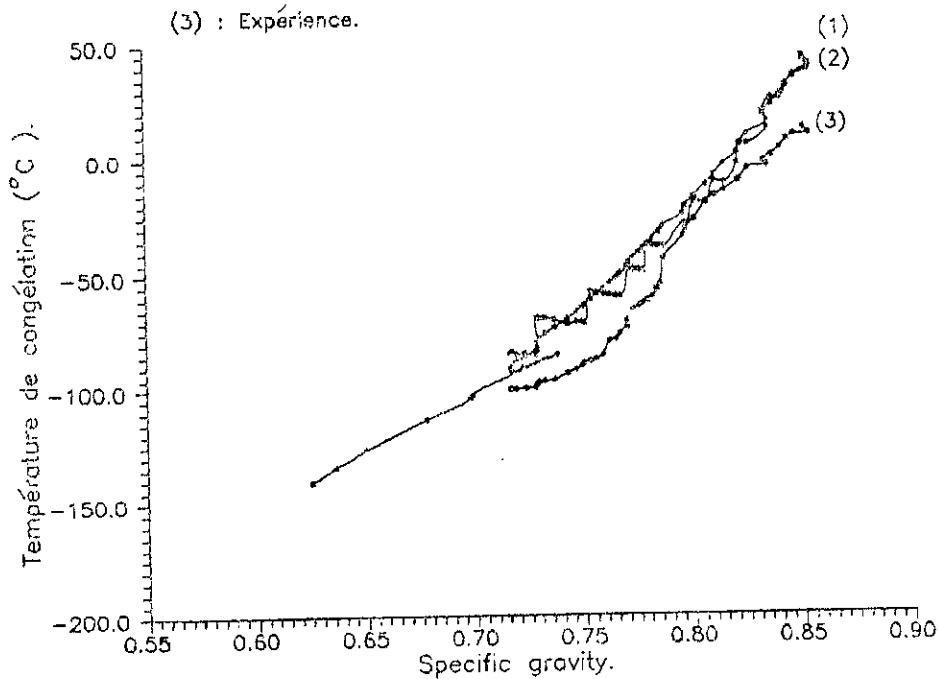


Figure 51 : Variation du point de congélation des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

TABLEAU 37 : Valeurs des points de trouble et de congélation des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	PI (°C)	(T _{Cong}) _{exp} (°C)	(T _{Cong}) ₁ (°C)	(T _{Cong}) ₂ (°C)
01	36.4	0.6250	-	-	-140.7	-
02	45.0	0.6360	-	-	-134.5	-
03	55.0	0.650	-	-	-126.6	-
04	62.0	0.6780	-	-	-113.3	-
05	66.0	0.6980	-	-	-103.9	-
06	70.0	0.6990	-	-	-102.6	-
07	74.0	0.7380	-	-	-85.1	-
08	78.0	0.7220	-	-	-91.0	-
09	82.0	0.7172	-	-	-92.1	-83.7
10	86.0	0.7166	-	-	-91.4	-84.2
11	90.0	0.7162	-	-100.0	-90.7	-84.5
12	94.0	0.7188	-	-100.0	-88.6	-84.9
13	98.0	0.7232	-	-99.5	-85.8	-84.6
14	102.0	0.7279	-	-99.0	-82.8	-85.3
15	106.0	0.7284	-	-98.5	-81.6	-85.1
16	110.0	0.7286	-	-98.0	-80.56	-85.0
17	114.0	0.7289	-	-97.5	-79.5	-68.8
18	118.0	0.7297	-	-97.0*	-78.1	-68.9
19	122.0	0.7322	-	-96.5	-76.1	-69.1
20	126	0.7369	-	-96.0	-73.1	-69.9
21	130.0	0.7426	-	-93.0	-69.7	-71.9
22	134.0	0.7468	-	-91.5	-66.9	-70.8
23	138.0	0.7493	-	-90.0	-64.8	-71.1
24	142.0	0.7502	-	-89.0*	-63.4	-71.3
25	146.0	0.7532	-	-88.0	-61.1	-57.9
26	150.0	0.7558	-	-87.0	-59.0	-58.3
27	154.0	0.7592	-	-85.0	-56.5	-58.8
28	158.0	0.7618	-	-79.0	-54.4	-59.2
29	162.0	0.7650	-	-78.5	-52.0	-59.6
30	166.0	0.7667	-	-75.8	-50.3	-59.8
31	170.0	0.7700	-	-73.2	-47.8	-48.0
32	174.0	0.7700	-	-70.6	-46.7	-47.9
33	178.0	0.7709	-20.7	-68.0	-45.3	-48.0
34	182.0	0.7730	-20.0	-66.0	-43.3	-48.4
35	186.0	0.7753	-13.9	-64.5	-41.3	-48.6
36	190.0	0.7773	-7.7	-63.0	-39.4	-48.9

37	194.0	0.7795	-4.7	-61.5	-37.4	-37.8
38	198.0	0.7818	-4.7	-60.0	-35.4	-38.1
39	202.0	0.7838	-5.3	-57.0	-33.5	-38.4
40	206.0	0.7853	-8.0	-54.3	-31.8	-38.6
41	210.0	0.7866	-5.5	-44.0	-30.1	-38.8
42	216.0	0.7959	-2.3	-34.0	-24.9	-29.5
43	225.0	0.7970	-9.0	-31.8	-21.9	-29.4
44	235.0	0.8010	5.0	-27.3	-17.5	-19.7
45	245.0	0.8064	5.8	-20.0	-12.6	-20.3
46	255.0	0.8104	9.3	-17.0	-8.1	-11.1
47	265.0	0.8149	7.8	-15.0	-3.6	-11.7
48	275.0	0.8210	5.0	-11.0	1.5	-3.2
49	285.0	0.8222	5.8	-10.0	5.1	5.3
50	295.0	0.8256	10.0	-5.0	9.3	5.1
51	305.0	0.8347	7.7*	-4.0*	15.0	11.9
52	315.0	0.8332	5.3	-2.4	18.0	19.1
53	325.0	0.8366	9.8	0.0	22.3	26.0
54	335.0	0.8407	7.0	3.4	26.7	24.8
55	345.0	0.8437	12.5	7.0	30.8	30.0
56	355.0	0.8470	15.7	9.0	35.0	34.4
57	365.0	0.8539	17.3	9.4	39.7	37.8
58	375.0	0.8512	-	12.0	43.2	41.3

$(T_{\text{Cong}})_1$: corrélation de RIAZI et DAUBERT;

$(T_{\text{Cong}})_2$: corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR en supposant l'additivité, la composition est déterminée par la méthode ndPA;

$(T_{\text{Cong}})_{\text{exp}}$: point de congélation donné par l'expérience;

(*) : valeurs extrapolées.

II) LE POINT D'ECLAIR:

II-1 Définition :

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée sous l'effet d'une cause extérieure (flamme, étincelle électrique, etc...) [1].

Cette caractéristique des produits pétroliers n'est habituellement mesurée que pour les coupes moyennes et lourdes : du gas-oils aux fuels. elle n'a pas d'incidences directes sur les rendements de combustion, les performances des moteurs et des brûleurs, mais elle consiste un critère de sécurité lors des opérations de stockage et de distribution. Les spécifications françaises stipulent que le point d'éclair du gas-oil doit être compris entre 55 et 120 ° C, le point d'éclair des essences et supercarburants est largement inférieur à 0 °C. Cette détermination n'est généralement pas effectuée sur les produits volatils [21].

Les valeurs du point d'éclair d'un même produit présentent des variations considérables, ces variations peuvent atteindre 50 °C pour les produits très visqueux et 3 à 8 ° C pour des produits de moindre viscosité [1].

II-2 Méthode expérimentale utilisée :

Cet essai fait l'objet de la norme AFNOR NF M07-019 et la norme ASTM D 93. Le dispositif utilisé est l'appareil Pensky- Martens et consiste de déterminer le point d'éclair des produits pétroliers dont le point d'éclair est supérieur à 50 °C.

II-3 Corrélations permettant d'estimer le point d'éclair :

II -3.1 Corps purs :

1.corrélation de PROSKOURIAKOV : (1)

Pour les hydrocarbures purs, le point d'éclair présente une corrélation avec la température d'ébullition du produit concerné.

$$T_{\text{écl}} = K T_{\text{eb}} \quad (366)$$

$T_{\text{écl}}$: point d'éclair en degrés K;

T_{eb} : point d'ébullition en degrés K;

K : coefficient égal à 0.736.

2.corrélation de RIAZI et DAUBERT : (97)

RIAZI et DAUBERT proposent une corrélation faisant intervenir la température d'ébullition en degrés Rankine .

$$1/T_{\text{écl}} (^{\circ}\text{R}) = -0.014568 + (2.84947/T_{\text{eb}}(^{\circ}\text{R})) + 1.903E-3 \ln T_{\text{eb}}(^{\circ}\text{R}) \quad (367)$$

$T_{\text{écl}}$ étant la température d'éclair.

II-3.2 Mélanges de corps purs :

Le point d'éclair n'est pas une grandeur additive, sa valeur expérimentale est toujours inférieure à la moyenne arithmétique calculée selon les règles d'additivité des points d'éclair des constituants du mélange [1].

II- 3.3 Fractions pétrolières:

Les fractions pétrolières étant des mélanges complexes d'hydrocarbures, dont on ne connaît ni la composition quantitative , ni la composition qualitative, les seules données exploitables sont la courbe de distillation ASTM, et la densité. Des corrélations empiriques sont proposées , et font intervenir la température de distillation pondérée T_{mav} ; ou mieux encore la température moyenne entre 0-10% ASTM, en °F.

1. Corrélations de NELSON : (29)

NELSON (29) propose deux corrélations pour les fractions pétrolières et pour les pétroles bruts :

$$\text{fractions pétrolières : } T_{\text{écl}} = 0.64 T - 100 \quad (368)$$

$$\text{pétrole brut : } T_{\text{écl}} = 0.57 T - 110 \quad (369)$$

$T_{\text{écl}}$: température du point d'éclair en °F;

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

2. Corrélation de RIAZI et DAUBERT : (97)

La corrélation proposée pour les corps purs, peut être utilisée pour les fractions pétrolières sauf que la température d'ébullition est remplacée par la température du point 10% ASTM. Cette équation peut être utilisée jusqu'à une température $T_{\text{mav}} = 1100$ °F.

La corrélation proposée pour les corps purs peut être simplifiée pour des températures (10% ASTM) inférieures à 900 °F, elle s'écrit alors :

$$T_{\text{écl}} = -124.72 + 0.70764 T_{(10\% \text{ ASTM})} \quad (370)$$

$T_{\text{écl}}$ et T sont exprimés en degrés F.

II-4) Résultats donnés par l'expérience et par calcul :

Le tableau 40 donne les valeurs du point d'éclair des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 obtenues par l'expérience et par calcul (corrélations).

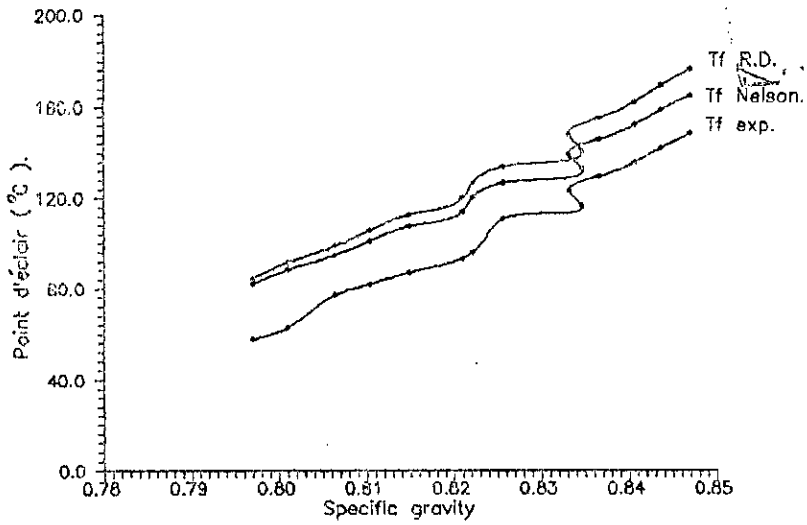
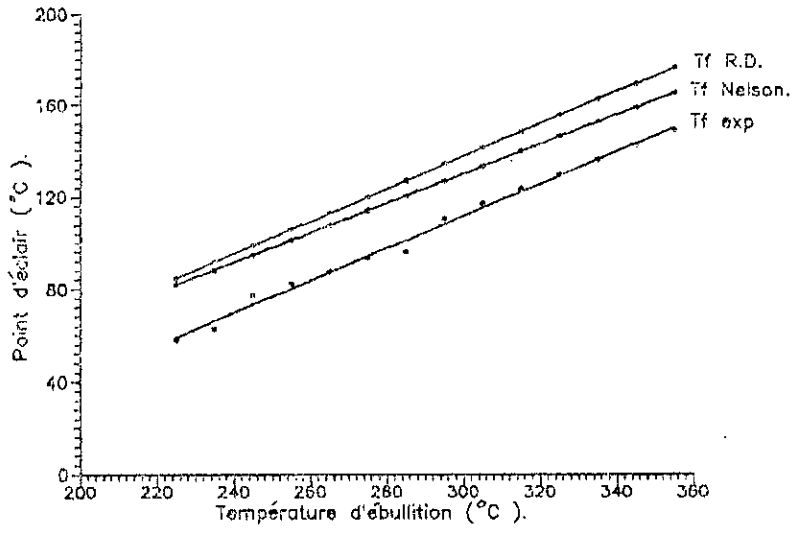


Figure 52 : Variation du point d'éclair des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

**TABEAU 40 : Valeurs du point d'éclair des fractions pétrolières issues du pétrole brut
HRS 162**

F.P	T _{nav} (°C)	SpGr	(Técl) _{exp} (°C)	(Técl) ₁ (°C)	(Técl) ₂ (°C)	e ₁ (%)	e ₂ (%)
43	225.0	0.7970	58.0	82.0	84.6	41.45	45.81
44	235.0	0.8010	63.0	88.4	91.7	40.38	45.49
45	245.0	0.8064	77.3	94.8	98.7	22.64	27.67
46	255.0	0.8104	82.3*	101.2	105.8	22.97	28.51
47	265.0	0.8149	87.3	107.6	112.9	23.26	29.25
48	275.0	0.8210	93.3	114.0	119.9	22.19	28.51
49	285.0	0.8222	96.0	120.4	127.0	25.46	32.30
50	295.0	0.8256	110.7	126.8	134.1	14.62	21.16
51	305.0	0.8347	117.0*	133.2	141.2	13.88	20.64
52	315.0	0.8332	123.3	139.6	148.2	13.22	20.18
53	325.0	0.8366	129.7	146.0	155.3	12.63	19.77
54	335.0	0.8407	136.0	152.4	162.4	12.09	19.38
55	345.0	0.8437	142.3	158.8	169.4	11.60	19.04
56	355.0	0.8470	148.7	165.2	176.5	11.15	18.73

(Técl)_{exp} : point d'éclair expérimental;

(Técl)₁ : point d'éclair calculé par la corrélation de NELSON;

(Técl)₂ : point d'éclair calculé par la corrélation de RIAZI et DAUBERT.

$e_i = 100 \cdot (Técl)_{exp} - (Técl)_i / (Técl)_{exp}$

(*) : valeurs extrapolées.

Commentaire :

La détermination du point d'éclair nécessite un volume assez important de produit, malheureusement la majorité des volumes de nos fractions pétrolières ne sont pas suffisants c'est la raison pour laquelle, nous avons fait l'expérience pour 13 fractions pétrolières. Les résultats ainsi trouvés ne sont pas très précis, parceque nous avons effectué trois essais pour chaque fraction pétrolière en gardant toujours le même échantillon, qui est d'ailleurs utilisé pour effectuer le deuxième et le troisième essai n'est plus le même que celui utilisé initialement, il ya quand même des vapeurs qui sont parties. Donc en faisant le deuxième et le troisième essai, nous commettons une erreur qui peut aller de 2 à 5 °C.

Les valeurs du point d'éclair données sur le tableau 40 sont les valeurs moyennes. Nous avons porté les valeurs du point d'éclair en fonction de la température d'ébullition et en fonction de la specific gravity; les courbes obtenues sont représentées respectivement sur la figure 52. Il y a un écart entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques (corrélation de NELSON et la corrélation de RIAZI et DAUBERT), cet écart est quand même assez important, ceci peut être du au fait que les corrélations données sont exprimées en fonction de la température moyenne de l'intervalle de distillation entre les points 0 et 10 % ASTM de la fraction pétrolière, alors que nous, nous avons pris le point d'ébullition moyen (T_{nav}).

Ces courbes suivent les équations suivantes : selon la variable température, ou specific gravity.

$$225 \leq T_{eb} \leq 365 \text{ °C}$$

$$Técl (\text{°C}) = 0.69807 T_{eb} - 97.8004 \quad (371)$$

$$C_f = 0.99$$

$$0.7970 \leq SpGr \leq 0.8470$$

$$Técl (\text{°C}) = -1375.59 + 1796.65 SpGr \quad (372)$$

$$C_f = 0.98$$

T_{eb} : température d'ébullition en degrés C.

Exemple de calcul :

Nous avons calculé en utilisant ces deux corrélations les points d'éclair des fractions pétrolières 43, 50 et 56. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 41.

TABEAU 41 : Valeurs des points d'éclair calculées à partir des corrélations proposées.

F.P	corrélation en fonction de la Teb			corrélation en fonction de la SpGr		
	Val.cal. (°C)	Val.exp. (°C)	Ecart (%)	Val.cal.	Val.exp. (°C)	Ecart (%)
43	59.3	58.0	2.18	56.3	58.0	2.86
50	108.1	110.7	2.29	107.7	110.7	2.65
56	150.0	148.7	0.91	146.2	148.7	1.67

La corrélation donnée en fonction de la température d'ébullition mène à des résultats meilleurs à ceux calculés par la corrélation donnant le point d'éclair en fonction de la spécifique gravity. Afin d'éviter l'expérience, la corrélation de NELSON peut être utilisée pour estimer les points d'éclair des fractions pétrolières avec une erreur relative moyenne de 20.6%.

III) LES POINTS D'ANILINE, DE CYCLOHEXANE ET DE DECANE :

III-1 Définition:

III-1.1 Point d'aniline:

Le point d'aniline (PA) est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles , la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net .

Le point d'aniline est une relation avec l'aromaticité du produit et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés [30] .

III-1.2 Point de cyclohexane :

Par analogie au point d'aniline, nous proposons une nouvelle température le point de cyclohexane(PC) est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux de cyclohexane et de produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble plus ou moins net.

III-1.3 Point de décane :

Par analogie au point d'aniline, nous proposons une nouvelle température, le point de décane (PD) est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux de décane et du produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble plus ou moins net.

III-2 Description de la méthode expérimentale utilisée :

La détermination du point d'aniline, régi par la norme américaine ASTM D 611-64.

Pour déterminer les points d'aniline, de cyclohexane et de décane, d'un produit donné (corps purs, mélanges de corps purs ou fractions pétrolières), nous avons utilisé un même dispositif représenté sur la figure 53.

III-3 Corrélations permettant d'évaluer les différentes températures :

Certains auteurs ont proposé des corrélations donnant le point d'aniline en fonction d'autres paramètres tels que la température d'ébullition, le nombre d'atomes de carbone, la densité, etc...

III-3-1 Corps purs:

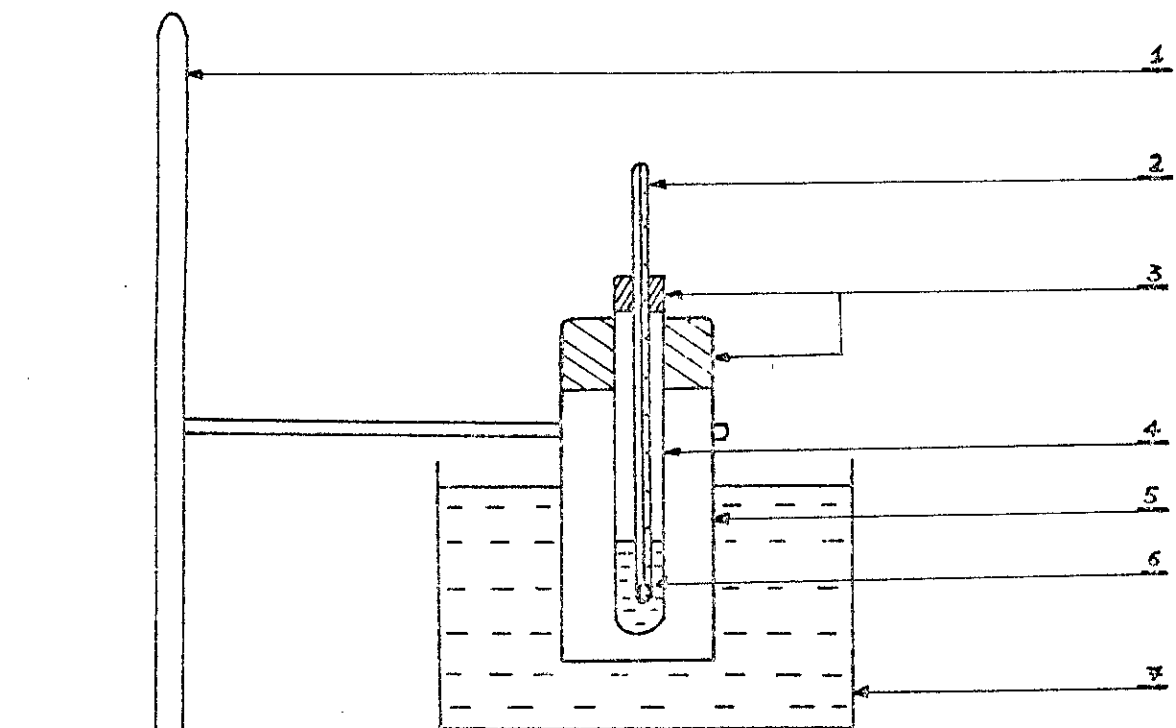
1. Corrélation de KITOUS-CHITOUR: (26)

KITOUS-CHITOUR proposent une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures paraffines (P), naphthènes (N) et aromatiques (A) . Les données sont prises de l'API Technical Data Book (édition révisé 1983).

Ces corrélations sont valables pour des hydrocarbures dont les points d'ébullition n'excèdent pas en moyenne 185 °C .

(Paraffines) $35 < Teb < 175 \text{ °C}$

$$PA = -5.29054623844E-9 Teb^5 + 2.89268479613E-6 Teb^4 - 0.000600789639554 Teb^3 + 0.0594427801177 Teb^2 - 2.77262583657 Teb + 116.988367606 \quad (373)$$



- 1 : support;
- 2 : thermomètre;
- 3 : bouchon en liège;
- 4 : tube à essai;
- 5 : jaquette;
- 6 : substance;
- 7 : bain thermostaté.

Figure 53 : Schéma de principe du dispositif permettant de déterminer les points d'aniline, de cyclohexane et de décane.

(Naphènes) $50 < T_{cb} < 185 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$PA = -3.13913913596387 \text{ E-8 } T_{cb}^5 + 1.85889852732 \text{ E-5 } T_{cb}^4 - 0.00424060550941 T_{cb}^3 + 0.450993019136 T_{cb}^2 - 22.249927147 T_{cb} + 421.42192105 \quad (374)$$

(Aromatiques) $80 < T_{cb} < 185 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$PA = -2.28248909658 \text{ E-7 } T_{cb}^4 + 0.000132767370641 T_{cb}^3 - 0.0285984706283 T_{cb}^2 + 2.74435945329 T_{cb} - 112.168843723 \quad (375)$$

où :

PA : point d'aniline en $^\circ\text{C}$;

T_{cb} : température d'ébullition en $^\circ\text{C}$.

2. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR: (8)

Ces auteurs proposent une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures paraffines (P), naphènes (N), oléfines (O) et aromatiques (A) ayant pour températures d'ébullition comprises entre 200 et 340 $^\circ\text{C}$. Les données sont prises de l'API (édition révisée 1983) .

$$\text{(Paraffines)} \quad PA = -14.60 + 0.191 T_{cb} + 1.218 \text{ E-3 } d \quad (376)$$

$$\text{(Naphènes)} \quad PA = 3914.8 + 0.586 T_{cb} - 5068.5 d \quad (377)$$

$$\text{(Oléfines)} \quad PA = -176.1 + 0.193 T_{cb} + 174.63 d \quad (378)$$

$$\text{(Aromatiques)} \quad PA = -247.61 + 0.779 T_{cb} - 247.29 d \quad (379)$$

Le point d'aniline et la température sont donnés en degrés Kelvin, la densité est donnée à 20 $^\circ\text{C}$.

L'erreur maximum constatée ne dépasse pas les 2% .

III-3.2 Fractions pétrolières:

1. Corrélation de R.P. WALSH et J.V. MORTIMER: (98)

Le point d'aniline d'une fraction pétrolière peut être estimé par la corrélation établie par R.P. WALSH et J.V. MORTIMER.

$$PA = -204.9 - 1.498 \text{ NC}_{50} + 100.5 (\text{NC}_{50})^{1/3} / d \quad (380)$$

où :

NC_{50} : nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine ayant pour point d'ébullition la température correspondante à 50 % de l'intervalle de distillation de la fraction pétrolière;

PA : point d'aniline en $^\circ\text{C}$ pour la fraction pétrolière ;

d : densité de la fraction pétrolière (d_4^{20}) .

2. Corrélation de M. ROBERT: (47)

A partir de la corrélation de ROBERT, nous pouvons calculer le point d'aniline, en

écrivant :

$$PA = (M - (1705.45 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} - 3287.0)) / 4.553 \quad (381)$$

PA : point d'aniline en degrés C;

M : masse molaire;

d_4^{20} : densité;

n_D^{20} : indice de réfraction..

3. Loi d'additivité :

On peut de même utiliser les corrélations de BOUAMRA -CHITOUR et KITOUS-CHITOUR, connaissant la composition des fractions pétrolières en écrivant, si on admet l'additivité des propriétés .

$$P_{Am} = P_{Ap} * X_p + P_{An} * X_n + P_{Aa} * X_a \quad (382)$$

où :

P_{Am} : point d'aniline de la fraction pétrolière;

P_{Ap} , P_{An} et P_{Aa} : point d'aniline de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphène ou un aromatique ;

Xp, Xn et Xa : compositions molaires de la fraction en paraffine, naphène et aromatique.

III-4 Résultats obtenus par l'expérience et par calcul :

Le tableau 43 donne les valeurs des points d'aniline, de cyclohexane et de décane de certains corps purs : paraffines, naphènes et aromatiques.

Le tableau 44 donne les valeurs des points d'aniline, de cyclohexane et de décane de quelques mélanges d'hydrocarbures. Les mélanges binaires sont constitués par : le benzène, le cyclohexane, l'hexane pris deux à deux avec différentes compositions. Les mélange ternaires sont constitués par : le toluène, le cyclohexane et le décane à différentes composition.

Le tableau 45 donne les valeurs des points d'aniline, de cyclohexane et de décane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Tableau 43 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des hydrocarbures purs .

Corps purs	Teb (°K)	d	PA (°C)	PC (°C)	PD (°C)
Paraffines					
n-hexane	341.72	0.6600	68.0	13.0	-12.7
n-heptane	371.40	0.6840	71.0	18.0	-10.0
n-octane	398.70	0.7070	72.0	21.7	-8.0
n-nonane	423.80	0.7220	75.0	26.0	-7.0
n-décane	447.00	0.7340	78.0	30.0	-
n-undécane	468.78	0.7440	81.0	33.3	-
n-dodécane	489.28	0.7530	84.0	36.5	-
n-tridécane	509.50	0.7570	87.0	39.8	-
n-hexadécane	559.50	0.7730	94.0	-	-
n-heptadécane	578.80	0.7780	97.0	-	-
n-nonadécane	603.00	0.7860	104.0	-	-
n-docosane	651.00	0.7980	110.0	-	-
n-tétracosane	676.00	0.8100	114.0	-	-
n-octacosane	715.00	0.8120	122.0	-	-
Naphènes					
cyclohexane	353.72	0.7840	35.0	-	26.0
méthylcyclohexane	373.90	0.7700	40.0	20.0	28.0
cyclooctane	422.50	0.8350	48.0	24.0	44.0
décaline	458.50	0.8900	55.0	42.7	46.0
Aromatiques					
benzène	353.10	0.8800	-19.0	42.7	14.0
toluène	383.60	0.8670	-	45.3	17.50
ethylbenzène	409.10	0.8600	-	48.0	35.0
m-xylène	412.20	0.8640	2.0	45.3	35.0
o-xylène	417.50	0.8800	-	48.0	36.0
p-xylène	411.40	0.8600	-2.5	45.3	36.0
propylbenzène	432.20	0.8620	-	50.0	42.0
naphthalène	491.00	1.0100	30.0	75.0	50.0
tétracyclbenzène	623.00	0.8560	25.0	-	-
octadécylbenzène	653.00	0.8560	50.0	-	-
5-phénylhexacosane	693.00	0.8530	75.0	-	-

Tableau 44 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des mélanges d'hydrocarbures.

Mélange	xp (%)	xn (%)	xn (%)	Teb (°K)	d	PA (°C)	PC (°C)	PD (°C)
1	10.0	30.0	60.0	352.15	0.8292	-40.0	35.4	36.8
2	20.0	30.0	50.0	387.32	0.8155	-18.0	36.6	35.0
3	30.0	30.0	40.0	349.87	0.7852	4.0	36.7	33.3
4	40.0	30.0	30.0	404.00	0.7889	26.0	37.3	31.5
5	50.0	30.0	20.0	406.34	0.7756	39.7	36.0	24.0
6	60.0	30.0	10.0	412.60	0.7623	38.0	35.3	20.0
7	05.0	40.0	55.0	350.88	0.7426	-11.0	-14.0	35.7
8	05.0	60.0	35.0	352.90	0.8114	14.8	-7.0	26.3
9	05.0	20.0	75.0	352.26	0.8498	-21.0	-14.0	36.3
10	50.0	50.0	0.0	347.72	0.7220	47.0	-20.0	36.0
11	30.0	70.0	0.0	350.12	0.7468	30.0	-17.0	40.7
12	70.0	30.0	0.0	345.32	0.6972	47.3	-23.0	26.0
13	50.0	0.0	50.0	347.41	0.7700	17.0	16.4	30.0
14	30.0	0.0	70.0	349.69	0.814	1.0	28.0	40.0
15	70.0	0.0	30.0	345.13	0.726	51.8	30.0	23.7
16	0.0	50.0	50.0	353.41	0.832	-6.0	-24.0	35.3
17	0.0	30.0	70.0	353.29	0.8512	-16.0	-4.0	36.0
18	0.0	70.0	30.0	353.53	0.8128	19.8	-17.0	23.0

Tableau 45 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{max} (°C)	Sp.Gr.	PA _{em} (°C)	PC _{em} (°C)	PD _{em} (°C)	PA ₁ (°C)	PA ₂ (°C)	PA ₃ (°C)	PA ₄ (°C)	e ₁ (%)	e ₂ (%)	e ₃ (%)	e ₄ (%)
1	36.4	0.6250	-	-	-	124.8	80.3	-	-	-	-	-	-
2	-5.0	0.6360	-	-	-	120.1	75.1	-	-	-	-	-	-
3	55.0	0.650	-	-	-	114.7	68.7	-	-	-	-	-	-
4	62.0	0.6780	-	-	-	107.1	57.1	160.5	57.9	-	-	-	-
5	66.0	0.6980	-	-	-	100.2	49.3	166.6	52.3	-	-	-	-
6	70.0	0.6990	-	-	-	98.4	49.0	106.9	53.9	-	-	-	-
7	74.0	0.7380	-	-	-	90.3	34.9	244.7	42.4	-	-	-	-
8	78.0	0.7220	-	-	-	92.7	52.3	170.2	49.0	-	-	-	-
9	82.0	0.7172	-	40.0	-	92.1	54.1	96.9	51.2	-	-	-	-
10	86.0	0.7166	-	45.3	-	92.7	54.3	104.9	52.3	-	-	-	-
11	90.0	0.7162	64.0	-	-	93.3	54.5	113.1	53.5	45.70	14.86	76.73	16.36
12	94.0	0.7186	70.3	-	-	92.7	53.5	115.8	53.6	31.79	23.88	64.69	23.76
13	98.0	0.7232	76.5	-	-	91.0	51.9	105.3	52.7	18.98	32.21	37.70	31.06
14	102.0	0.7279	76.5	-	-	89.7	50.1	109.3	52.5	17.22	34.47	42.89	31.35
15	106.0	0.7284	76.5	-	-	89.7	49.9	111.0	53.2	17.20	34.72	45.12	30.43
16	110.0	0.7286	82.8	-	-	89.7	49.9	108.0	53.4	8.33	39.77	30.40	35.48
17	114.0	0.7289	76.5	-	-	89.8	60.3	104.1	53.2	17.40	21.15	36.73	30.42
18	118.0	0.7297	71.7	-	-	89.8	60.0	104.9	53.6	25.17	16.30	46.23	25.31
19	122.0	0.7322	66.8	-	-	89.1	59.1	108.2	54.1	33.34	11.59	61.26	19.03
20	126.0	0.7369	63.3	28.0	12.0	89.7	57.3	106.3	53.5	41.71	9.49	67.87	15.51
21	130.0	0.7426	60.7	29.0	12.0	86.7	55.2	127.3	55.6	42.80	9.11	109.67	8.40
22	134.0	0.7468	67.0	30.0	12.0	84.4	53.6	98.1	52.8	25.97	19.94	46.34	21.16
23	138.0	0.7493	68.0	30.2	12.0	83.7	52.7	95.9	53.1	23.06	22.46	41.01	21.94
24	142.0	0.7502	68.0	34.5	10.7	83.7	52.4	100.3	54.5	23.15	22.46	47.50	19.84
25	146.0	0.7532	68.0	36.7	10.0	82.8	60.6	97.7	55.2	21.69	10.96	43.65	18.9
26	150.0	0.7558	66.7	38.0	7.3	82.2	59.6	98.3	56.2	23.27	10.63	47.35	15.77
27	154.0	0.7592	68.5	46.0	6.3	81.1	58.3	94.8	56.9	18.39	14.83	38.35	16.91
28	158.0	0.7618	68.0	26.7	3.7	80.4	57.3	91.9	57.8	18.18	15.76	35.19	15.34
29	162.0	0.7650	66.3	20.0	-0.3	79.4	56.1	88.2	58.4	19.68	15.35	33.00	11.95
30	166.0	0.7667	84.0	23.3	-2.0	79.0	55.5	88.1	59.6	6.01	33.92	4.83	29.02
31	170.0	0.7700	84.0	26.7	-2.7	77.9	62.6	84.5	60.2	7.23	25.51	0.61	28.32
32	174.0	0.7700	77.6	24.7	-4.3	78.2	62.6	83.4	60.3	0.77	19.79	7.46	22.27
33	178.0	0.7709	71.0	22.7	-4.3	78.2	62.2	84.0	61.1	10.08	12.34	18.35	13.97
34	182.0	0.7730	72.0	26.0	-9.3	77.9	61.5	88.4	63.5	8.13	14.63	22.79	11.86
35	186.0	0.7753	85.0	25.3	-9.3	77.2	60.6	86.2	62.8	9.18	28.68	1.38	26.15
36	190.0	0.7773	77.0	24.6	-9.3	76.8	59.9	84.9	61.7	0.22	22.21	10.26	19.84
37	194.0	0.7795	74.0	24.0	-12.0	76.4	66.6	85.7	60.9	3.24	9.99	15.85	17.73
38	198.0	0.7817	73.7	5.3	-12.3	75.9	65.8	84.0	57.8	2.92	10.73	13.96	21.64
39	202.0	0.7838	75.0	8.0	-13.0	75.3	65.0	82.6	53.4	0.43	13.31	10.12	28.85
40	206.0	0.7853	70.0	35.3	-12.7	74.9	64.5	80.2	46.6	7.01	7.9	14.6	33.50
41	210.0	0.7866	85.0	18.7	-12.7	74.8	64.0	79.9	38.7	12.1	24.72	5.99	54.45
42	216.0	0.7959	88.0	18.7	-19.3	72.1	67.4	73.7	23.8	18.09	23.38	16.31	72.93
43	225.0	0.7970	76.2	25.3	-17.7	72.3	67.0	73.2	-13.8	5.14	12.03	3.90	-
44	235.0	0.8010	81.0	4.0	-18.0	71.7	71.8	73.4	-79.2	11.54	11.36	9.45	-
45	245.0	0.8064	79.0	28.0	-20.0	70.4	69.8	69.3	-	10.85	11.66	12.33	-
46	255.0	0.8104	95.0	29.3	-24.5	69.6	74.2	67.1	-	26.72	21.94	29.35	-
47	265.0	0.8149	80.0	24.7	-29.0	68.4	72.5	63.2	-	14.55	9.38	21.01	-
48	275.0	0.8210	86.0	30.0	-32.0	67.6	75.7	60.1	-	21.98	12.74	30.63	-
49	285.0	0.8222	85.7	24.0	-21.3	67.7	80.3	63.5	-	20.98	6.32	26.18	-
50	295.0	0.8256	98.0	38.0	-19.0	67.6	79.0	63.7	-	31.03	19.39	34.99	-
51	305.0	0.8347	98.0	39.6	-16.5	65.4	80.4	53.9	-	33.30	18.01	44.96	-
52	315.0	0.8332	85.2	41.2	-14.0	66.5	85.4	63.4	-	21.97	0.22	25.60	-
53	325.0	0.8366	90.7	41.0	-6.3	66.3	88.3	63.9	-	26.89	2.61	29.58	-
54	335.0	0.8407	87.9	36.7	-8.3	66.0	86.9	63.2	-	24.87	1.13	28.16	-
55	345.0	0.8437	107.0	64.5	40.0	64.9	89.6	66.3	-	39.34	16.24	38.07	-
56	355.0	0.8470	101.7	31.3	-	65.4	92.1	69.4	-	35.70	9.40	32.75	-
57	365.0	0.8539	88.9	25.0	40.3	64.1	92.9	64.0	-	27.93	4.47	28.01	-
58	375.0	0.8512	110.0	-	-	66.1	97.5	75.7	-	39.87	11.34	31.16	-

PA₁ : corrélation de ROBERT;

PA₂ : corrélation de WALSH;

PA₃ : corrélation de BOUAMRA-CHITOUR (composition déterminée par la corrélation de RIAZI-DAUBERT);

PA₄ : corrélation de KITOUS-CHITOUR (composition déterminée par la corrélation de RIAZI-DAUBERT);

1. Corps purs :

Les courbes obtenues en traçant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane en fonction de la température d'ébullition données sur la figure 54, elles reflètent l'allure de la famille d'hydrocarbures.

Ces courbes sont représentées par les équations citées dans le tableau 46.

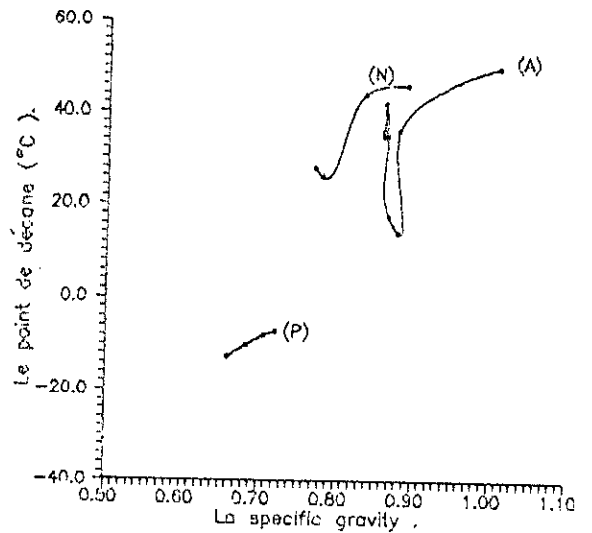
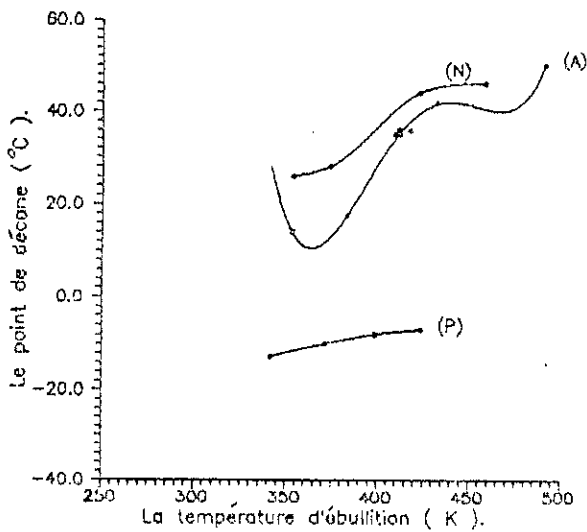
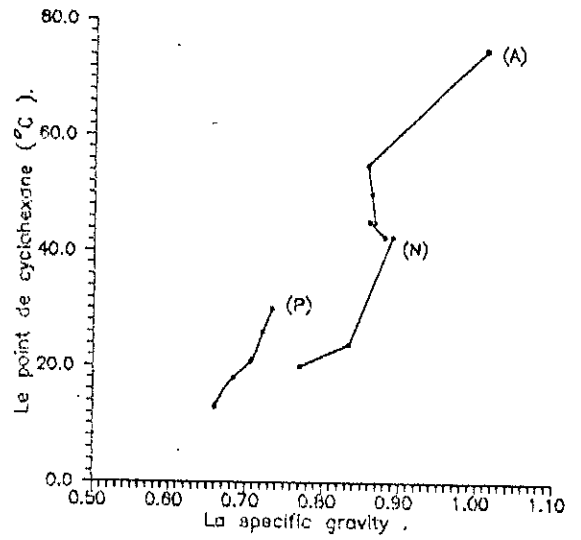
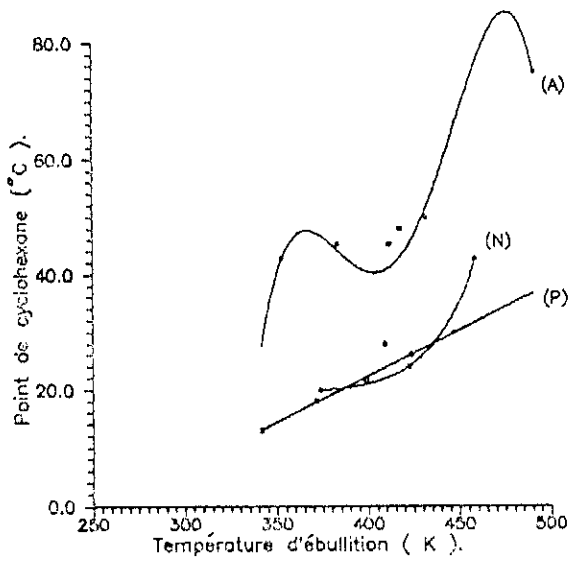
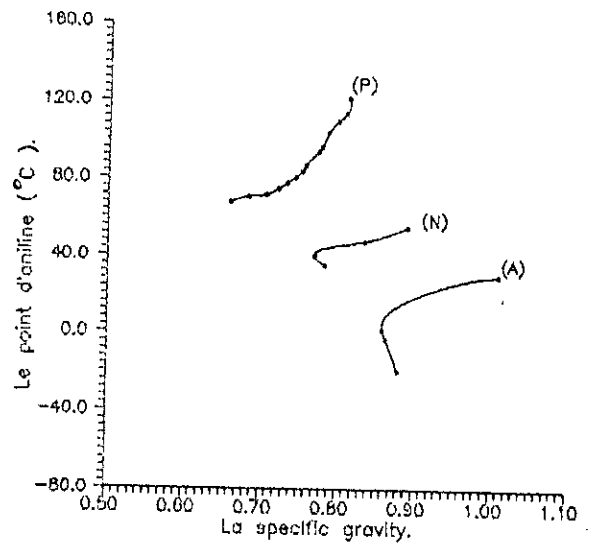
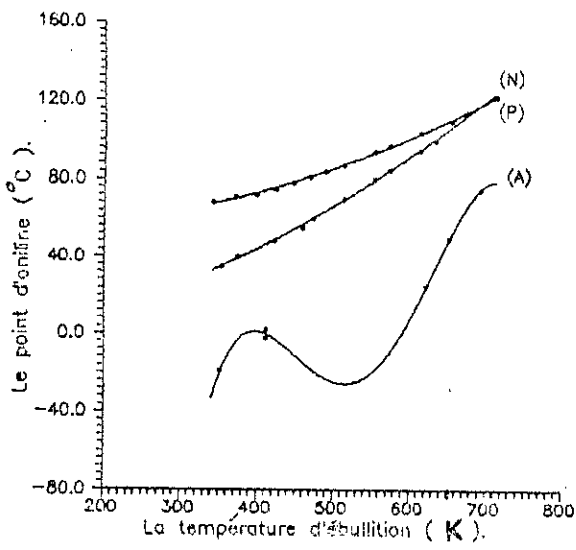


Figure 54 : Variation des points d'aniline, de cyclohexane et de décane des corps purs.

Tableau 46 : Equations proposées donnant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane pour les corps purs de différentes familles d'hydrocarbures .

Familles	Points	Equations	Ecart (%)
Paraffine	Point d'aniline en (°C)	$60 \leq T_{eb} \leq 440 \text{ °C}$ $PA = 4.28128 + 0.45083 T_{eb} - 0.0011985 T_{eb}^2 + 1.24809 \cdot 10^{-6} T_{eb}^3$ $Cf = 1.00$	8.44
		$0.6600 \leq d \leq 0.7860$ $PA = 1276.14 - 3581.4 d + 2655.84 d^2$ $Cf = 0.99$	1.25
	Point de cyclohexane en (°C)	$69 \leq T_{eb} \leq 174 \text{ °C}$ $PC = -41.5318 + 0.159566 T_{eb}$ $Cf = 1.00$	0.87
		$0.6600 \leq d \leq 0.7540$ $PC = -720868 + 4111680 d - 8788690 d^2 + 8343500 d^3 - 2968140 d^4$ $Cf = 1.00$	2.15
	Point de décane en (°C)	$69 \leq T_{eb} \leq 174 \text{ °C}$ $PD = -102.977 + 0.420578 T_{eb} - 0.000457912 T_{eb}^2$ $Cf = 1.00$	0.55
		$0.6600 \leq d \leq 0.7220$ $PD = -334.066 + 848.136 d - 547.301 d^2$ $Cf = 1.00$	0.04
Naphène	Point d'aniline en (°C)	$81 \leq T_{eb} \leq 360 \text{ °C}$ $PA = -30.1681 + 0.18567 T_{eb}$ $Cf = 1.00$	5.92
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ $PA = -79.1753 + 150.831 d$ $Cf = 0.9$	5.49
	Point de cyclohexane en (°C)	$81 \leq T_{eb} \leq 186 \text{ °C}$ $PC = 805.493 - 4.0328 T_{eb} + 0.005167 T_{eb}^2$ $Cf = 1.00$	0.00
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ $PC = 1464.59 - 3662.88 d + 2320.51 d^2$ $Cf = 1.00$	0.00
	Point de décane en (°C)	$100 \leq T_{eb} \leq 186 \text{ °C}$ $PD = 3942.67 - 29.9476 T_{eb} + 0.0755752 T_{eb}^2 - 6.28018 \cdot 10^{-5} T_{eb}^3$ $Cf = 1.00$	0.04
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ $PD = -1188.73 + 2787.52 d - 1572.69 d^2$ $Cf = 0.92$	1.70
Aromatique	Point d'aniline en (°C)	$80.1 \leq T_{eb} \leq 420.0 \text{ °C}$ $PA = -66.2885 - 0.0255131 T_{eb} + 0.000451 T_{eb}^2$ $Cf = 0.99$	
		$0.8500 \leq d \leq 1.010$ $PA = 8133.3 - 17663.6 d + 9545.08 d^2$ $Cf = 1.00$	
	Point de cyclohexane en (°C)	$80.1 \leq T_{eb} \leq 218.0 \text{ °C}$ $PC = -68867.2 + 674.842 T_{eb} - 2.46515 T_{eb}^2 + 0.0039797 T_{eb}^3 - 2.3948 \cdot 10^{-6} T_{eb}^4$ $Cf = 0.81$	6.48
		$0.8500 \leq d \leq 1.010$ $PC = -2759.07 - 5976.73 d + 3286.4 d^2$ $Cf = 0.92$	5.16
	Point de décane en (°C)	$80 \leq T_{eb} \leq 218 \text{ °C}$ $PD = 51824.3 - 497.974 T_{eb} + 1.78369 T_{eb}^2 - 0.00282267 T_{eb}^3 + 1.66619 \cdot 10^{-6} T_{eb}^4$ $Cf = 1.00$	2.05
		$0.8600 \leq d \leq 1.010$ $PD = 4032.14 - 8670.83 d + 4681.33 d^2$ $Cf = 0.50$	29.22

d : densité à 20 °C;
 Teb : température d'ébullition en degrés K;
 Cf : facteur de corrélation .

L'équation donnant le point de décane en fonction de la densité pour les aromatiques, donne des écarts importants par rapport à l'expérience, ceci peut être expliqué par le fait que le point de décane ne dépend pas trop de la densité.

Exemple de calcul :

L'application des équations proposées en fonction de la température d'ébullition pour les quelques corps purs , donne les résultats représentés dans le tableau 47.

Tableau 47 : Résultats obtenus par les corrélations proposées .

Corps	Point d'aniline (°C)			Point de cyclohexane (°C)			Point de décane (°C)		
	PA cal.	PA exp.	écart(%)	PC cal.	PC exp.	écart (%)	PD cal.	PD exp.	écart(%)
n-hexane	68.19	68.0	0.28	13.0	13.0	0.00	-12.7	-12.7	0.00
n-nonane	75.09	75.0	0.12	26.1	26.0	0.35	- 7.0	- 7.0	0.39
méthylcyclohexane	39.25	40.0	1.88	20.0	30.0	0.00	28.0	28.0	0.04
cyclooctane	48.28	48.0	0.58	24.0	24.0	0.00	44.0	44.0	0.03
benzène	-19.07	-19.0	0.37	42.7	42.2	1.22	14.0	14.0	0.84
toluène	-	-	-	45.3	43.3	4.48	17.9	17.5	2.37
naphthalène	29.91	30.0	0.30	75.0	73.7	1.78	50.3	50.0	0.51

2. Mélanges de corps purs :

Pour les mélanges de corps purs les résultats expérimentaux trouvés suivent en fonction de la température d'ébullition ou la specific gravity les lois données dans le tableau 48.

TABLEAU 48 : Corrélations empiriques donnant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane pour les mélanges de corps purs.

Points d'aniline, de cyclohexane et de décane	Equations
point d'aniline	$PA(^{\circ}C) = -529844.0 + 5929.6 Teb(^{\circ}K) - 24.7134 Teb^2 + 0.0454851 Teb^3 - 3.12064 \cdot 10^{-2} Teb^4$ Cf = 0.75 $PA(^{\circ}C) = -875.626 + 2797.06 d_4^{20} - 2106.3 (d_4^{20})^2$ Cf = 0.82
point de cyclohexane	$PC (^{\circ}C) = 73296.6 - 582.057 Teb (^{\circ}K) + 1.53597 Teb^2 - 0.00134667 Teb^3$ Cf = 0.56
point de décane	$PD (^{\circ}C) = -2.9247 \cdot 10^7 + 386089 Teb (^{\circ}K) - 2036.2 Teb^2 + 5.36254 Teb^3 - 0.00705282 Teb^4 + 3.70582 \cdot 10^{-6} Teb^5$ Cf = 0.77

Teb : température d'ébullition moyenne du mélange;
 d_4^{20} : densité à 20 °C.

3. Fractions pétrolières :

Les valeurs du point d'aniline expérimentales sont comparées à celles calculées à partir des corrélations proposées par des auteurs, les écarts obtenus sont important sauf pour quelques fractions pétrolières (F.P 31, l'écart est de 0.61 %).

Les figures 55, 56, 57 montrent la variation des points d'aniline, de cyclohexane et de décane avec la température et de la specific gravity. La variation des points d'aniline et de décane vis à vis de la température et de la specific gravity est représentée par les équations données dans le tableau 49.

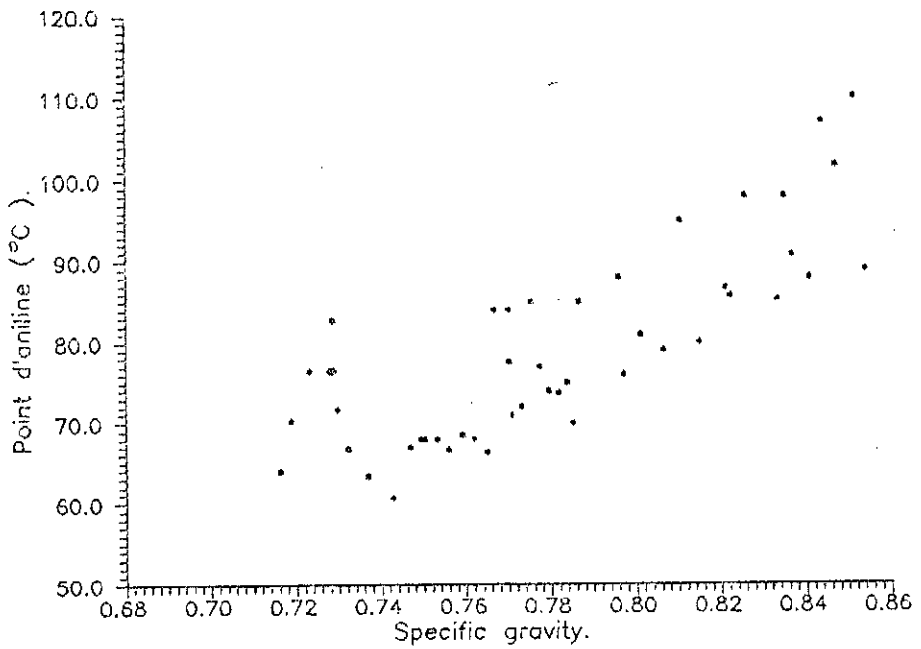
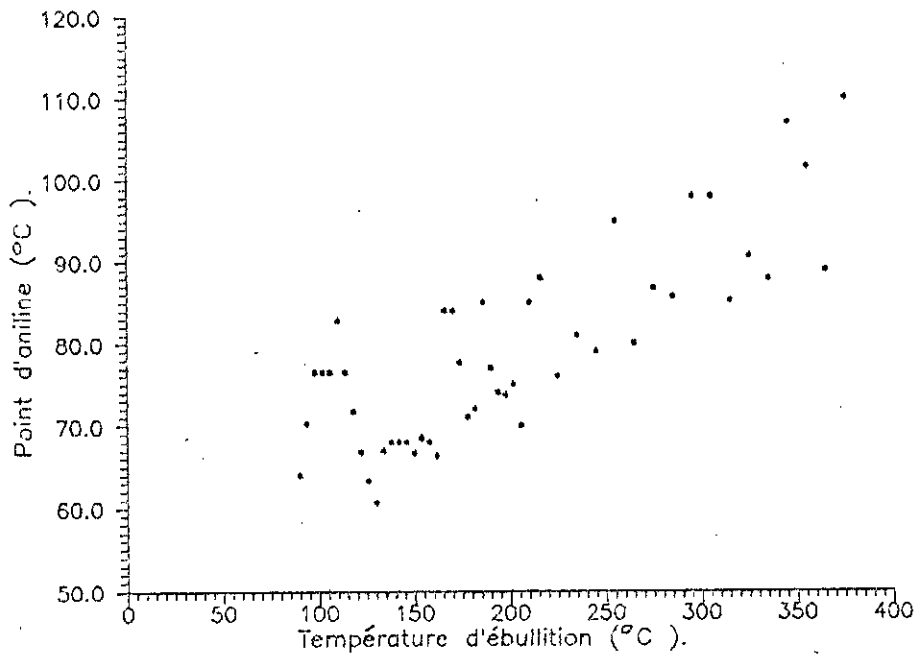


Figure 55 : Variation du point d'aniline des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

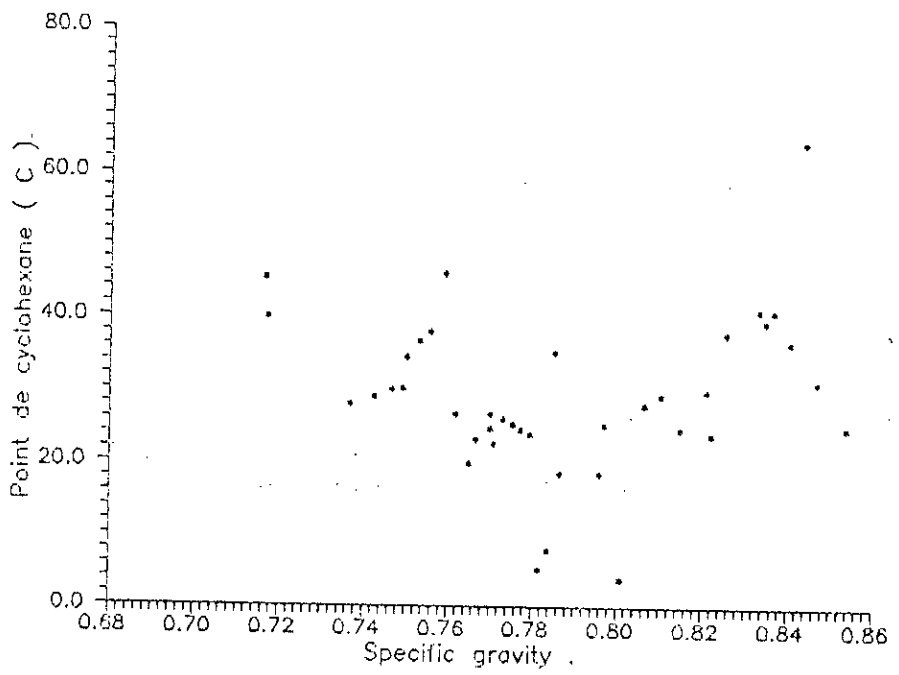
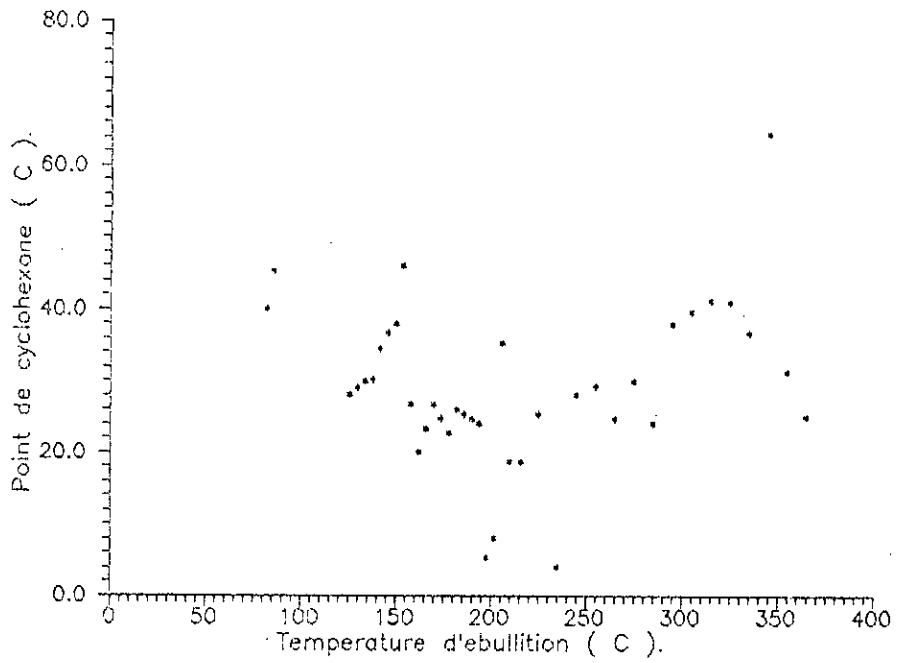


Figure 56 : Variation du point de cyclohexane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

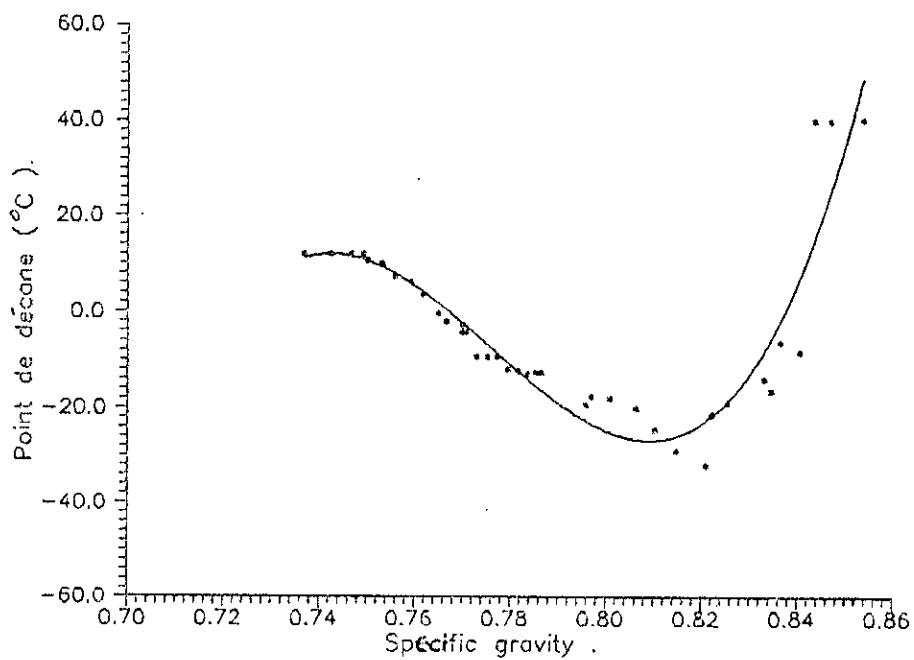
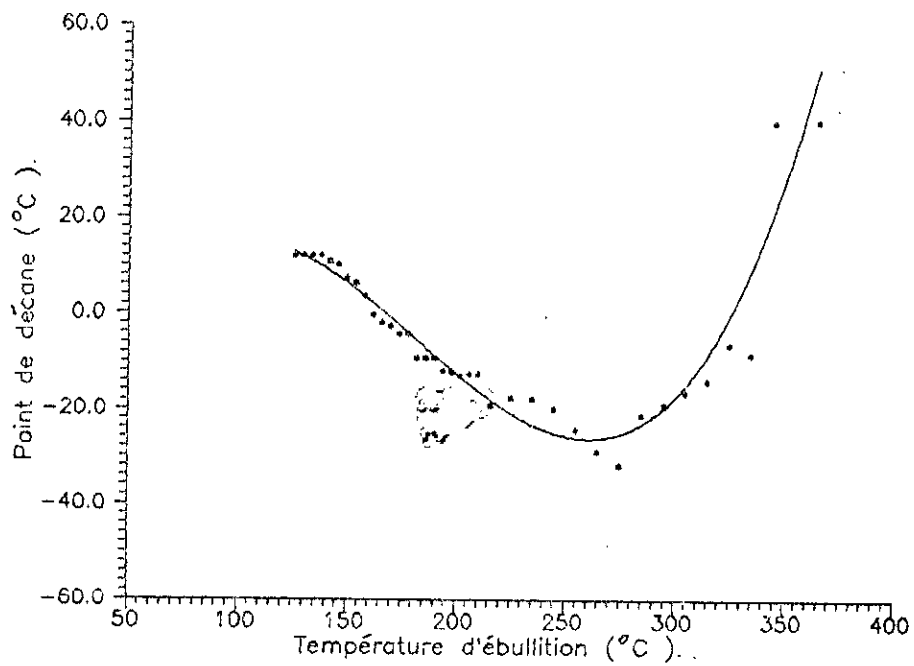


Figure 57 : Variation du point de décane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

TABLEAU 49 : Corrélations empiriques donnant les points d'aniline et de décane pour les fractions pétrolières.

Points d'aniline et de décane	Equations
point d'aniline	<p>Teb ≤ 375 °C $PA(^{\circ}C) = 32.7632 \exp(0.00178607 \text{ Teb } (^{\circ}K))$ Erreur max = 15.18 % Erreur min = 0.22 % Erreur moy = 5.97 %</p> <p>Sp.Gr. ≤ 0.8539 $PA(^{\circ}C) = 3.54184 \exp(3.93098 \text{ Sp.Gr.})$ Erreur max = 14.32 % Erreur min = 0.44 % Erreur moy = 5.94 %</p>
point de cyclohexane	<p>Teb ≤ 375 °C $PC (^{\circ}C) = -89.68 + 3.49424 \text{ Teb } (^{\circ}C) - 0.0313822 \text{ Teb}^2 + 0.000108605 \text{ Teb}^3 - 1.27018 \cdot 10^{-7} \text{ Teb}^4$ Cf = 0.50</p> <p>SpGr ≤ 0.8539 $PC (^{\circ}C) = 1.81956 \cdot 10^7 - 1.17159 \cdot 10^8 \text{ SpGr} + 3.01476 \cdot 10^8 \text{ SpGr}^2 - 3.87521 \cdot 10^8 \text{ SpGr}^3 + 2.488826 \cdot 10^8 \text{ SpGr}^4 - 6.38469 \cdot 10^7 \text{ SpGr}^5$ Cf = 0.55</p>
point de décane	<p>Teb ≤ 375 °C $PD (^{\circ}C) = -61.5281 + 1.70842 \text{ Teb } (^{\circ}C) - 0.01154 \text{ Teb}^2 + 2.11105 \cdot 10^{-5} \text{ Teb}^3$ Cf = 0.88</p> <p>Sp.Gr. ≤ 0.8539 $PD (^{\circ}C) = -121784 + 472576 \text{ Sp.Gr.} - 610172 \text{ Sp.Gr.}^2 + 262125 \text{ Sp.Gr.}^3$ Cf = 0.86</p>

Teb : température d'ébullition moyenne (T_{mav});

Sp.Gr : specific gravity.

Ces corrélations sont proposées pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162, mais elles pourront être étendues à d'autres pétroles bruts.

L'obtention d'une corrélation donnant le point de cyclohexane en fonction de la température d'ébullition ou la spécifique gravity donne une faible valeur du facteur de corrélation, ceci est dû au nuage de points obtenu quand nous avons porté ce dernier en fonction de la température d'ébullition ou la spécifique gravity.

Exemple de calcul :

L'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières 20, 35 et 40 donne les résultats du tableau 50.

Tableau 50 : Valeurs du point de décane obtenus par les corrélations proposées .

Fraction pétrolière	Valeurs expérimentales(°C)	PD = F (Teb)		PD = F (Sp.Gr.)	
		PD cal.	écart (%)	PD cal.	écart (%)
20	12.0	12.8	6.25	19.7	11.0
35	-9.3	-7.2	23.01	-7.3	21.18
40	-12.7	-14.8	16.22	-15.86	24.88

D'après ces résultats, la corrélation donnant le point de décane en fonction de la température d'ébullition donne des résultats meilleurs à ceux obtenus à partir de la corrélation donnant le point de décane en fonction de la spécifique gravity .

Etant donné que la plupart des fractions pétrolières possèdent des points d'aniline élevés, des points de cyclohexane moyens et des points de décane faibles, leurs teneurs en paraffines, en naphthènes et en aromatiques sont importantes, moyennes et faibles respectivement.

IV) TENEUR EN MATIERES MINERALE ET ORGANIQUE :

IV-1 Définition:

a. Teneur en eau et sédiments :

L'eau contenue dans le pétrole et les fractions pétrolières ou moins chargée en sels, émulsionnée avec une grande quantité de sable, asphaltènes et de vase inorganique comprenant du quartz, des oxydes de fer et débris de roches sédimentaires [101].

b. Teneur en cendres :

Les cendres sont des sels et oxydes minéraux qui demeurent à l'état solide après combustion complète. Elles sont constituées principalement de silice, fer, calcium, sodium et vanadium, ce dernier représentant dans certains cas 50% des cendres totales.[6]

c. Teneur en chlorures :

La teneur en sels et chlorures alcalins ou alcalino-terreux des pétroles brut, est liée en majeure partie à la teneur en eau.

On y trouve généralement du NaCl , MgCl_2 et CaCl_2 . Leur présence en plus grande quantité provient du contact des bruts soit avec l'eau salée du gisement, soit avec l'eau de mer lors des transports [102].

d. Résidu de carbone CONRADSON :

Il s'agit de déterminer la quantité de résidu résultant de la pyrolyse d'un produit pétrolier dans des conditions normalisées.

Le résidu de carbone CONRADSON donne une indication sur la quantité de dépôts charbonneux qu'un combustible provoquera dans le cas d'une combustion imparfaite. C'est le cas des huiles de graissage pour moteurs, qui peuvent remonter dans la chambre de combustion, et des huiles dites "haut de cylindre" ajoutées à l'essence et qui, mal vaporisées, peuvent se calciner sur les parois.

C'est le cas également des fuels légers utilisés dans des brûleurs à coupelle, où le combustible tombe goutte à goutte sur une plaque portée au rouge [6], [50].

e. 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 (moteurs, 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.

En ce qui concerne les solvants, les spécifications de soufre sont très plus strictes, surtout lorsque l'on a affaire à des solvants destinés à la peinture, tels que le white-spirit. Le soufre se combinerait aux peintures, pour donner du sulfure de plomb noir.

Les spécifications de soufre ont également pour but de protéger l'utilisateur contre les mauvaises odeurs et la corrosion au stockage. Elles sont utiles au raffineur lui-même qui peut prévoir les nuances d'acier à utiliser dans la combustion et d'autre part contrôler le traitement d'adoucissement au plombite par l'essai à la lame de cuivre. Enfin, le soufre est un poison de catalyseur dans les crackings catalytiques et diminue également la susceptibilité au plomb des essences [6],[50].

Les teneurs limites normalisées (norme AFNOR administratives) sont données dans le tableau 51 :

TABLEAU 51 : Les teneurs limites normalisées en soufre

coupe pétrolière	teneur en soufre (% en masse)
gaz liquifié	< 0.005
essence	< 0.200
supercarburant	< 0.150
pétrole lampant	< 0.130
gas-oil	< 0.900
fuel-oil lourd	< 2.000
fuel-oil domestique	< 90.700

f. Indice d'acidité minérale :

L'indice d'acidité minérale est la quantité de base, exprimée en milligramme de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides minéraux présents dans un gramme de produit.

IV-2 Méthodes expérimentales utilisées :

Le tableau 52 donne les normes utilisées pour déterminer les caractéristiques citées ci-dessus.

TABLEAU 52 : Normes utilisées pour la détermination des différentes teneurs .

Essais cités	Normes utilisées
teneur en eau et sédiments	NF M07-020, NF T60-113, ASTM D96
teneur en cendres	NF T60-111, ASTM D482
teneur en chlorures	NF M07-023
résidu de carbone CONRADSON	NF T60-116, ASTM D189-52
teneur en soufre	NF M07-005, NF T60-108, D90-46T, D129-44T, D130-30T
indice d'acidité minérale	NF T60-112

IV-3 Résultats expérimentaux :

Certaines caractéristiques ont été déterminées, seulement pour le pétrole brut HRS 162, telles que : la teneur en eau et sédiments, teneur en chlorures et l'acidité minérale. Nous avons trouvé les résultats suivants :

- teneur en eau et sédiments : 0.12% vol.
- teneur en chlorures : 40.95 mg/l
- acidité minérale : 3.12 mg KOH/g de brut

Seulement les fractions 57, 58, le résidu et le pétrole brut qui présentent un résidu de carbone CONRADSON. Cet essai a été fait aussi pour les autres fractions, mais quand nous avons fait la pesée du creuset (qui contenait la prise d'essai), après le refroidissement, nous avons trouvé que le poids de la tarre, ce qui veut dire que la masse du résidu de carbone est nulle. Les résultats trouvés sont exprimés en pourcentage massique et sont donnés dans le tableau 53.

TABLEAU 53 : Valeurs du résidu de carbone CONRADSON du pétrole brut et des fractions pétrolières.

produits	valeurs du résidu de carbone CONRADSON (%)
pétrole brut (HRS 162)	3.000
residu	9.000
F.P 58	1.440
F.P 57	0.016
F.P 56	0.000
F.P 55	0.000

Pour la teneur en soufre nous avons eu l'occasion de faire cet essai seulement pour dix fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes), en plus du pétrole brut. Les résultats ainsi trouvés sont donnés dans le tableau 54.

TABLEAU 54 : Valeurs du pourcentage en soufre de quelques fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	% soufre (ppm)
13	98.0	0.7232	1.00
19	122.0	0.7322	2.60
22	134.0	0.7468	1.75
28	158.0	0.7618	3.96
32	174.0	0.7700	57.10
37	194.0	0.7795	3.20
43	225.0	0.7970	4.22
52	315.0	0.8332	18.00
54	335.0	0.8407	344.00
57	365.0	0.8539	563.00
pétrole brut	-	0.8465	0.14% masse

Nous constatons une faible teneur en soufre pour la majorité de nos fractions pétrolières légères et moyennes. La forte teneur en soufre de la fraction pétrolière 32 peut être expliquée par une contamination extérieure, ou par la présence d'un hydrocarbure soufré dont la température d'ébullition est de l'ordre de grandeur de la température d'ébullition moyenne de la fraction pétrolière 32. La teneur élevée en soufre des fractions pétrolières lourdes était prévisible en raison du haut point d'ébullition de la majorité des composés soufrés (mercaptans, ...).

V) LE NOMBRE D'OCTANE:

Cette caractéristique s'applique essentiellement aux carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé . Il a pour but de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation . En effet , dès que le mélange carburant-air est aspiré à l'intérieur de la chambre de combustion du moteur , l'étincelle d'une bougie déclenche une combustion qui se propage en ondes concentriques avec une vitesse d'avance du front de flamme de l'ordre de quelques mètres par seconde . Ce front de flamme comprime dans son avance les fractions résiduelles du mélange air-essence et en outre élève la température localement et brutalement . Dans ces conditions de température et de pression élevées , on a pu mettre en évidence la formation de composés oxygénés instables, appelés peroxydes .

Lorsque la concentration de ces derniers augmente dans le mélange résiduel, ils se décomposent brutalement en provoquant ainsi une explosion ou détonation qui se traduit par un bruit de choc sur la culasse et la tête du piston , semblables à des coups de marteau (cliquetis ou knock) .

Ce phénomène de détonation crée alors des vibrations et des effets anormaux sur les parties en mouvement et entraîne finalement à une surchauffe du moteur qui met ce dernier hors service. Ce sont essentiellement les paraffines qui donnent naissance aux peroxydes et cette tendance augmente avec la masse molaire .

Une méthode a été mise au point afin de classer les carburants en fonction de leur qualité indétonante dans les moteurs à allumage commandé . D'où l'introduction de la notion de nombre d'octane qui est déterminée en comparant la tendance d'un carburant à la détonation avec celle de mélanges de référence de nombre d'octane connus . Les carburants de référence sont deux hydrocarbures purs , choisis pour leur comportement extrême au point de vue détonation : l'heptane normal , très détonant est affecté conventionnellement d'une valeur nulle pour le nombre d'octane ; et un iso-octane , le triméthyl-2,2,4 pentane , réfractaire à la détonation est affecté d'un nombre d'octane de 100 .

Ce nombre d'octane est mesuré dans un moteur d'essai appelé moteur CFR , mis au point par la coopérative " Fuel Research " en 1930 , et qui permet de repérer la valeur du cliquetis grâce à

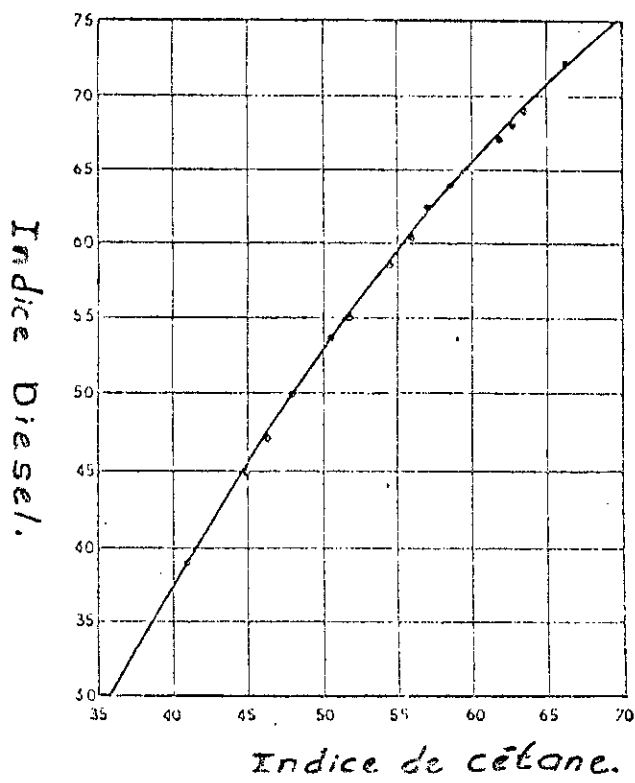


Figure 58 : Courbe expérimentale donnant l'indice de cétane en fonction de l'indice Diesel.

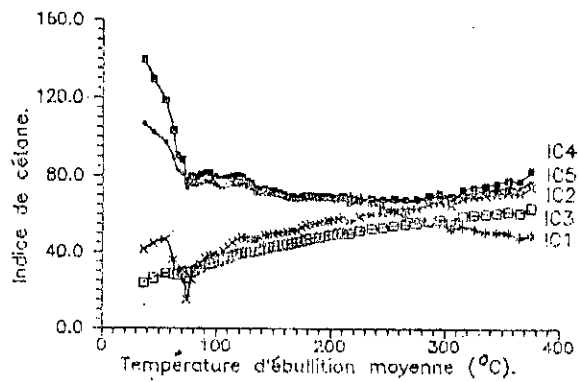


Figure 59 : Variation de l'indice de cétane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

une aiguille sauteuse placée sur une membrane transmettant les brusques variations de pression dans la chambre de combustion en régime de cliquetis .

Ainsi , on dira qu'un carburant a un indice d'octane égal à X si , dans un moteur CFR ,il provoque un mélange de X parties en volume d'isooctane et (100 - X) parties d'heptane.

Pour les opérations classiques de traitement des pétroles bruts en raffinerie, il est impossible de produire économiquement des carburants ayant un indice d'octane élevé [6],[50].

VI) L'INDICE DE CETANE:

VI-1 Définition :

L'indice de cétane est au gas-oil ce que le nombre d'octane est à l'essence . C'est un critère de qualité de combustion du gas-oil dans le moteur Diesel .

Le cycle du moteur Diesel est différent de celui du moteur à essence par le fait qu'au cours du premier temps , il y a aspiration d'air seulement et non pas du mélange carburé , le second temps est caractérisé par la compression de l'air et l'injection progressive du combustible . Ce dernier se réchauffe et lorsqu'il atteint sa température d'auto-inflammabilité , il s'enflamme spontanément .

Au cours du troisième temps s'effectue la détente suivie de l'échappement des gaz de combustion .

On a alors défini la notion de délai d'allumage qui mesure le temps écoulé entre le moment où la soupape de l'injecteur s'ouvre et fait pénétrer le combustible dans la chambre et celui où se produit le début de la combustion . Ce délai d'allumage est caractéristique des qualités du combustible puisqu'il tient compte à la fois de la température d'auto-inflammabilité et des propriétés thermiques du carburant ainsi que des conditions de transfert de chaleur inhérentes au moteur : turbulence .

On a cherché une relation simple entre l'indice de cétane et la nature chimique du gas-oil en caractérisant ce dernier par deux propriétés facilement mesurables: la densité mesurée en °API et le point d'aniline exprimé en °F .

On définit ainsi l'indice Diesel par :

$$\text{Indice Diesel} = (PA * d) / 100 \quad (383)$$

L'indice de cétane est relié à l'indice Diesel par une courbe expérimentale . Aux environs de 45 , les deux valeurs coïncident sensiblement , alors qu'au dessus l'indice Diesel est le plus grand (Figure:58) [6],[50]

VI-2 Corrélations donnant les indices de cétane :

La mesure de l'indice de cétane sur un moteur CFR n'est pas pratiquée de façon aussi courante que la détermination des indices d'octane. De nombreux laboratoires ont en effet renoncé à s'équiper avec un appareillage coûteux pour une procédure longue, délicate et peu précise. Pour obtenir cependant une indication de la tendance à l'auto-inflammation des gas-oils, on a proposé des formules utilisant des caractéristiques aisément mesurables (densité, courbe de distillation).

Nous indiquons alors les méthodes les plus connues de calcul ou de prévision des grandeurs assimilables à l'indice de cétane [9].

A. Méthode ASTM - IP : (9)

La formule utilisée conjointement par les instances de normalisation américaine (ASTM) et britannique (IP) exprime l'indice de cétane calculé (IC) en fonction de la densité du carburant en °API et du point 50% de la courbe de distillation ASTM (T₅₀ en °F).

$$IC = 0.49083 + 1.06577 z - 0.0010552 z^2 \quad (384)$$

avec :

$$z = 97.833 (\log T_{50})^2 + 2.2088 \text{ API} \log T_{50} + 0.01247 \text{ API}^2 - 423.51 \log T_{50} - 4.7808 \text{ API} + 419.59$$

2. Equation éthyl : (9)

Les formules précédentes ont été principalement à partir d'échantillons de gas-oils américains. La société Ethyl a proposé une formule de calcul de l'indice de cétane, plus appropriée à ces produits. Elle s'exprime sous la forme :

$$IC = 3.728 \left(\frac{API}{10} \right)^{0.832} \left(\frac{T_{mav}}{100} \right)^{0.919} \quad (385)$$

API et T_{mav} ont la même signification que précédemment.

3. Autres formules :

Parmi les nombreuses autres relations proposées, nous en retiendrons celles qui donnent des résultats plus satisfaisants que les équations ASTM ou Ethyl.

$$IC = 16.419 - 1.1332 \left(\frac{PA}{100} \right) + 12.9676 \left(\frac{PA}{100} \right)^2 - 0.2050 \left(\frac{PA}{100} \right)^3 + 1.1723 \left(\frac{PA}{100} \right)^4 \quad (386)$$

PA : point d'aniline en degrés F.

$$IC = PA (^\circ C) - 15.5 \quad (387)$$

L'indice de cétane des paraffines augmente avec la longueur de la chaîne principale mais diminue avec le nombre et la complexité des ramifications;

Les oléfines présentent des indices de cétane inférieurs à ceux des paraffines correspondants;

La cyclisation (naphtène cyclène) tende à réduire l'indice de cétane;

Les aromatiques se caractérisent ici par un comportement médiocre, atténué cependant lorsque la longueur des chaînes latérales augmente.

L'indice de cétane des gas-oils se situe dans la plage 40-60

VI-3 Application aux fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Le tableau 55 donne les valeurs des indices de cétane calculées des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

TABLEAU 55 : Valeurs de l'indice de cétane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	IC ₁	IC ₂	IC ₃	IC ₄	IC ₅
01	36.4	0.6250	-	41.3	23.7	139.4	106.5
02	45.0	0.6360	-	44.7	26.2	129.4	102.3
03	55.0	0.650	-	46.5	28.7	118.4	97.3
04	62.0	0.6780	-	35.9	28.5	103.1	89.5
05	66.0	0.6980	-	28.2	27.9	90.5	82.4
06	70.0	0.6990	-	31.0	29.0	88.1	80.9
07	74.0	0.7380	-	15.1	26.3	77.0	73.7
08	78.0	0.7220	-	25.4	29.0	79.3	75.3
09	82.0	0.7172	-	30.6	30.6	79.1	75.2
10	86.0	0.7166	-	33.7	31.8	80.6	76.2
11	90.0	0.7162	-	36.7	33.0	81.9	77.0
12	94.0	0.7188	-	38.0	34.0	81.4	76.7
13	98.0	0.7232	-	38.3	34.4	79.3	75.3
14	102.0	0.7279	-	38.4	34.9	77.6	74.1
15	106.0	0.7284	-	40.6	35.9	78.1	74.5
16	110.0	0.7286	-	42.8	36.9	78.7	74.9
17	114.0	0.7289	-	45.0	37.9	79.3	75.3
18	118.0	0.7297	-	46.9	39.0	79.8	75.6
19	122.0	0.7322	-	47.8	39.6	79.2	75.2
20	126	0.7369	-	47.5	40.0	77.5	74.1
21	130.0	0.7426	-	46.6	40.1	76.3	73.2
22	134.0	0.7468	-	46.6	40.5	73.4	71.2
23	138.0	0.7493	-	47.3	41.1	72.9	70.8
24	142.0	0.7502	-	48.8	42.0	73.4	71.2
25	146.0	0.7532	-	49.2	42.4	72.5	70.5
26	150.0	0.7558	-	49.8	43.0	72.2	70.3
27	154.0	0.7592	-	49.9	43.4	71.0	69.4
28	158.0	0.7618	-	50.4	43.9	70.5	69.1
29	162.0	0.7650	-	50.6	44.3	69.6	68.3
30	166.0	0.7667	-	51.4	44.9	69.5	68.3
31	170.0	0.7700	-	51.5	45.2	68.6	67.5
32	174.0	0.7700	-	53.2	46.1	69.5	68.2
33	178.0	0.7709	-	54.4	46.8	69.9	68.5
34	182.0	0.7730	-	54.9	47.3	70.0	68.6
35	186.0	0.7753	-	55.4	47.8	69.6	68.3
36	190.0	0.7773	-	55.9	48.2	69.5	68.3

37	194.0	0.7795	-	56.4	48.7	69.4	68.2
38	198.0	0.7818	-	56.8	49.1	69.2	68.0
39	202.0	0.7838	-	57.3	49.5	69.0	67.8
40	206.0	0.7853	-	58.0	50.1	68.9	67.8
41	210.0	0.7866	-	58.8	50.6	69.3	68.1
42	216.0	0.7959	69.5	56.5	50.0	66.2	65.7
43	225.0	0.7970	69.0	59.0	51.5	67.7	66.8
44	235.0	0.8010	66.0	60.4	52.6	68.2	67.2
45	245.0	0.8064	64.0	61.0	53.3	67.8	67.0
46	255.0	0.8104	62.0	62.2	54.3	68.1	67.2
47	265.0	0.8149	59.0	63.2	55.0	67.8	66.9
48	275.0	0.8210	57.5	63.2	55.4	68.1	67.2
49	285.0	0.8222	57.0	65.4	56.8	69.8	68.5
50	295.0	0.8256	56.0	66.6	57.7	71.1	69.5
51	305.0	0.8347	52.5	65.2	57.1	69.2	68.0
52	315.0	0.8332	54.0	68.3	59.1	72.6	70.6
53	325.0	0.8366	52.5	69.3	59.8	74.0	71.6
54	335.0	0.8407	51.0	69.9	60.3	75.1	72.4
55	345.0	0.8437	51.0	70.9	61.0	76.3	73.2
56	355.0	0.8470	50.5	71.7	61.6	77.7	74.2
57	365.0	0.8539	48.0	71.0	61.1	77.3	73.9
58	375.0	0.8512	49.5	74.3	63.4	82.8	77.6

IC₁ : abaque donnant l'indice de cétane en fonction de l'indice Diesel;

IC₂ : équation (384);

IC₃ : équation (385);

IC₄ : équation (386);

IC₅ : équation (387).

Commentaire :

Nous remarquons que les valeurs de l'indice de cétane (C₁₆ H₃₄), des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162, obtenues par différentes corrélations pour une même fraction pétrolière varient et ceci peut être dû au domaine d'application de ces corrélations. Les valeurs les plus importantes sont obtenues par la corrélation (386) et les plus faibles sont obtenus par la corrélation (385), comme le montre la figure 59.

La coupe gas-oil d'un pétrole brut distille entre 220 et 400 °C, ce qui veut dire que la coupe gas-oil pour notre pétrole brut est compté à partir de la fraction 42 jusqu'à la fraction pétrolière 58, et nous savons que l'indice de cétane d'un gas-oil est compris entre 40 et 60 (expérience), donc si nous regardons le tableau 55, nous remarquons que les valeurs de l'indice de cétane obtenus par la corrélation (385) sont pratiquement inclus dans cet intervalle, donc nous pouvons dire que cette corrélation est la meilleure car elle s'approche plus de l'expérience. Cette corrélation est une fonction de deux paramètres : la densité et la T_{mav}, pour faciliter son utilisation, nous avons pensé à corréler ces résultats dans un premier temps en fonction de la T_{mav}, et dans un second temps en fonction de la specific gravity. Les résultats obtenus sont donnés ci dessous.

$$IC = 14.0553 + 0.249954 T_{mav} (°C) - 0.000436135 T_{mav}^2 + 3.02627 \cdot 10^{-7} T_{mav}^3$$

$$Cf = 0.99 \quad (388)$$

$$IC = 2576.54 - 10443.5 \text{ Sp.Gr} + 14001.6 \text{ Sp.Gr}^2 - 6113.53 \text{ Sp.Gr}^3$$

$$Cf = 0.96$$

(389)

Exemple de calcul :

En utilisant les corrélations proposées, nous avons calculé l'indice de cétane des fractions pétrolières 20, 35, 55. Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau 56.

TABLEAU 56 : Valeurs de l'indice de cétane calculées à partir des corrélations d'origine.

F.P	corrélation en fonction de la T _{mav}			corrélation en fonction de la SpGr		
	Val.cal.	Val.origine.	Ecart (%)	Val.cal.	Val.origine.	Ecart (%)
20	39.2	40.0	1.80	37.6	40.0	6.02
35	47.4	47.8	0.72	46.9	47.8	1.87
55	60.8	61.0	0.31	60.5	61	0.81

La corrélation proposée en fonction de la température d'ébullition moyenne (T_{mav}), donne des résultats meilleurs à ceux obtenus à partir de la corrélation proposée en fonction de la specific gravity. La mesure expérimentale de l'indice de cétane est assez délicate, pour sa détermination pour une coupe pétrolière ayant une température d'ébullition et une specific gravity analogues à celles issues du pétrole brut HRS 162, de préférence, nous utilisons l'équation (385), ou bien l'une des deux corrélations proposées ci dessus.

VII) L'INDICE KBN: (KAURI BUTANOL NUMBER)

VII-1 Fondement théorique :

L'essai KBN consiste à évaluer les propriétés solvants des fractions pétrolières légères sur du Kauri (résine). Cet essai est régi par la norme ASTM D1133-61.

L'indice KBN d'un solvant traduit le volume en millilitre (ml), à 25 °C, de solvant nécessaire à produire un trouble net lorsque ce solvant est mélangé à 20 g d'une solution standard de Kauri dans de l'alcool butylique.

L'indice KBN est calculé en utilisant la relation suivante : [103]

$$KBN = (65 * (C - B) / (A - B)) + 40 \quad (390)$$

où :

A : les millilitres de toluène (étalon standard dont le KBN est supérieur à 60), utilisé pour titrer 20 g de la solution de Kauri-butanol ;

B : les millilitres de mélange heptane-toluène à 75 % d'heptane (étalon standard dont le KBN est inférieur à 60), utilisé pour titrer 20 g de la solution de Kauri-butanol ;

C : les millilitres de l'échantillon nécessaire pour titrer 20 g de la solution de Kauri-butanol.

Il existe en outre, des corrélations permettant d'accéder à cet indice, parmi les quelles, on cite celles suggérées par HARVEY et MILLS : [103]

** pour un KBN < 50 :

$$KBN = 99.6 - 0.806 * API - 0.177 * PA + 0.0755 * (340 - T_{mav}) \quad (391)$$

** pour un KBN > 50 :

$$KBN = 117.7 - 1.06 * API - 0.249 * PA + 0.10 * (340 - T_{mav}) \quad (392)$$

PA : le point d'aniline exprimé en °F ;

T_{mav} : la température d'ébullition moyenne exprimée en °F.

Une valeur élevée du KBN (supérieure à 40.0), dénote de bonnes propriétés "solvant" de cette fraction pétrolière.

Il existe un abaque donnant les valeurs de l'indice KBN en fonction de la T_{mav}, connaissant le Kuop de la fraction pétrolière (Figure : 61).

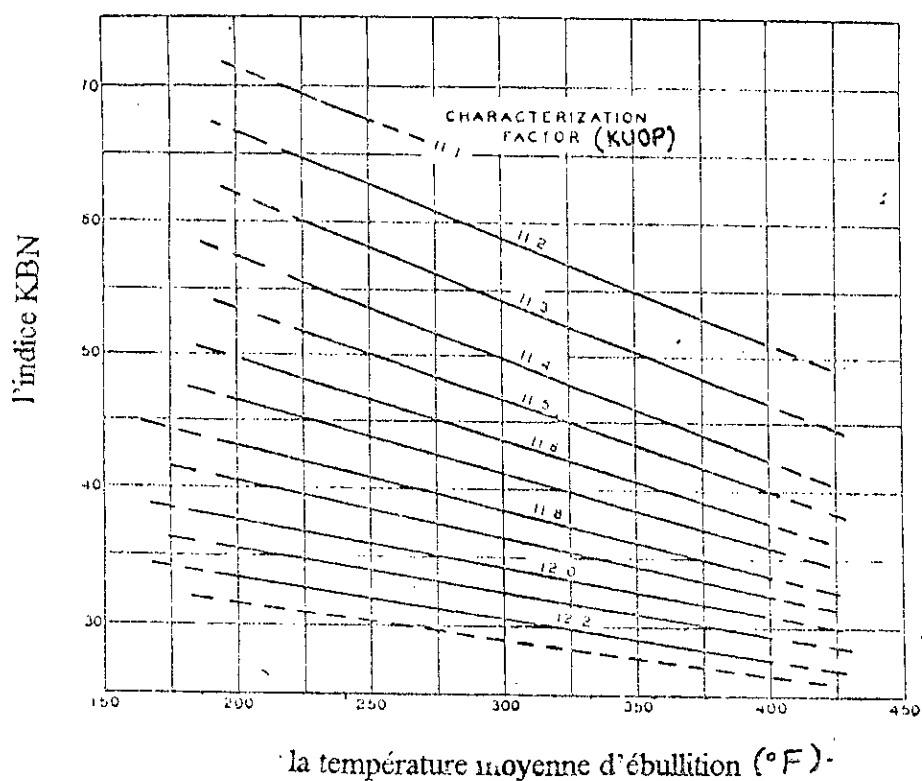


Figure 61 : Abaque donnant les valeurs du KBN.

VII-2 Résultats calculés :

Le tableau 57 donne les valeurs de KBN calculées par la corrélation et lues sur l'abaque des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

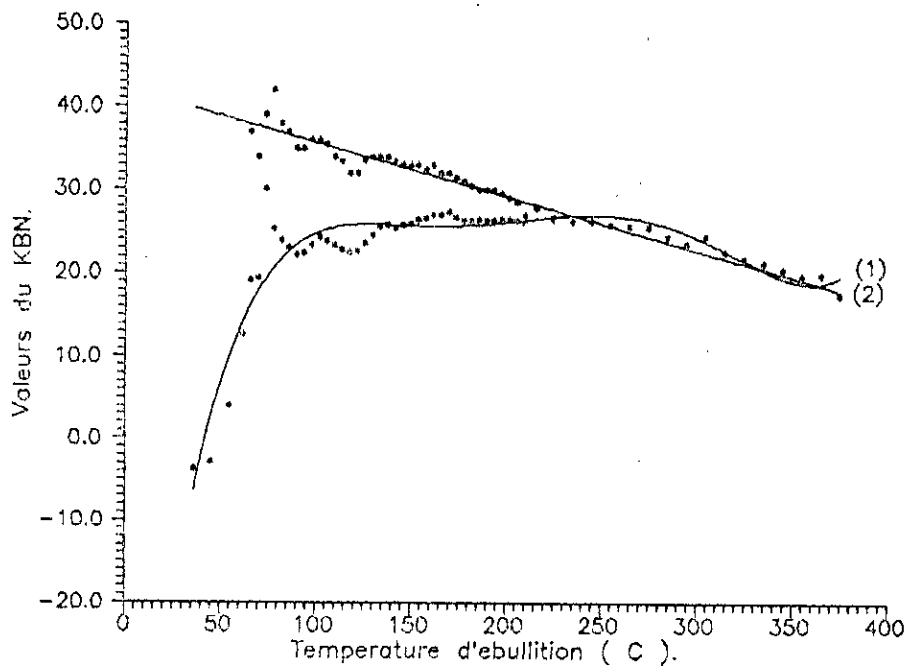
TABLEAU 57 : Valeurs du KBN des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{nav} (°C)	Sp.Gr	KBN ₁	KBN ₂	Ecart (%)
01	36.4	0.6250	-3.76	-	-
02	45.0	0.6360	-2.87	-	-
03	55.0	0.650	3.96	-	-
04	62.0	0.6780	12.66	-	-
05	66.0	0.6980	19.14	37.0	48.27
06	70.0	0.6990	19.40	34.0	42.94
07	74.0	0.7380	30.06	39.0	22.92
08	78.0	0.7220	25.34	42.0	39.67
09	82.0	0.7172	23.92	38.0	37.05
10	86.0	0.7166	23.03	37.0	37.76
11	90.0	0.7162	22.23	35.0	36.49
12	94.0	0.7188	22.46	35.0	35.83
13	98.0	0.7232	23.40	36.0	35.00
14	102.0	0.7279	24.30	36.0	32.50
15	106.0	0.7284	23.87	35.5	32.76

16	110.0	0.7286	23.36	34.0	31.29
17	114.0	0.7289	22.85	33.5	31.79
18	118.0	0.7297	22.49	32.0	29.72
19	122.0	0.7322	22.70	32.0	26.06
20	126	0.7369	23.58	33.5	29.01
21	130.0	0.7426	24.55	34.0	27.79
22	134.0	0.7468	25.60	34.0	24.71
23	138.0	0.7493	25.79	34.0	24.15
24	142.0	0.7502	25.42	33.5	24.12
25	146.0	0.7532	25.79	33.0	21.85
26	150.0	0.7558	25.94	33.0	21.39
27	154.0	0.7592	26.43	33.0	19.91
28	158.0	0.7618	26.62	32.5	18.09
29	162.0	0.7650	27.02	33.0	18.12
30	166.0	0.7667	26.94	32.0	15.81
31	170.0	0.7700	27.35	32.0	14.53
32	174.0	0.7700	26.73	31.50	15.14
33	178.0	0.7709	26.37	31.0	15.10
34	182.0	0.7730	26.32	30.5	13.71
35	186.0	0.7753	26.39	30.0	12.03
36	190.0	0.7773	26.38	30.0	12.07
37	194.0	0.7795	26.39	30.0	12.03
38	198.0	0.7818	26.43	29.5	10.41
39	202.0	0.7838	26.44	29.0	8.83
40	206.0	0.7853	26.31	28.5	7.68
41	210.0	0.7866	26.05	27.0	3.52
42	216.0	0.7959	27.79	28.0	0.75
43	225.0	0.7970	26.70	26.5	0.75
44	235.0	0.8010	26.24	-	-
45	245.0	0.8064	26.23	-	-
46	255.0	0.8104	25.82	-	-
47	265.0	0.8149	25.64	-	-
48	275.0	0.8210	25.55	-	-
49	285.0	0.8222	24.37	-	-
50	295.0	0.8256	23.62	-	-
51	305.0	0.8347	24.48	-	-
52	315.0	0.8332	22.52	-	-
53	325.0	0.8366	21.77	-	-
54	335.0	0.8407	21.19	-	-
55	345.0	0.8437	20.42	-	-
56	355.0	0.8470	19.66	-	-
57	365.0	0.8539	19.78	-	-
58	375.0	0.8512	17.36	-	-

KBN_1 : corrélation de HARVEY et MILLS;

KBN_2 : abaque donnant l'indice KBN en fonction de la T_{mav} et le $Kuop$.



(1) : KBN calcule par la relation.
 (2) : KBN lu sur l'abaque.

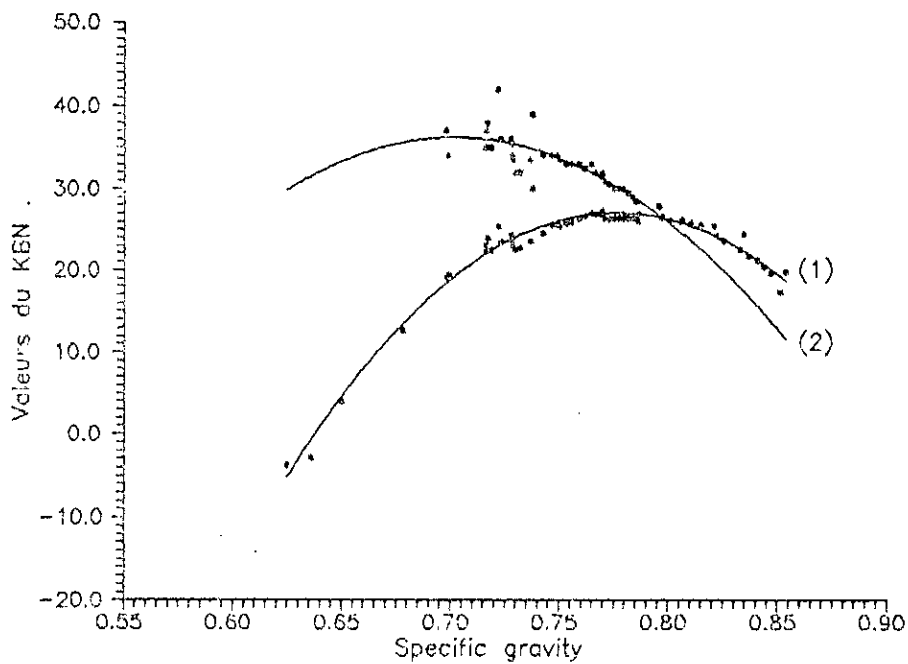


Figure 61' : Variation de l'indice KBN des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

$$\text{Ecart} = \frac{|KBN_1 - KBN_2|}{KBN_2} \cdot 100$$

Commentaires :

Nous avons déterminé l'indice KBN par deux méthodes :

1. à partir de l'abaque donnant le KBN en fonction de la T_{mav} et le Kuop;
2. à partir de la relation de HARVEY et MILLS.

L'écart entre les valeurs données par ces deux méthodes est important pour les fractions pétrolières légères (écart max = 48.27%), et il est faible pour les fractions pétrolières lourdes (écart min = 0.75%), ceci peut être bien observé sur la figure 61.

Pour faciliter l'utilisation des corrélations données ci-dessus, nous avons proposé des corrélations donnant l'indice de KBN en fonction de la température d'ébullition (T_{mav}) et en fonction de la specific gravity. Ces corrélations sont données dans le tableau 58.

TABLEAU 58 : Corrélations proposées permettant de calculer l'indice KBN à partir de la température d'ébullition et la specific gravity.

Relations en fonction de la température d'ébullition ($36.4 \leq T_{\text{eb}} \leq 375 \text{ }^\circ\text{C}$)	Relations en fonction de la Sp.Gr ($0.6250 \leq \text{Sp.Gr} \leq 0.8539$)
$KBN_1 = -71.1673 + 2.59525 T_{\text{eb}} - 0.0266765 T_{\text{eb}}^2 + 0.000130973 T_{\text{eb}}^3 - 3.05766 \cdot 10^{-7} T_{\text{eb}}^4 + 2.7086 \cdot 10^{-10} T_{\text{eb}}^5$ <p style="text-align: center;">Cf = 0.87</p>	$KBN_1 = -820.368 + 2182.37 \text{ Sp.Gr} - 1405.03 \text{ Sp.Gr}^2$ <p style="text-align: center;">Cf = 0.97</p>
$KBN_2 = 42.1659 - 0.0648042 T_{\text{eb}}$ <p style="text-align: center;">Cf = 0.83</p>	$KBN_2 = -489.059 + 1496.15 \text{ Sp.Gr} - 1065.46 \text{ Sp.Gr}^2$ <p style="text-align: center;">Cf = 0.74</p>

Exemple de calcul :

Nous avons utilisé ces corrélations pour déterminer l'indice KBN des fractions pétrolières 10,30 et 43. Les résultats obtenus sont les suivants :

F.P	Valeurs de KBN ₁					
	corrélation en fonction de la T _{eb}		Ecart (%)	corrélation en fonction de la SpGr		Ecart (%)
	Val.cal.	Val.origine.		Val.cal.	Val.origine.	
10	22.58	23.03	1.96	22.01	23.03	4.41
30	25.62	26.94	4.91	26.94	26.94	0.00
43	26.67	26.70	4.09	26.49	26.70	0.77
F.P	Valeurs de KBN ₂					
	corrélation en fonction de la T _{eb}		Ecart (%)	corrélation en fonction de la SpGr		Ecart (%)
	Val.cal.	Val.origine		Val.cal.	Val.origine	
10	36.59	37.00	1.11	35.95	37.00	2.83
30	31.40	32.00	1.85	31.73	32.00	0.84
43	27.58	26.58	4.09	26.58	26.5	0.31

Plus l'indice KBN est élevé, plus les propriétés solvantes des fractions pétrolières sont affirmées. Nous constatons que ce KBN est inférieur à 50.0, ce sont donc des solvants à faible pouvoir et qui diminuent au fur et à mesure que la fraction est lourde.

Les corrélations proposées permettent par un simple calcul de calculer ce KBN à partir d'un seul paramètre : la température d'ébullition moyenne ou la specific gravity.

B) CORRELATIONS SUR LES GRANDEURS PHYSIQUES SPECIFIQUES DE L'ETUDE DES PETROLES ET DES FRACTIONS PETROLIERES

INTRODUCTION:

Une fraction pétrolière est un mélange complexe d'hydrocarbures ayant chacun des propriétés physiques bien déterminées. Pour un mélange de corps purs, on peut, pour déterminer une propriété physique donnée, se ramener au corps pur, à condition que cette propriété soit additive, comme c'est le cas de la densité ou de l'enthalpie de vaporisation, ou de la pression de vapeur.

Pour une fraction pétrolière, le problème est plus complexe. Outre certaines grandeurs physiques accessibles expérimentalement et d'autres pondérales, nous avons presque toujours recours à des abaques et des corrélations empiriques.

D) FACTEUR DE CARACTERISATION Kuop:

I-1 Définition:

NELSON, WATSON et MURPHY de la société U.O.P. (universal oil products), ont proposé en 1937 la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop.

$$\text{Kuop} = (\text{Teb})^{1/3} / \text{SpGr } 60^\circ/60^\circ\text{F} \quad (393)$$

où :

SpGr : specific gravity ;

Teb : température d'ébullition en °R.

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts [6]

Kuop ~ 13 : paraffines normales et les isoparaffines.

Kuop ~ 12 : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

Kuop ~ 11 : naphtésènes purs ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop ~ 10 : aromatiques purs.

Ces valeurs du Kuop permettent de situer les tendances des différentes fractions.

I-2 Corrélations:

I-2-1 Corps purs:

Il existe plusieurs corrélations du Kuop en fonction de la masse molaire et de la température d'ébullition.

1. Corrélation de KITOUS-CHITOUR : (26)

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour différentes familles d'hydrocarbures : paraffines (P), naphtésènes (N) et aromatiques (A) pour des hydrocarbures dont le point d'ébullition est inférieur à 200 °C, et ceci à partir des données de l'API Technic Data Book.

$$\text{(Paraffines) Kuop} = 2.4260137175 \text{ E-11 Teb}^5 - 1.21846890315 \text{ E-8 Teb}^4 + 2.15019659343 \text{ E-6 Teb}^3 - 0.000119912635601 \text{ Teb}^2 - 0.00646445552237 \text{ Teb} + 13.5373346842 \quad (394)$$

$$\text{(Naphtésènes) Kuop} = -1.46342390492 \text{ E-9 Teb}^5 + 8.90359434991 \text{ E-7 Teb}^4 - 0.000208788629793 \text{ Teb}^3 + 0.023427596214 \text{ Teb}^2 - 1.24158196238 \text{ Teb} + 35.7102193211 \quad (395)$$

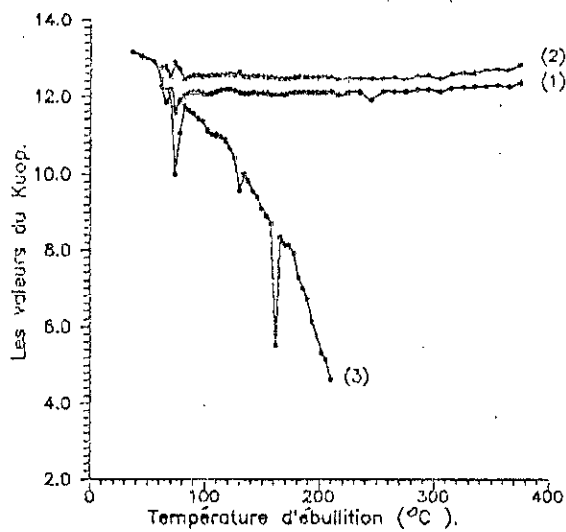
$$\text{(Aromatiques) Kuop} = -2.7176475926 \text{ E-8 Teb}^4 + 1.48816796841 \text{ E-5 Teb}^3 - 0.00299324196403 \text{ Teb}^2 + 0.271527551837 \text{ Teb} + 0.766235472432 \quad (395)$$

où :

Teb : température d'ébullition en °C.

2. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR : (3)

Ces auteurs ont proposé une corrélation de type $\text{Kuop} = f(\text{Teb}, d)$ pour chaque famille d'hydrocarbures : paraffines (P), naphtésènes (N) et aromatiques (A), ayant des points d'ébullition compris entre 200 et 400 °C. Les données de base sont prises de l'API.



- (1) : Relation de WATSON.
- (2) : Relation de BOUAMRA.
- (3) : Relation de KITOUS.

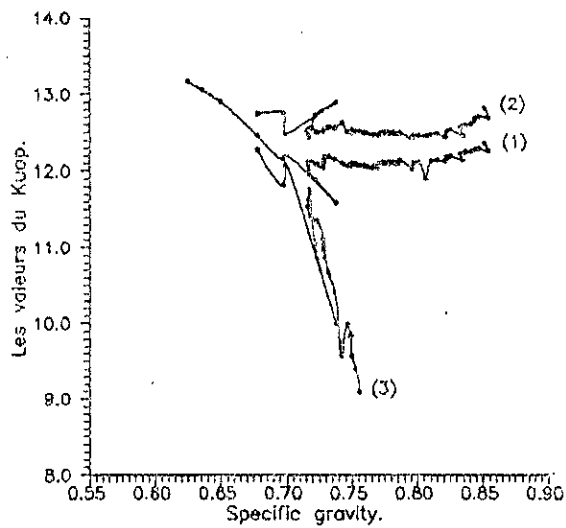


Figure 62 : Variation du Kuop des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

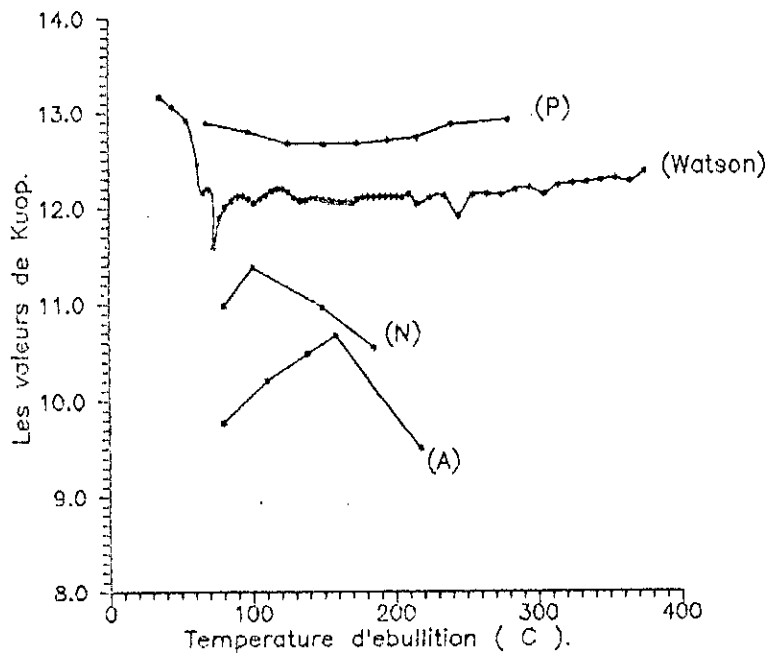


Figure 63 : Diagramme Kuop du pétrole brut HRS 162.

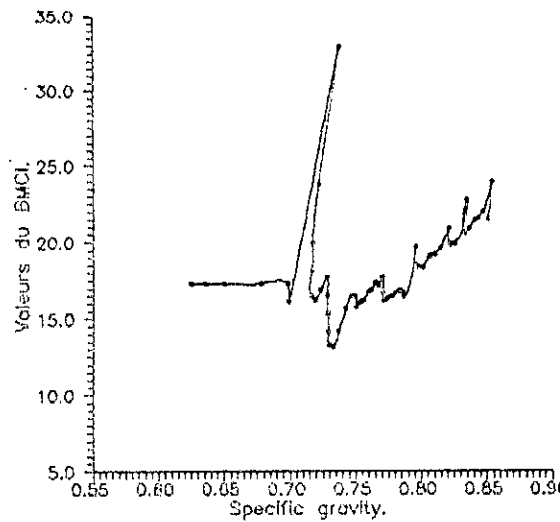
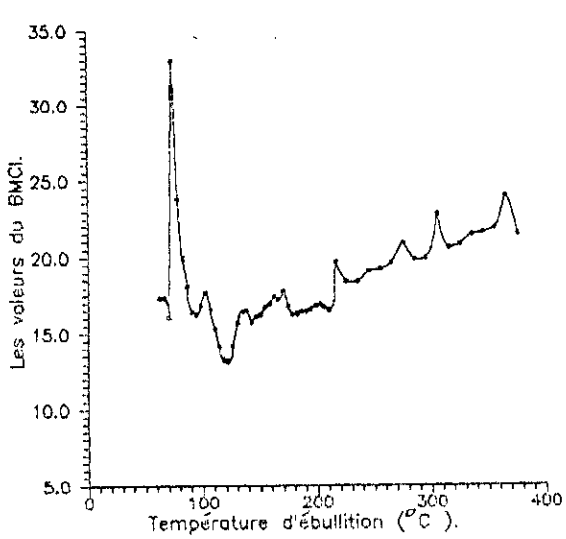


Figure 64 :Variation de l'indice BMCI des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

(Paraffines)	$Kuop = 11.07003 + 3.335759 E-3 T_{eb} + 2.159892 E-6 d$	(396)
(Naphènes)	$Kuop = 36.35006 + 0.0080817 T_{eb} - 34.95683 d$	(397)
(Aromatiques)	$Kuop = 13.54416 + 6.185766 E-3 T_{eb} - 6.127023 d$	(398)
(Oléfines)	$Kuop = 18.72537 + 5.731715 E-3 T_{eb} - 11.6137 d$	(399)

où d (d_4^{20}) est la densité et T_{eb} la température d'ébullition en °K.

I-2-2 Fractions pétrolières: (5)

1. Relation de WATSON : (6)

Nous pouvons utiliser la relation de WATSON pour déterminer le $Kuop$ d'une fraction pétrolière.

2. La règle d'additivité :

Si nous connaissons les compositions X_p , X_n et X_a en paraffines, en naphènes et en aromatiques, nous pourrions appliquer la règle d'additivité en écrivant:

$$Kuop = X_p (Kuop)_p + X_n (Kuop)_n + X_a (Kuop)_a$$

avec : $(Kuop)_p$, $(Kuop)_n$, $(Kuop)_a$ les $Kuop$ déterminés en utilisant soit les corrélations de KITOUS ou BOUAMRA-CHITOUR.

I-3 Applications aux fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 :

Le tableau 59 donne les valeurs du $Kuop$ des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées à partir de corrélations.

Commentaires :

Nous avons représenté les valeurs du $Kuop$ des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 par différentes corrélations en fonction de la température d'ébullition moyenne et en fonction de la specific gravity (figure 62).

La corrélation de BOUAMRA-CHITOUR donne les plus faibles écarts par rapport aux valeurs calculées à partir de la relation de WATSON quelque soit la fraction pétrolière : lourde, moyenne ou légère. Cet écart tourne autour de 3%.

Les valeurs élevées du $Kuop$ ($Kuop = 13$) des fractions pétrolières 1,2,3,7,8, incitent à affirmer globalement que ces fractions sont à tendance paraffinique. La figure 63 qui représente le diagramme $Kuop$ du pétrole brut HRS 162 permet de voir l'allure générale du comportement du pétrole brut. Nous remarquons que la courbe représentant la variation du $Kuop$ des fractions pétrolières s'approchent plus à celle des paraffines.

Pour la détermination du $Kuop$ des fractions pétrolières issues d'un pétrole brut, nous pouvons de ce fait utilisé en plus de la relation de WATSON, la corrélation de BOUAMRA-CHITOUR quelque soit la nature de la fraction (lourde, moyenne ou légère).

II) L'INDICE DE CORRELATION:

II-1 Fondement théorique :

L'indice de corrélation BMCI (correlation index bureau of mines) a été développé par SMITH de " US bureau of mines " et égal à zéro pour les paraffines et 100 pour le benzène .

Les valeurs du BMCI (Bureau of mines Correlation Index) relie le point d'ébullition moyen de la fraction distillée à sa densité . Connaissant les points d'ébullition et les densités des hydrocarbures purs , SMITH exprime la valeur du BMCI par la relation suivante :

$$BMCI = (48640/T_{eb}) + (473.3 / Sp.Gr) - 456.8 \quad (400)$$

où :

Sp.Gr : specific gravity 60 °/ 60 °F ;

T_{eb} : température d'ébullition moyenne de la fraction légère en degrés K .

Il est possible de considérer les bruts comme paraffiniques , mixtes ou aromatiques en utilisant les valeurs du BMCI calculées à partir des propriétés physiques du brut (d, T_{mav}) .

Les faibles valeurs indiquent une prédominance des paraffiniques par contre les valeurs élevées du BMCI indiquent une prédominance des aromatiques [6].

II-2 Application aux fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 :

Le tableau 59 donne les valeurs de BMCI des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 calculées.

Commentaires :

Nous avons représenté les valeurs de BMCI en fonction de la température d'ébullition et en fonction de la specific gravity (figure 64). Les allures des courbes obtenus sont quelconques sauf qu'elles passent par un maximum très intense (BMCI= 32.96).

Nous avons obtenu trois valeurs de BMCI négatives (3 premières fractions), ces valeurs négatives n'ont aucune signification physique, et ceci peut être dû au domaine d'application de la relation. Ces valeurs négatives ne sont pas loin de zéro, ce qui veut dire que ces trois fractions pétrolières ont une tendance paraffinique, par contre les autres fractions vue leur BMCI, nous pouvons dire qu'elles ont pratiquement une même composition globale dont la composition en paraffine est la plus importante. La fraction pétrolière 7 (BMCI = 32) est moins paraffinique que les autres.

Enfin l'indice de corrélation peut nous donner une idée approchée sur la composition globale de la fraction pétrolière : s'il est proche de zéro, la fraction pétrolière a une tendance paraffinique, et s'il est proche de 100, la fraction a une tendance aromatique.

TABLEAU 59 : Valeurs du Kuop et du BMCI des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{mav} (°C)	Sp.Gr	(Kuop) ₁	(Kuop) ₂	(Kuop) ₂	e ₁ (%)	e ₂ (%)	BMCI
01	36.4	0.6250	13.17	-	-	-	-	-3.52
02	45.0	0.6360	13.06	-	-	-	-	-2.57
03	55.0	0.650	12.91	-	-	-	-	-6.02
04	62.0	0.6780	12.46	12.75	12.28	2.33	1.45	9.56
05	66.0	0.6980	12.16	12.76	11.82	4.93	2.80	17.32
06	70.0	0.6990	12.19	12.49	12.07	2.46	9.84	16.12
07	74.0	0.7380	11.59	12.89	10.00	11.22	5.09	32.96
08	78.0	0.7220	11.89	12.73	11.05	7.06	7.06	23.79
09	82.0	0.7172	12.01	12.44	11.75	3.58	2.16	19.95
10	86.0	0.7166	12.07	12.49	11.63	3.48	3.65	18.14
11	90.0	0.7162	12.12	12.54	11.54	3.47	4.79	16.46
12	94.0	0.7188	12.12	12.56	11.41	3.63	5.86	16.23
13	98.0	0.7232	12.09	12.51	11.35	3.47	6.52	16.88
14	102.0	0.7279	12.05	12.52	11.12	3.90	7.72	17.71
15	106.0	0.7284	12.09	12.54	11.03	3.72	8.77	16.58
16	110.0	0.7286	12.13	12.54	11.01	3.38	9.23	15.34
17	114.0	0.7289	12.17	12.54	10.97	3.04	9.86	14.16
18	118.0	0.7297	12.19	12.55	10.87	2.95	10.83	13.26
19	122.0	0.7322	12.19	12.57	10.67	3.12	12.47	13.18
20	126	0.7369	12.16	12.56	10.47	3.29	14.31	14.17
21	130.0	0.7426	12.10	12.63	9.57	4.38	20.91	15.66
22	134.0	0.7468	12.07	12.51	9.99	3.65	17.23	16.47

23	138.0	0.7493	12.07	12.50	9.84	3.56	18.48	16.49
24	142.0	0.7502	12.10	12.53	9.57	3.56	20.91	15.77
25	146.0	0.7532	12.09	12.52	9.41	3.56	22.17	16.08
26	150.0	0.7558	12.08	12.52	9.10	3.64	24.67	16.21
27	154.0	0.7592	12.07	12.50	8.91	3.56	26.18	16.74
28	158.0	0.7618	12.06	12.49	8.72	3.57	27.69	16.92
29	162.0	0.7650	12.05	12.48	8.53	3.57	29.21	17.40
30	166.0	0.7667	12.06	12.48	8.34	3.48	30.85	17.18
31	170.0	0.7700	12.05	12.46	8.14	3.40	32.45	17.75
32	174.0	0.7700	12.08	12.48	8.12	3.31	32.78	16.76
33	178.0	0.7709	12.10	12.49	7.91	3.22	-	16.23
34	182.0	0.7730	12.11	12.51	7.28	3.30	-	16.27
35	186.0	0.7753	12.11	12.50	7.00	3.22	-	16.43
36	190.0	0.7773	12.11	12.50	6.71	3.22	-	16.46
37	194.0	0.7795	12.11	12.50	6.13	3.22	-	16.60
38	198.0	0.7818	12.11	12.50	5.76	3.22	-	16.76
39	202.0	0.7838	12.11	12.49	5.33	3.14	-	16.89
40	206.0	0.7853	12.10	12.49	-	3.22	-	16.74
41	210.0	0.7866	12.14	12.50	-	2.97	-	16.52
42	216.0	0.7959	12.04	12.43	-	2.24	-	19.69
43	225.0	0.7970	12.10	12.46	-	2.98	-	18.41
44	235.0	0.8010	12.12	12.47	-	2.89	-	18.38
45	245.0	0.8064	11.91	12.46	-	4.62	-	19.09
46	255.0	0.8104	12.13	12.48	-	2.89	-	19.21
47	265.0	0.8149	12.14	12.49	-	2.88	-	19.63
48	275.0	0.8210	12.13	12.45	-	2.64	-	20.87
49	285.0	0.8222	12.18	12.52	-	2.79	-	19.84
50	295.0	0.8256	12.20	12.54	-	2.79	-	19.92
51	305.0	0.8347	12.14	12.47	-	2.72	-	22.75
52	315.0	0.8332	12.23	12.58	-	2.86	-	20.61
53	325.0	0.8366	12.25	12.61	-	2.94	-	20.84
54	335.0	0.8407	12.26	12.62	-	2.94	-	21.44
55	345.0	0.8437	12.28	12.68	-	3.26	-	21.57
56	355.0	0.8470	12.30	12.72	-	3.41	-	21.88
57	365.0	0.8539	12.27	12.70	-	3.50	-	23.93
58	375.0	0.8512	12.37	12.83	-	3.72	-	21.48

$(Kuop)_1$: valeurs du Kuop déterminées à partir de la définition;

$(Kuop)_2$: valeurs du Kuop déterminées à partir de la corrélation de BOUAMRA-CHITOUR;

$(Kuop)_3$: valeurs du Kuop déterminées à partir de la corrélation de KITOUS-CHITOUR.

$$e_1 = \frac{|(Kuop)_1 - (Kuop)_2|}{(Kuop)_1} 100 \quad ; \quad e_2 = \frac{|(Kuop)_1 - (Kuop)_3|}{(Kuop)_1} 100$$

III) RAPPORT C/H:

III-1 Définition:

La valeur du rapport H/C (nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone) caractérise un hydrocarbure au même titre que la densité . Les molécules paraffiniques ont un rapport H/C élevé alors que dans les formes aromatiques, il est faible.

La classification vue sous l'angle de rapport H/C est particulièrement intéressante pour les phénomènes de combustion et l'estimation des quantités d'air nécessaire à la combustion .[1]

III-2 Corrélations:

III-2.1 Corps purs:

La figure 65 montre la variation du rapport molaire H/C en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures purs.

III-2.2 Mélanges de corps purs et fractions pétrolières:

1. Corrélation de RIAZI et DAUBERT: (21)

RIAZI et DAUBERT ont proposé des corrélations donnant le rapport massique C/H en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity.

- pour $70.0 \leq M \leq 300.0$ et $26.7 \leq T_{eb} \leq 343.0$ °C :

$$C/H = 17.220 \text{ EXP}(8.25E-3 T_{eb} + 16.94 \text{ Sp.Gr} - 6.94E-3 T_{eb} \text{ Sp.Gr}) T_{eb}^{-2.725} \text{ Sp.Gr}^{-6.788} \quad (401)$$

- pour $300.0 \leq M \leq 600.0$ et $343 \leq T_{eb} \leq 538$ °C:

$$C/H = 3.408E-22 \text{ EXP}(4.684E-3 T_{eb} + 103.12 I - 0.0152 T_{eb} I) T_{eb}^{-0.786} I^{-21.567} \quad (402)$$

avec:

$$I = 2.341E-2 \text{ EXP}(6.461E-4 T_{eb} + 5.144 \text{ Sp.Gr} - 3.289E-4 T_{eb} \text{ Sp.Gr}) T_{eb}^{-0.407} \text{ Sp.Gr}^{-3.333} \quad (403)$$

2. Abaque du WUTHIER: (6)

L'abaque donné sur la figure 66 , nous permet de calculer le pourcentage massique en hydrogène, connaissant le Kuop et la température moyenne d'ébullition de la fraction pétrolière.

Si nous connaissons la masse molaire de la fraction pétrolière en plus de la teneur en hydrogène , nous pourrions déduire la formule approchée brute de l'hydrogène auquel nous assimilons notre fraction pétrolière.

III-3 Application aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162:

Le tableau 60 donne les valeurs du rapport massique C/H calculées à partir de l'abaque du WUTHIER et la relation de RIAZI et DAUBERT des mélanges d'hydrocarbures.

Le tableau 61 donne les valeurs du rapport massique C/H calculées à partir de l'abaque du WUTHIER et la relation de RIAZI et DAUBERT des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

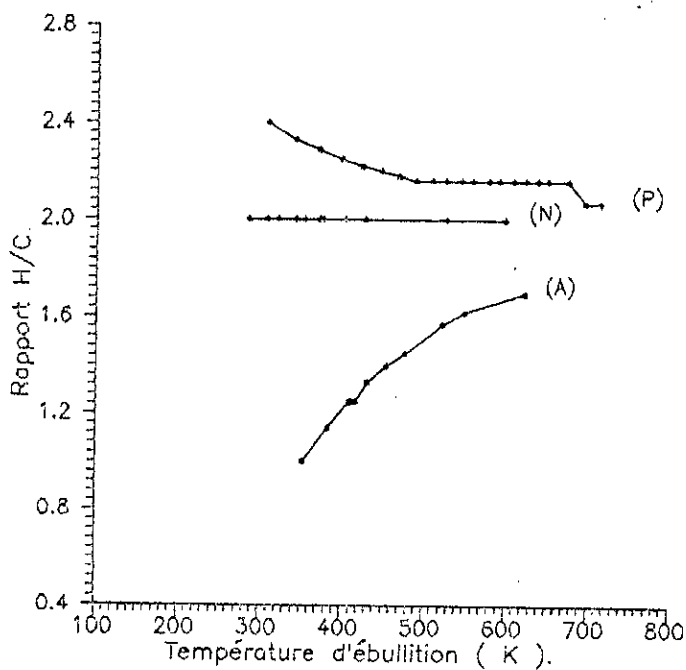


Figure 65 : Variation du rapport H/ C en fonction de la température d'ébullition.

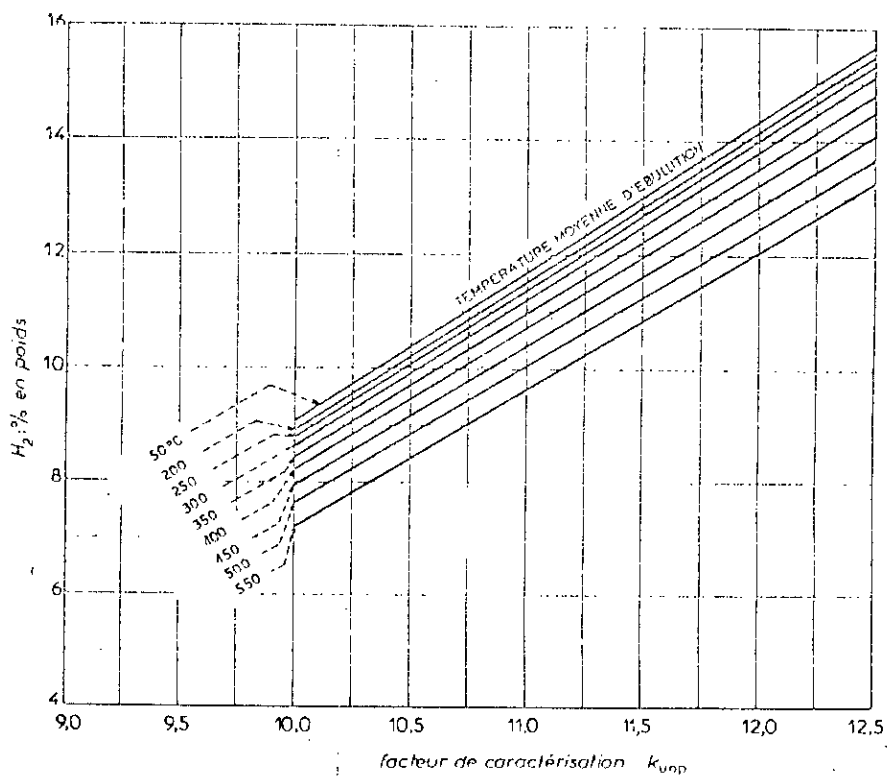


Figure 66 : Abaque donnant la teneur en H₂ des fractions pétrolières.

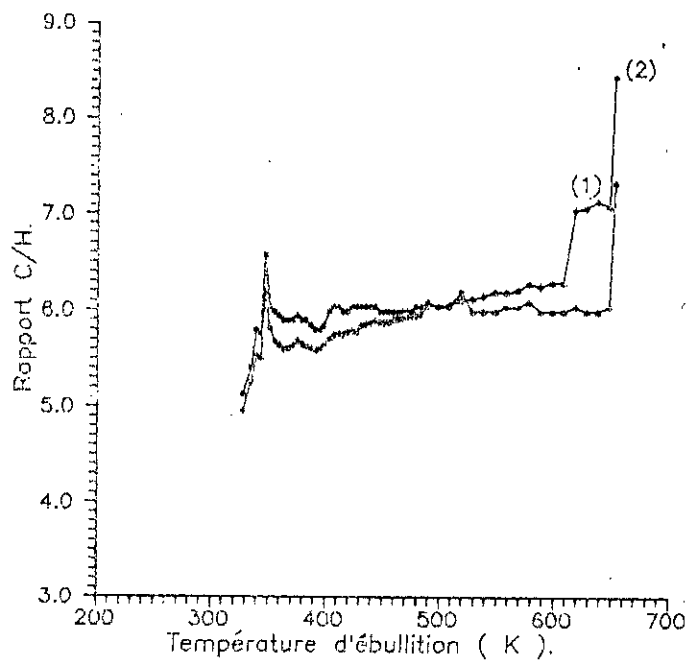
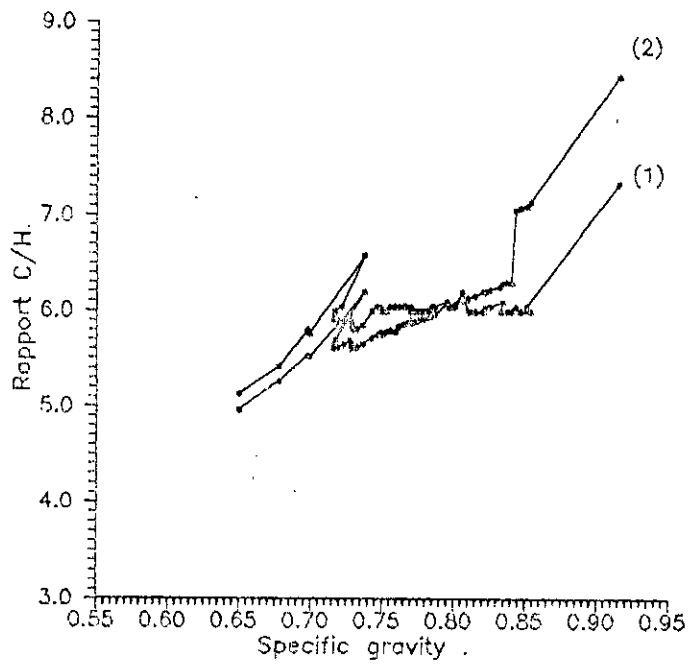
TABLEAU 60 : Valeurs du rapport massique C/H pour différents mélanges d'hydrocarbures.

m_i	Teb (°C)	d_4^{20}	(C/H) ₁	(C/H) ₂	Ecart (%)	(C/H) _m	PAexp (°C)	Kuop	Xp (%)	Xn (%)	Xa (%)
1	352.2	0.8330	9.0	8.85	1.69	8.93	-40.0	10.32	10.0	30.0	60.0
2	387.3	0.8193	7.77	7.57	2.64	7.67	-18.0	10.83	20.0	30.0	50.0
3	349.9	0.7892	7.77	7.42	4.72	7.60	4.0	10.86	30.0	30.0	40.0
4	400.0	0.7929	6.81	6.70	1.64	6.80	26.0	11.31	40.0	30.0	30.0
5	406.3	0.7796	6.69	6.09	9.85	6.40	39.7	11.56	50.0	30.0	20.0
6	412.7	0.7663	6.35	6.04	5.13	6.20	38.0	11.82	60.0	30.0	10.0
7	350.9	0.7469	5.1	6.32	19.30	5.72	-11.0	12.86	05.0	40.0	55.0
8	352.9	0.8152	8.62	8.18	5.38	8.40	14.8	10.55	0.5.0	60.0	35.0
9	352.3	0.8536	9.87	9.70	1.75	9.79	-21.0	10.07	05.0	20.0	75.0
10	347.7	0.7263	6.25	5.94	5.22	6.10	47.0	11.78	50.0	50.0	00.0
11	350.1	0.7511	6.69	6.43	4.04	6.56	30.0	11.42	30.0	70.0	00.0
12	345.3	0.7017	6.81	5.53	9.38	6.17	47.3	12.13	70.0	30.0	00.0
13	347.4	0.7740	7.70	7.04	9.38	7.37	17.0	11.05	50.0	00.0	50.0
14	349.7	0.8178	8.52	8.35	2.04	8.44	1.0	10.48	30.0	00.0	70.0
15	345.1	0.7303	6.41	6.05	5.95	6.23	51.8	11.69	70.0	00.0	30.0
16	353.4	0.8358	9.00	8.92	0.90	8.96	-6.0	10.29	00.0	50.0	50.0
17	353.3	0.8545	9.87	9.7	1.75	9.79	-16.0	10.06	00.0	30.0	70.0
18	353.5	0.8166	8.62	8.21	4.99	8.42	19.8	10.54	00.0	70.0	30.0

TABLEAU 61 : Valeurs du rapport C/H pour différentes fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	T _{nav} (°C)	Sp.Gr	(C/H) ₁	(C/H) ₂	Ecart (%)	(C/H) _m	PA(°C)	Kuop
01	36.4	0.6250	-	4.83	-	4.83	-	13.17
02	45.0	0.6360	-	4.87	-	4.87	-	13.06
03	55.0	0.650	5.13	4.96	3.43	5.04	-	12.91
04	62.0	0.6780	5.41	5.26	2.85	5.34	-	12.46
05	66.0	0.6980	5.80	5.53	4.88	5.67	-	12.16
06	70.0	0.6990	5.76	5.51	4.54	5.64	-	12.19
07	74.0	0.7380	6.58	6.19	6.30	6.39	-	11.59
08	78.0	0.7220	6.04	5.82	3.78	5.93	-	11.89
09	82.0	0.7172	5.99	5.69	5.27	5.84	-	12.01
10	86.0	0.7166	5.94	5.64	5.32	5.79	-	12.07
11	90.0	0.7162	5.90	5.60	5.36	5.75	64.0	12.12
12	94.0	0.7188	5.90	5.61	5.17	5.76	70.3	12.12
13	98.0	0.7232	5.90	5.64	4.61	5.77	76.5	12.09
14	102.0	0.7279	5.94	5.69	4.39	5.82	82.8	12.05
15	106.0	0.7284	5.90	5.66	4.24	5.78	76.5	12.09
16	110.0	0.7286	5.90	5.63	4.80	5.77	82.8	12.13
17	114.0	0.7289	5.85	5.61	4.28	5.73	76.5	12.17
18	118.0	0.7297	5.80	5.59	3.76	5.70	71.7	12.19
19	122.0	0.7322	5.80	5.61	3.39	5.71	66.8	12.19

20	126	0.7369	5.85	5.65	3.54	5.75	63.3	12.16
21	130.0	0.7426	5.99	5.71	4.90	5.85	60.7	12.10
22	134.0	0.7468	6.04	5.75	5.04	5.90	67.0	12.07
23	138.0	0.7493	6.04	5.77	4.68	5.91	68.0	12.07
24	142.0	0.7502	5.99	5.75	4.17	5.87	68.0	12.10
25	146.0	0.7532	5.99	5.78	3.63	5.89	68.0	12.09
26	150.0	0.7558	6.04	5.79	4.32	5.92	66.7	12.08
27	154.0	0.7592	6.04	5.78	4.50	5.91	68.5	12.07
28	158.0	0.7618	6.04	5.84	3.42	5.94	68.0	12.06
29	162.0	0.7650	6.04	5.86	3.07	5.95	66.3	12.05
30	166.0	0.7667	6.04	5.87	2.90	5.96	84.0	12.06
31	170.0	0.7700	6.04	5.90	2.37	5.97	84.0	12.05
32	174.0	0.7700	5.99	5.88	1.87	5.94	77.6	12.08
33	178.0	0.7709	5.99	5.87	2.04	5.93	71.0	12.10
34	182.0	0.7730	5.99	5.88	1.87	5.94	72.0	12.11
35	186.0	0.7753	5.99	5.90	1.53	5.95	85.0	12.11
36	190.0	0.7773	5.99	5.91	1.35	5.95	77.0	12.11
37	194.0	0.7795	5.99	5.92	1.18	5.96	74.0	12.11
38	198.0	0.7818	5.99	5.94	0.84	5.97	73.07	12.11
39	202.0	0.7838	5.99	5.95	0.67	5.97	75.0	12.11
40	206.0	0.7853	6.04	5.95	1.51	6.00	70.0	12.10
41	210.0	0.7866	6.04	5.96	1.34	6.00	85.0	12.14
42	216.0	0.7959	6.09	6.06	0.50	6.08	88.0	12.04
43	225.0	0.7970	6.04	6.04	0.00	6.04	76.2	12.10
44	235.0	0.8010	6.04	6.06	0.30	6.05	81.0	12.12
45	245.0	0.8064	6.19	6.10	1.48	6.15	79.0	11.91
46	255.0	0.8104	5.99	6.12	2.12	6.06	95.0	12.13
47	265.0	0.8149	5.99	6.15	3.60	6.07	80.0	12.14
48	275.0	0.8210	5.99	6.19	3.23	6.09	86.7	12.13
49	285.0	0.8222	6.04	6.19	2.42	6.12	85.7	12.18
50	295.0	0.8256	6.04	6.21	2.74	6.13	98.0	12.20
51	305.0	0.8347	6.09	6.28	3.03	6.19	98.0	12.14
52	315.0	0.8332	5.99	6.25	4.16	6.12	85.2	12.23
53	325.0	0.8366	5.99	6.29	4.77	6.14	90.7	12.25
54	335.0	0.8407	5.99	6.29	4.77	6.14	87.9	12.26
55	345.0	0.8437	6.04	6.31	4.28	6.18	107.0	12.28
56	355.0	0.8470	5.99	6.33	4.58	6.16	101.7	12.30
57	365.0	0.8539	5.99	6.37	5.97	6.18	88.9	12.27
58	375.0	0.8512	6.04	6.35	4.88	6.20	110.0	12.37



— (1): Abaque de Wuithier.
 - - (2): Correlation de Riazi-Daub

Figure-67 : Variation du rapport C/ H des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

$C/H)_1$: abaque du WUTHIER;
 $C/H)_2$: corrélation de RIAZI et DAUBERT.

$$\text{Écart} = 100 \frac{|(C/H)_1 - (C/H)_2|}{(C/H)_1 + (C/H)_2}$$

$$C/H)_m = \frac{(C/H)_1 + (C/H)_2}{2}$$

Commentaire :

Les valeurs du rapport massique C/H de différentes familles d'hydrocarbures sont :

- paraffines : $3 \leq C/H < 6$
- naphtés : $C/H = 6$
- aromatiques : $6 < C/H \leq 12$

La déviation des résultats obtenus par l'abaque du WUTHIER par rapport à ceux calculés par la corrélation de RIAZI et DAUBERT varie de 0 à 7.48% pour les fractions pétrolières et de 0.9 à 19.30% pour les mélanges d'hydrocarbures.

La bonne concordance des deux méthodes est obtenue pour les fractions pétrolières dont les points d'ébullition moyen est compris entre 174 et 255 °C. Le rapport C/H peut nous donner une idée approchée sur la composition du mélange ou de la fraction pétrolière :

- si le rapport C/H est au voisinage de six , nous pouvons dire :
 - soit que le mélange ou la fraction pétrolière contient une quantité importante en naphtés;
 - soit que le mélange ou la fraction pétrolière est un mélange des trois familles et la somme de leurs rapports C/H donne un rapport C/H moyen est au voisinage de 6;
- si le rapport C/H est inférieur à six , le mélange ou la fraction, pétrolière contient une quantité importante en paraffines.

Pour avoir une idée plus précise sur la composition du mélange ou de la fraction pétrolière, nous avons tenu compte aussi du point d'aniline, et le Kuop.

Pour nos mélanges d'hydrocarbures, la variation du Kuop, du point d'aniline et du rapport massique C/H avec la tendance du mélange (paraffinique, naphténique ou aromatique) est logique sauf pour le rapport C/H des mélanges binaires paraffine-naphtène, qui est supérieur à six, alors que normalement il doit être inférieur à six.

Pour les fractions pétrolières, vue leurs valeurs élevées du point d'aniline en plus des valeurs du rapport C/H et de Kuop , nous pouvons dire qu'elles ont une tendance paraffinique.

La figure 67 montre la variation du rapport C/H avec la température d'ébullition et la specific gravity.

CHAPITRE 5

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES FRACTIONS PETROLIERES ET DES GAZ ISSUS DU PETROLE BRUT HRS 162

I) Méthodes spectroscopiques.

II) Autres méthodes physiques d'analyse.

III) Evaluation de la composition des fractions pétrolières à partir des corrélations.

IV) Résultats données par l'expérience.

V) Etablissement des corrélations donnant la composition globales.

INTRODUCTION :

Le pétrole brut est composé en presque totalité d'hydrocarbures (plusieurs milliers) aussi d'hétérocomposés en très faible quantité, de soufre à l'état de combinaisons organiques et de traces de composés oxygénés et azotés. Nous trouvons surtout les trois classes d'hydrocarbures :

- hydrocarbures paraffiniques;
- hydrocarbures naphténiques;
- hydrocarbures aromatiques.

Il est difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière si ce n'est certaines fois par des méthodes élaborées comme le couplage chromatographie-spectrométrie de masse. Le raffineur doit souvent se contenter de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures. Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées, parmi ces dernières nous distinguons les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux (chromatographies en phase gazeuse et liquide, spectrométrie de masse, infrarouge, etc....) et les méthodes utilisant des corrélations empiriques entre la composition d'une fraction pétrolière et des propriétés physiques.

D) METHODES SPECTROSCOPIQUES :

I-1 Introduction :

Quand une molécule émet ou absorbe un photon, son énergie décroît ou s'accroît avec la variation de l'un des nombres quantiques au moins. Examinons quelques unes : (109)

1. Résonance magnétique nucléaire (RMN) : elle met en jeu un changement d'orientation du spin nucléaire par action d'un champ magnétique.
2. Spectres de rotation dans l'infrarouge lointain ou domaine des microondes. Ils sont dus aux variations des nombres quantiques de rotation.
3. Spectres de rotation-vibration dans le proche infrarouge. Ils résultent des modifications des nombres quantiques de vibration accompagnées éventuellement de celle des nombres quantiques de rotation.
4. Spectres électronique : ils sont provoqués dans le visible et l'ultraviolet, par des modifications de l'état énergétique des électrons et, en principe, des niveaux d'énergie de vibration et de rotation.

I-2 Principes de la spectroscopie infrarouge : (109)

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire (longueur d'onde : 2 à 15 μ). L'utilisation de la spectroscopie I.R. est purement empirique en tant que moyen d'identification. La méthode offre un grand intérêt dans le domaine de substances naturelles, pour les analyses de produits industriels. Associée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG), elle trouve à l'heure actuelle un large domaine d'application pour l'identification des produits isolés par cette technique. La spectroscopie I.R. est utilisée dans un domaine de grandes longueur d'onde (supérieur à celui de l'U.V. (200 à 400 nm)) [110].

Exemple :

C-H	2850 à 2960 cm^{-1}
O-H (alcools).....	3590 à 3650 cm^{-1}
C=C (non conjugué).....	1620 à 1680 cm^{-1}
C=O (aldéhyde non conjugué).....	1720 à 1740 cm^{-1}

Les spectres I.R. sont complexes et présentent beaucoup de bandes d'absorption, mais la complexité, qui est un reflet de tous les détails de structure moléculaire, constitue l'intérêt des spectres I.R. convenablement interprétés, ils fournissent sur les molécules étudiées des renseignements qui peuvent être très précis, et d'autres part, sont " individuels ", en ce sens que seuls deux molécules parfaitement identiques peuvent avoir exactement le même spectre.

En conséquence, l'identité complète du spectre d'un composé inconnu avec celui d'une substance connue constitue un moyen valable d'identification du composé.

I-3 Application de la spectroscopie infrarouge sur quelques fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 :

En utilisant un spectromètre I.R. (PERKIN-ELMER 983), nous avons enregistré les spectres I.R. de quelques fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 : légères, moyennes et lourdes. Ces spectres sont donnés dans l'annexe.

Commentaire :

Les spectres obtenus ressemblent aux spectres des paraffines (n-hexane), c'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la caractérisation de cette catégorie de spectres.

Pour un spectre I.R. d'une substance paraffinique, les principales bandes sont localisées dans trois régions qui sont :

1. Région de fréquence de forces aux environs de 3000 cm^{-1} ;
2. Région de fréquence de déformations aux environs de 1400 cm^{-1} ;
3. Région de fréquence de vibrations aux environs de 700 cm^{-1} .

Les fractions pétrolières traitées ont donné des spectres pratiquement analogues, ils comportent trois régions de pics principales :

1. Aux environs de 3000 cm^{-1} , la bande de fréquence de forces de groupements CH_3 et CH_2 ainsi que la bande de fréquence de vibrations du groupement CH .
2. Aux environs de 1400 cm^{-1} , la bande de fréquence de déformations des groupements CH_3 et CH_2 ;
3. Aux environs de 700 cm^{-1} , la bande de fréquence de vibrations du groupement CH_2 .

Ces résultats sont résumés dans le tableau 62 :

TABLEAU 62 : Domaine d'observation de différentes régions obtenues sur les spectres .

F.P	1 ^{ère} région		2 ^{ème} région		3 ^{ème} région	
	λ^{-1} (cm^{-1})	T (%)	λ^{-1} (cm^{-1})	T (%)	λ^{-1} (cm^{-1})	T (%)
55	2928	4.42	1378	40.42	722	72.57
46	2923	3.32	1378	28.83	723	52.58
42	2923	3.07	1384	33.62	696	63.56
39	2958	6.45	1379	65.18	598	72.73
34	2958	3.46	1379	50.49	627	67.35
26	2928	15.58	1463	45.52	596	51.83
15	2927	0.64	1463	23.81	727	45.23

λ : longueur d'onde (cm);

T : transmission (%).

Ceci mène à dire, que les fractions pétrolières testées sont à prédominance paraffiniques.

II) AUTRES METHODES PHYSIQUES D'ANALYSES :

II-1 Introduction :

Le choix de la méthode analytique à mettre en oeuvre s'est élargi de nos jours, toutes fois il dépend des quantités raisonnables, la CPG occupe une place d'élite, son artifice le plus important est l'utilisation des données de rétention dans l'identification des substances, surtout si elle est alliée à d'autres techniques instrumentales telles que la spectrométrie de masse.

II-2 La chromatographie en phase gazeuse (CPG) : (111)

La chromatographie est une méthode d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardeur. De ce fait, la chromatographie en phase gazeuse présente des limitations dans trois cas :

- substances peu volatils, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse molaire est supérieure à 300.
- substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui est le cas de nombreux composés d'intérêts biologiques).
- substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles).

II-3 La chromatographie en phase liquide : (112)

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique. Cette technique est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas des séparations difficiles. Par contre la CPG reste une méthode qui, pour un nombre de séparations n'offrant pas de difficultés particulières est plus simple, souvent plus rapide et plus sensible que la chromatographie en phase liquide. De ce fait, ces deux méthodes ne sont pas concurrentes mais complémentaires.

II-4 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) : (111)

La spectrométrie de masse reste sans conteste, la technique d'identification la plus couramment utilisée car, en plus des développements récents qui en ont étendu le domaine d'application, elle peut être couplée avec les différentes techniques chromatographiques et rendre de grands services dans l'étude des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières. Cette technique peut être utilisée pour identifier les produits obtenus lors du cracking des fractions lourdes.

Une conséquence importante de l'utilisation de l'association GC / MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps. L'exploitation de ces spectres (comptage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilisé t'on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres contenus dans une bibliothèque de spectres.

III) EVALUATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES A PARTIR DE CORRELATIONS :

Par suite du trop grand nombre d'individualité chimique présentée dans les pétroles bruts et des fractions pétrolières, l'identification de chaque composé en utilisant soit la chromatographie en phase gazeuse soit la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, s'avère une tâche difficile, voire impossible. On se contente alors de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant des méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance de quelques caractéristiques physiques facilement accessibles expérimentalement : indice de réfraction, densité, point d'aniline, etc.

Parmi ces méthodes de calcul, nous avons :

1. Méthode ndPA : (6)

Elle est basée sur la connaissance des propriétés suivantes :

l'indice de réfraction (n_D^{20}), la densité (d) et le point d'aniline (PA) et sur le système d'équations suivant :

$$X_A = 1039.4 n_D^{20} - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3 \quad (404)$$

$$X_N = -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2 \quad (405)$$

$$X_P = 100.0 - (X_A + X_N) \quad (406)$$

2. Méthode ndM : (6)

Elle nécessite la connaissance de trois constantes : l'indice de réfraction (n_D^{20}), la densité (d) et la masse molaire (M). Elle permet la détermination de la distribution du carbone et les taux des cycles, dans les fractions pétrolières. Elle donne une précision de l'ordre de $\pm 1.5\%$ pour les pourcentage en carbone à condition que M soit supérieure à 200 et que X_A soit inférieure à 1.5 et X_P soit supérieure à 25%.

3. Méthode de RIAZI et DAUBERT 1 : (21)

Pour les fractions pétrolières légères ($M \leq 200$), ils ont proposé :

$$X_P = -1335.9 + 1445.91 Ri - 141.344 VGF \quad (407)$$

$$X_N = 2398.25 - 2333.304 Ri - 81.517 VGF \quad (408)$$

$$X_A = 100.0 - (X_P + X_N) \quad (409)$$

Pour les fractions pétrolières lourdes ($M > 200$), ils ont proposé :

$$X_p = 257.37 + 101.33 Ri - 357.3 VGC \quad (410)$$

$$X_N = 246.4 - 367.01 Ri + 196.312 VGC \quad (411)$$

$$X_A = 100.0 - (X_p + X_N) \quad (412)$$

avec : $Ri = n_D^{20} - (d/2)$

$$VGF = -1.816 + 3.484 SpGr - 0.1156 Ln v_{100} \quad (M \leq 200)$$

$$10.0 SpGr - 1.0752 \log (V_{100} - 38.0)$$

$$VGC = \frac{\quad}{10.0 - \log (V_{100} - 38.0)} \quad (M > 200)$$

VGF : viscosity gravity function;

VGC : viscosity gravity constant;

v_{100} : viscosité à 100 °F (cSt);

V_{100} : viscosité saybolt universelle à 100 °F (SSU).

4. Méthode de RIAZI et DAUBERT 2 : (21)

Cette méthode consiste à déterminer en moyennant d'autres paramètres tels que le rapport C/H, la specific gravity, et un paramètre m dépendant de l'indice de réfraction et la masse molaire pour les fractions légères ($M \leq 200$) et la réfractivité intercepte et le rapport C/H pour les fractions pétrolières lourdes ($M > 200$).

- Fractions pétrolières légères:

$$X_p = 257.0 - 287.7 SpGr + 2.876 C/H \quad (413)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 m \quad (414)$$

$$X_A = 100.0 - (X_p + X_N) \quad (415)$$

- Fractions pétrolières lourdes:

$$X_p = 198.42 - 27.722 Ri - 15.643 C/H \quad (416)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 Ri + 6.8048 C/H \quad (417)$$

$$X_A = 100.0 - (X_p + X_N) \quad (418)$$

avec : $n = 1.4750 + (m / M)$

C/H : rapport massique carbone-hydrogène.

5. Corrélation d'EL HADI-CHITOUR : (85)

Ces deux auteurs ont proposé des corrélations donnant la composition globale des fractions pétrolières, parmi elles, nous citons :

- Pour les fractions pétrolières légères ($Teb \leq 200$) :

$$X_p = -1851.93 + 27.21487 Tnf + 1265.791 Ri \quad (419)$$

$$X_N = 1887.669 - 15.51166 Tnf - 1458.581 Ri \quad (420)$$

$$X_A = -31.8938 - 11.23265 Tnf + 275.006 Ri \quad (421)$$

- Pour les fractions pétrolières lourdes ($Teb > 200$).

$$X_p = -659.505 + 208.7526 SpGr - 15.8272 Tnf + 72.87781 Kuop + 0.401365 C/H \quad (422)$$

$$X_N = 1171.583 + 154.2230 SpGr + 28.0887 Tnf - 131.1791 Kuop - 47.41448 \quad (423)$$

$$X_A = -413.835 - 362.9269 SpGr - 12.3308 Tnf + 58.53928 Kuop + 47.06495 C/H \quad (424)$$

avec : $Tnf = \frac{\quad}{n_D^{20} - 1.0}$

IV) RESULTATS :

La méthode expérimentale utilisée pour la détermination de la composition des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162, est la CPG. Les types de chromatographes utilisés, les différentes conditions opératoires et les chromatogrammes obtenus sont donnés dans l'annexe.

IV-1 Analyse des gaz :

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau 63 :

TABLEAU 63 : Résultats de l'analyse des gaz par CPG.

Constituant	% poids	poids (g)	% molaire	densité
n C ₃	6.98	10.60	9.80	0.507
i C ₄	14.51	22.04	15.30	0.562
n C ₄	47.95	72.84	50.79	0.583
i C ₅	13.10	19.90	11.02	0.624
n C ₅	10.89	16.54	9.19	0.630
i C ₆	1.78	2.70	1.23	0.657
n C ₆	1.19	1.81	0.62	0.653
i C ₇	0.37	0.56	0.25	0.682
n C ₇	3.23	4.91	1.80	0.687
Total	100.00	151.91	100.00	0.585

Nous remarquons que pratiquement tous les hydrocarbures présents sont de type paraffiniques.

IV-2 analyse des fractions pétrolières :

Le tableau 64 donne les valeurs de la composition globale des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 déterminées par l'expérience (CPG) et par calcul (corrélations).

TABLEAU 64 : Valeurs des compositions globales des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

F.P	CPG (%)			ndPA (%)						corr. RIAZI et DAU - BERT 1 (%)					
	X _P	X _N	X _A	X _P	e _P	X _N	e _N	X _A	e _A	X _P	e _P	X _N	e _N	X _A	e _A
1	100.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	98.60	0.30	1.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	94.60	1.20	4.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	87.20	3.20	9.60	-	-	-	-	-	-	86.7	5.3	11.7	-	1.5	83.9
5	78.10	6.30	15.70	-	-	-	-	-	-	76.8	1.7	17.9	-	5.3	66.1
6	79.90	4.20	15.90	-	-	-	-	-	-	83.2	4.1	7.6	79.7	9.3	41.7
7	61.50	15.00	23.20	-	-	-	-	-	-	41.5	32.6	55.1	-	3.5	85.1
8	65.8	15.40	18.80	-	-	-	-	-	-	63.9	2.9	27.6	79.2	8.5	54.7
9	88.50	8.50	3.00	90.20	1.9	7.1	16.3	2.7	9.8	76.4	13.7	10.3	21.6	13.3	-
10	78.78	21.11	0.11	90.70	15.1	7.6	64.2	1.7	-	76.3	3.2	11.3	46.5	12.4	-
11	63.01	36.47	0.52	91.20	44.7	7.8	78.7	1.0	98.3	76.4	21.2	11.9	67.5	11.8	-
12	81.52	17.96	0.52	90.50	11.0	8.5	52.4	1.0	83.6	75.1	7.9	13.0	27.4	11.9	-
13	64.73	30.20	5.07	89.30	38.0	8.3	72.4	2.3	53.8	74.4	14.9	12.4	59.0	13.2	-
14	55.76	40.93	3.29	87.60	54.4	9.7	76.4	2.6	21.9	72.0	29.2	14.3	65.1	13.7	-
15	77.20	18.70	4.10	88.10	14.1	9.3	50.3	2.6	35.5	72.5	6.12	13.8	26.2	13.7	-
16	57.98	6.26	35.76	88.50	52.7	8.7	38.2	2.8	92.1	73.3	26.4	12.9	-	13.8	61.3
17	83.10	11.19	5.71	86.90	6.9	8.4	25.2	2.8	51.6	73.7	11.3	12.6	12.3	13.7	-
18	72.67*	22.23*	5.10	89.00	22.5	8.3	62.7	2.7	46.8	73.8	1.5	12.5	3.7	13.7	-
19	62.23	33.27	4.50	88.50	42.2	8.5	74.4	3.0	33.1	73.1	17.5	12.8	61.5	14.1	-
20	73.00	21.50	5.50	87.00	19.1	9.7	54.9	3.3	99.3	70.9	2.8	14.5	32.7	14.6	97.1
21	44.57	21.38	34.05	84.60	89.8	13.8	35.6	1.6	95.2	65.5	47.0	20.8	2.7	13.7	59.8
22	66.82	24.76	8.42	84.00	25.7	10.7	56.8	5.3	37.0	67.9	1.5	15.4	37.8	16.7	98.7
23	59.17	25.66	15.17	83.50	41.1	10.8	58.0	5.7	62.3	67.4	13.8	15.5	39.7	17.2	13.2
24	46.72	30.03	23.20*	83.60	78.8	11.26	62.8	5.3	77.3	66.9	43.3	16.2	46.0	16.8	27.5
25	62.10	23.00	14.90	82.90	33.5	11.0	52.0	6.0	59.4	66.6	7.2	15.9	31.0	17.6	18.0
26	52.29	21.92	25.79	82.30	57.3	11.9	45.7	5.8	77.4	65.2	24.8	17.2	21.4	17.5	32.0
27	40.34	23.93	35.73	81.50	-	11.9	50.5	6.7	81.3	64.7	60.3	16.9	29.2	18.4	48.6
28	69.75	18.50	11.75	80.80	15.8	12.4	32.8	6.8	42.1	63.6	8.8	17.8	3.8	18.6	48.6
29	46.28	22.84	30.88	80.00	72.9	12.5	45.4	7.5	75.7	63.0	36.1	17.7	22.6	19.3	37.6
30	71.80	13.50	14.70	79.90	11.3	12.4	8.5	7.8	47.2	62.9	12.3	17.5	29.6	19.6	33.1
31	72.53	10.88	16.59	79.10	9.1	12.5	14.6	8.4	49.3	62.3	14.2	17.5	61.0	20.2	21.9
32	72.57	15.70	11.73	79.70	9.8	12.2	22.6	8.2	30.1	62.8	13.4	17.2	9.5	20.0	70.4
33	45.06	25.66	29.28	79.80	77.1	12.1	52.8	8.1	72.4	62.9	39.6	17.2	32.9	19.9	32.1
34	70.86	5.00	24.14	79.40	12.0	12.9	-	7.7	68.1	61.8	12.8	18.5	-	19.7	18.5
35	73.80	8.80	17.40	79.00	7.1	12.8	45.4	8.2	53.0	61.6	16.5	18.2	-	20.1	15.6
36	54.94	22.05	23.01	78.70	43.3	13.2	60.0	8.1	64.9	61.0	11.0	18.9	14.2	20.1	12.7
37	49.13	14.35	36.52	78.40	59.5	13.3	7.5	8.3	77.2	60.7	23.5	19.0	32.2	20.4	44.2
38	47.51	21.94	30.55	78.00	64.1	13.7	37.3	8.3	72.9	59.9	26.1	19.7	10.3	20.4	33.2
39	39.10	27.52	33.38	77.70	98.8	13.7	50.2	8.6	74.3	59.7	52.8	19.6	28.9	20.7	38.0
40	49.23	15.05	35.72	77.80	58.0	13.1	13.0	9.1	74.4	60.3	92.5	13.6	23.4	21.1	40.8
41	61.00	7.00	3.20	77.80	27.5	13.2	39.6	9.0	72.0	60.1	1.5	18.9	-	21.0	34.4
42	54.30	6.00	39.70	74.60	37.4	15.8	-	9.6	75.8	55.8	2.7	22.2	-	22.0	44.6
43	42.19	23.00	34.81	75.60	79.1	14.9	35.3	9.5	72.6	57.1	35.3	21.1	8.3	21.8	37.4
44	40.88	22.67	36.45	75.30	84.1	15.4	32.1	9.3	74.4	56.4	37.9	22.0	3.2	21.7	40.6
45	61.21	15.16	23.63	74.60	21.9	15.5	2.3	9.9	58.2	55.9	8.7	21.9	44.8	22.2	6.2
46	48.40	20.20	31.40	74.60	59.2	14.8	26.6	10.5	66.4	56.6	16.9	20.8	3.0	22.6	27.9
47	66.72	7.18	26.10	74.70	11.9	13.2	84.0	12.1	53.5	58.2	12.8	18.0	-	23.8	8.7
48	56.52	11.24	32.34	73.30	29.7	16.0	43.9	10.7	67.1	54.9	2.9	22.4	-	22.7	29.7
49	54.85	0.33	44.82	74.70	36.3	13.9	-	11.3	74.7	57.9	5.5	19.1	-	23.0	48.7
50	48.90	26.20	24.90	74.90	53.2	14.4	44.9	10.7	57.1	57.7	18.1	20.0	23.8	22.3	10.5
51	51.50	29.20	19.30	72.70	41.1	16.1	44.7	11.2	41.9	55.3	7.3	21.9	24.9	22.8	18.2
52	57.16	18.28	24.26	75.40	31.2	13.2	27.7	11.4	52.9	59.9	4.2	17.7	3.2	22.4	7.5
53	57.27	17.00	25.73	75.70	32.3	13.3	22.0	11.1	56.9	60.5	5.7	17.6	3.7	21.9	14.9
54	57.00	17.30	25.70	75.90	33.1	13.3	23.2	10.8	57.9	61.2	7.4	17.4	0.8	21.3	17.0

55	56.90	25.90	17.20	76.50	34.4	12.2	53.1	11.4	33.9	63.3	11.2	15.4	40.7	21.4	24.3
56	55.90	15.60	28.50	77.00	37.8	11.5	26.4	11.5	59.7	65.0	16.3	14.0	10.4	21.0	26.3
57	54.90	5.27	39.83	75.60	37.7	13.2	-	11.2	71.8	63.7	16.0	14.0	-	20.5	48.5
58	-	-	-	74.10	-	19.7	-	6.2	-	56.9	-	15.8	-	27.3	-

suite tableau 64:

F.P	CPG (%)			corr.	RJAZI	ct	DAU - BERT (%)				EL-		HADI-		CHITO UR (%)	
	X _P	X _N	X _A				X _P	c _P	X _N	c _N	X _A	c _A	X _P	c _P	X _N	c _N
1	100.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	91.1	8.94	4.1	4.1	4.8	4.8	
2	98.60	0.30	1.10	-	-	-	-	-	-	88.0	10.7	5.9	-	6.1	-	
3	94.60	1.20	4.10	89.6	5.-3	6.8	-	3.6	12.7	84.2	10.9	8.1	-	7.7	87.3	
4	87.20	3.20	9.60	73.3	15.9	20.4	-	6.2	35.2	77.1	11.6	12.2	-	10.8	12.2	
5	78.10	6.30	15.70	60.3	22.8	28.1	-	11.6	26.2	72.1	7.7	14.1	-	13.8	12.2	
6	79.90	4.20	15.90	60.9	23.7	24.5	-	14.6	8.1	71.7	10.2	13.9	-	14.4	9.5	
7	61.50	15.00	23.20	37.5	39.0	49.3	-	13.2	43.3	62.5	1.6	19.7	31.6	17.8	23.3	
8	65.8	15.40	18.80	49.5	24.7	35.3	-	15.1	19.5	66.0	0.34	17.4	13.1	16.6	11.9	
9	88.50	8.50	3.00	54.0	38.9	27.8	-	18.1	-	67.0	24.3	16.3	91.5	16.7	-	
10	78.78	21.11	0.11	56.7	28.0	26.7	26.7	16.5	-	67.1	14.9	16.8	20.3	16.1	-	
11	63.01	36.47	0.52	59.3	6.0	25.6	29.8	15.2	-	67.1	6.4	17.4	52.4	15.6	-	
12	81.52	17.96	0.52	59.5	27.0	25.7	42.8	14.8	-	66.3	18.6	18.0	3.8	15.6	-	
13	64.73	30.20	5.07	58.4	9.8	25.8	14.6	15.8	-	65.2	0.68	18.6	38.5	16.3	-	
14	55.76	40.95	3.29	57.2	2.5	26.8	34.7	16.1	-	63.9	14.7	19.3	52.8	16.7	-	
15	77.20	18.70	4.10	58.8	23.9	25.7	37.3	15.5	-	63.7	17.5	19.8	5.6	16.5	-	
16	57.98	6.26	35.76	60.7	4.7	24.4	-	14.9	58.3	63.6	9.7	20.1	-	16.3	54.5	
17	83.10	11.19	5.71	62.5	24.8	23.3	-	14.2	-	63.4	23.7	20.6	83.9	16.0	-	
18	72.67*	22.23*	5.10	63.9	12.0	22.5	1.3	13.5	-	63.2	13.1	21.3	5.3	15.8	-	
19	62.23	33.27	4.50	64.1	3.1	22.4	32.8	13.5	-	62.5	0.38	21.6	35.2	16.0	-	
20	73.00	21.50	5.50	62.8	14.0	23.3	8.4	13.9	97.3	61.2	16.1	22.2	3.4	16.5	96.7	
21	44.57	21.38	34.05	61.1	37.0	26.0	21.1	13.1	61.7	59.8	34.1	23.4	9.4	16.8	50.6	
22	66.82	24.76	8.42	59.7	10.7	24.7	2.7	15.6	85.7	58.7	12.2	23.2	6.2	18.1	-	
23	59.17	25.66	15.17	59.8	1.10	24.5	4.5	15.7	3.4	58.0	2.0	23.6	7.9	18.4	21.0	
24	46.72	30.08	23.20*	61.1	30.8	24.0	20.2	14.9	35.9	57.7	23.5	24.2	19.7	18.1	21.8	
25	62.10	23.00	14.90	60.9	2.00	23.9	3.7	15.3	2.5	56.9	8.3	24.5	6.5	18.6	24.7	
26	52.29	21.92	25.79	61.0	16.6	24.1	9.9	14.9	42.1	56.2	7.5	25.0	14.3	18.7	27.3	
27	40.34	23.93	35.73	60.4	49.8	24.1	0.75	15.5	56.7	55.3	37.1	25.4	6.0	19.3	45.9	
28	69.75	18.50	11.75	60.3	13.6	24.3	31.4	15.4	31.2	54.6	21.7	25.8	39.3	19.6	66.9	
29	46.28	22.84	30.88	59.9	29.4	24.3	6.5	15.8	48.8	53.8	16.2	26.1	14.2	20.2	34.8	
30	71.80	13.50	14.70	60.5	15.8	23.9	76.7	15.7	6.5	53.8	25.8	26.4	95.5	20.3	38.1	
31	72.53	10.88	16.59	60.0	17.3	24.0	-	16.0	3.3	52.4	27.7	26.7	-	20.9	25.9	
32	72.57	15.70	11.73	61.7	14.9	23.0	46.2	15.3	30.4	52.4	27.8	27.0	72.1	20.6	75.7	
33	45.06	25.66	29.28	62.9	39.5	22.3	12.9	14.8	49.5	52.1	15.6	27.4	6.7	20.5	29.9	
34	70.86	5.00	24.14	63.2	10.8	22.5	-	14.3	40.8	51.5	27.3	27.6	-	20.6	14.5	
35	73.80	8.80	17.40	63.4	14.1	22.2	-	14.4	17.1	50.9	31.0	28.1	-	21.0	20.8	
36	54.94	22.05	23.01	63.7	16.0	22.2	0.5	14.1	38.7	50.4	8.3	28.5	29.1	21.2	8.0	
37	49.13	14.35	36.52	63.9	30.1	22.0	53.1	14.1	61.4	49.8	1.3	28.7	-	21.5	41.1	
38	47.51	21.94	30.55	64.1	35.0	22.0	0.3	13.9	54.6	49.2	3.5	29.1	32.5	21.7	28.8	
39	39.10	27.52	33.38	47.2	20.7	28.5	3.6	24.3	27.3	76.3	95.1	20.3	26.3	3.4	89.7	
40	49.23	15.05	35.72	48.3	1.9	27.2	80.4	24.6	31.3	76.2	54.7	20.3	34.9	3.5	90.1	
41	61.00	7.00	3.20	49.0	19.7	26.4	-	24.6	23.2	76.1	24.8	20.3	-	3.5	9.4	
42	54.30	6.00	39.70	46.0	15.3	31.9	-	22.1	44.3	74.5	37.2	21.1	-	4.4	88.9	
43	42.19	23.00	34.81	48.9	15.8	28.1	22.3	23.0	33.9	74.8	77.3	20.9	9.0	4.3	87.8	
44	40.88	22.67	36.45	50.3	22.9	26.8	18.4	22.9	37.2	74.5	82.3	21.1	7.0	4.4	87.9	
45	61.21	15.16	23.63	51.2	16.4	26.3	73.2	22.6	4.5	73.9	20.7	21.3	40.7	4.8	79.9	
46	48.40	20.20	31.40	53.0	9.5	24.1	19.4	22.9	27.1	73.6	52.0	21.4	6.1	5.0	84.1	
47	66.72	7.18	26.10	55.1	17.5	21.5	-	23.5	10.1	73.1	9.6	21.4	-	5.4	79.4	
48	56.52	11.14	32.34	54.1	4.2	24.2	-	21.7	33.0	72.4	28.1	22.0	97.2	5.6	82.6	
49	54.85	0.33	44.82	57.5	4.9	19.0	-	23.4	47.8	72.5	32.2	21.8	-	5.6	87.4	
50	48.90	26.20	24.90	58.7	20.1	17.9	31.7	23.4	6.0	72.2	47.7	22.0	16.0	5.8	76.9	
51	51.50	29.20	19.30	57.2	11.1	22.0	24.6	20.8	7.7	71.1	38.1	22.5	22.8	6.4	67.0	
52	57.16	18.28	24.26	61.8	7.5	14.3	21.9	23.9	1.3	71.5	24.5	22.3	21.7	6.2	74.4	
53	57.27	17.00	25.73	63.1	10.1	12.9	24.2	24.1	6.4	71.2	24.4	22.4	31.7	6.4	75.2	
54	57.00	17.30	25.70	63.8	12.0	12.5	27.8	23.7	7.9	70.9	24.3	22.6	30.5	6.6	74.4	
55	56.90	25.90	17.20	63.3	11.2	15.4	40.7	21.4	24.3	63.2	11.1	15.1	41.5	21.3	26.1	
56	55.90	15.60	28.50	67.5	20.7	7.7	50.9	24.9	12.8	70.3	25.0	22.7	45.8	7.0	75.6	
57	54.90	5.27	39.83	66.8	21.6	10.7	-	22.5	43.4	69.7	26.9	23.1	-	7.2	81.8	
58	-	-	-	71.1	-	2.3	-	26.6	-	70.1	-	23.3	-	6.6	-	

(*) : Valeurs extrapolées.

$$ci = \frac{|X_i - X_{i\text{exp}}|}{X_{i\text{exp}}} \cdot 100 \quad \text{avec } i = P, N, A$$

Commentaire :

Le but de ces analyses de chromatographie est de tenter de retrouver expérimentalement la composition des fractions pétrolières moyennes et lourdes.

Nous avons obtenu pour chaque fraction injectée un chromatogramme présentant plusieurs pics, souvent mal résolus étant donné la complexité du mélange. En utilisant la méthode des indices de KOVATS, nous avons tenté d'identifier les principaux pics présents. L'analyse qualitative a donc consisté dans un premier temps à injecter chaque fraction dans des conditions opératoires que nous avons estimé convenables après quelques essais, et ensuite à injecter des mélanges de n-alcane dans les mêmes conditions. Nous avons procédé alors à la mesure des distances des températures de rétention des pics les plus importants et la détermination des températures de rétention par la méthode de KOVATS, en établissant une courbe reliant le logarithme des temps de rétention de chaque alcane injecté à sa température d'ébullition. L'analyse qualitative est assez longue et difficile, nous n'avons pu identifier avec certitude que les normales paraffines présentés dans les fractions pétrolières. L'identification du reste des hydrocarbures, n'a été quant à elle que très approximative, malgré différents essais. Il est à signaler de plus, que cette analyse aurait donné des résultats plus rigoureux si plusieurs colonnes ont été utilisées, chose qui va confirmer la présence de l'hydrocarbure supposé.

Enfin, une analyse faite par couplage GC / MS avec plusieurs colonnes optimales, est seule garante de la validité des résultats de cette analyse. Dans un deuxième temps, nous avons calculé la composition globale (X_p , X_N , X_A) des fractions pétrolières par différentes corrélations, ce qui va nous permettre de calculer l'écart d'erreur relative entre la valeur expérimentale et la valeur calculée. Pour certaines fractions, les valeurs calculées sont proche aux valeurs expérimentales, mais pour d'autres, les écarts sont importants, ceci est expliqué du fait que la fraction pétrolière est un mélange complexe, et qu'une approche mathématique ne peut exprimer cette complexité.

Nous avons donné dans le tableau 65, les fractions pétrolières pour les quelles ces méthodes donnent des écarts faibles par rapport à l'expérience (CPG).

TABLEAU 65 : Fractions pétrolières pour les quelles les corrélations citées donnent un bon accord.

F.P	CPG			Méthodes		
	X_p	X_N	X_A	X_p	X_N	X_A
				RIAZI -	DAUBERT	1
52	57.46	18.28	24.26	59.9	17.7	22.4
53	57.27	17.00	25.73	60.5	17.60	21.90
54	57.00	17.30	25.70	61.2	17.4	21.3
56	55.90	15.60	28.50	65.0	14.0	21.0
				RIAZI-	DAUBERT	2
23	59.17	25.66	15.17	59.8	24.5	15.7
25	62.10	23.00	14.90	60.9	23.0	15.3
39	39.10	27.52	33.38	47.2	28.5	24.3
46	48.40	20.20	31.40	53.0	24.1	22.9
51	51.50	29.20	19.30	57.2	22.0	20.8
52	57.46	18.28	24.26	61.8	14.3	23.9
53	57.27	17.00	25.73	63.1	12.9	24.1
54	57.00	17.30	25.70	63.8	12.5	23.7
				EL-HADI	CHITOUR	
1	100.00	0.00	0.00	91.1	4.1	4.8
8	65.80	15.40	18.80	66.0	17.4	16.6
23	59.17	25.66	15.17	58.0	23.6	18.4
24	46.72	30.08	23.20	57.7	24.2	18.1
25	62.10	23.00	14.90	56.9	24.5	18.6
26	52.29	21.92	25.79	56.2	25.0	18.7
33	45.06	25.66	29.22	52.1	27.4	20.5
36	54.94	22.05	23.01	50.4	28.5	21.2

La corrélation de RIAZI-DAUBERT 2 semble donner l'écart le moins important, suivi de la méthode d'EL HADI - CHITOUR.

V) ETABLISSEMENT DES DIFFERENTES CORRELATIONS DONNANT LA COMPOSITION DES MELANGES ET DES FRACTIONS PETROLIERES :

Pour la réalisation de cette étude, nous avons besoin des méthodes de raisonnement mathématiques et des données expérimentales (la connaissance de la composition globale et les propriétés accessibles expérimentalement).

V-1 Outil mathématique : (85)

En pratique, il arrive souvent que l'on mette en évidence une relation entre deux ou plusieurs variables et que l'on souhaite exprimer cette relation sous forme mathématique en déterminant une équation qui relie ces variables.

Une première étape consiste à recueillir les données correspondantes aux différentes valeurs de la variable, supposons par exemple qu'il existe une relation linéaire entre une variable X dépendante de m variables indépendantes ou dépendantes $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$, nous cherchons alors une équation de la forme :

$$X = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m \quad (425)$$

Cette équation représente une régression multilinéaire de X sur $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$;

Pour déterminer l'expression de l'équation (425), il faut trouver les valeurs des constantes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, en utilisant la méthode des moindres carrés qui conduit à la résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \sum X_i = a_0 + a_1 \sum X_{1i} + a_2 \sum X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{mi} \\ \vdots \\ \sum X_{li} = a_0 \sum X_{li} + a_1 \sum X_{li}^2 + a_1 \sum X_{li} X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{li} X_{mi} \\ \sum X_{2i} X_{1i} = a_0 \sum X_{2i} X_{1i} + a_1 \sum X_{2i} X_{1i} + a_2 \sum X_{2i}^2 + \dots + a_m \sum X_{2i} X_{mi} \\ \sum X_{mi} X_{1i} = a_0 \sum X_{mi} X_{1i} + a_1 \sum X_{mi} X_{1i} + a_2 \sum X_{mi} X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{mi}^2 \end{cases}$$

où n désigne le nombre de points expérimentaux.

Pour déterminer la précision de l'équation (425), nous calculons en plus des constantes

de la régression $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, les termes suivants :

- L'erreur absolue moyenne, défini par la formule :

$$Ea = (\sum Xc - Xt) / n$$

- L'erreur type d'estimation, défini par la formule :

$$Et = ((\sum (Xc - Xt)^2) / (n - m - 1))^{0.5}$$

- Le facteur de corrélation, définie par la formule :

$$Cf = ((\sum (Xt - X)^2) / (\sum (Xc - X)^2))^{0.5}$$

où :

Xc : valeur expérimentale;

Xt : valeur estimée de X;

X est donnée par la formule :

$$X = (\sum Xc) / n$$

La détermination de l'expression (425) nécessite l'utilisation d'un programme permettant de résoudre le système d'équations cité ci dessus [85].

La corrélation obtenue est acceptable si et seulement si les valeurs de Ea et Et obtenues sont minimales et la valeur obtenue de Cf est proche de 1.

V-2 Résultats de la régression multilinéaire :

V-2.1 Méthodes analytiques :

Par analogie à la méthode n.d.PA. de détermination de la composition, nous proposons deux autres méthodes à savoir : les méthodes n.d.PC et n.d.PD. Ces méthodes consistent à déterminer des relations liant la composition globale aux paramètres PC ou PD, n et d de la façon suivante :

$$X_i = a_0 + a_1 PC + a_2 d + a_3 n \quad \text{avec } i = p, n, a. \quad (426)$$

$$X_i = a_0 + a_1 PD + a_2 d + a_3 n \quad \text{avec } i = p, n, a. \quad (427)$$

V-2.1.1 Application de la régression aux mélanges de corps purs :

Cette régression est faite sur 18 mélanges binaires et ternaires (déjà cités). Les résultats obtenus sont :

1. Corrélation en fonction du point de cyclohexane PC.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 66.

TABLEAU 66 : Valeurs des paramètres de la regression multilinéaire faite sur PC/d et n (ndPC).

nature du mélange	X_i	a_0	a_1	a_2	a_3	Ea	Et	Cf
mélanges ternaires et binaires	X_P	1027.916	0.4221878	-124.9773	-626.5566	7.65	9.79	0.94
	X_N	44.782	-0.4685181	252.8396	-422.0666	14.2	18.3	0.62
	X_A	-1375.725	0.0463307	-127.8577	1048.612	7.71	10.2	0.93
mélanges binaires	X_P	-1789.60	0.0027450	-1716.166	2198.241	0.05	0.07	1.00
	X_N	5004.314	-0.0092683	2883.649	-5024.128	0.11	0.17	1.00
	X_A	-3113.381	0.0068169	-1166.733	2824.553	0.06	0.11	1.00
mélanges ternaires	X_P	1309.753	0.2650263	-13.50669	-881.0444	5.46	9.70	0.93
	X_N	546.2172	-0.3193273	16.53704	-357.8276	6.58	11.7	0.57
	X_A	-1755.754	0.0542381	-2.982198	1238.697	1.12	1.95	0.99

Exemple de calcul : l'application de ces corrélations sur des mélanges de corps purs dont la composition est connue a donné les résultats suivants (tableau 67)

TABLEAU 67 : Résultats de l'application des corrélations proposées sur des mélanges d'hydrocarbures.

mélanges	composition expérimentale (%)	composition calculée (%)
mélange binaire	50.00	49.91
	50.00	50.20
	0.00	-0.11
mélange ternaire	30.00	31.17
	30.00	28.58
	40.00	40.25

2. Corrélation en fonction du point de décane PD :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 68.

TABLEAU 68 : Valeurs des paramètres de la regression multilinéaire faite sur PD/ d et n (ndPD).

nature du mélange	X_i	a_0	a_1	a_2	a_3	Ea	Et	Cf
mélanges ternaires et binaires	X_P	885.37	-0.6349673	-136.3419	505.2199	10.9	14.8	0.84
	X_N	552.2839	0.3381025	254.687	-505.596	15.47.5	22.4	0.28
	X_A	-1337.63	0.2968819	-118.3335	1010.79	5	10.1	0.93
mélanges binaires	X_P	-1799.385	0.0042464	-1721.786	-1721.77	0.05	0.08	1.00
	X_N	5036.404	-0.0093318	2901.9090	-5056.14	0.12	0.18	1.00
	X_A	3137.217	0.0051036	-1180.234	2848.337	0.07	0.10	1.00
mélanges ternaires	X_P	2539.597	1.44391	90.841	-1674.55	5.52	10.5	0.92
	X_N	-680.9322	-1.709697	-108.3744	537.7356	6.61	2.12	0.45
	X_A	-1558.124	0.266705	17.58858	1086.391	1.09	2.12	1.00

Exemple de calcul : l'application des corrélations proposées à certains mélanges d'hydrocarbures a donné les résultats représentés dans le tableau 69.

TABLEAU 69 : Résultats de l'application des corrélations proposées sur des mélanges d'hydrocarbures.

mélanges	composition expérimentale (%)	composition calculée (%)
mélange binaire	50.00	49.94
	50.00	50.13
	0.00	-0.06
mélange ternaire	10.00	11.09
	30.00	28.70
	60.00	60.21

V-2.1.2 Application de la regression linéaire aux fractions pétrolières :

Cette regression est faite sur les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

1. Corrélation en fonction du point de cyclohexane :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 70.

TABEAU 70 : Valeurs des paramètres de la regression faite sur PC/ d et n (ndPC).

Tmav (° C)	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
Tmav ≤ 154	X _P	-5339.033	-0.634543	-3745.242	5784.973	5.01	7.85	0.73
	X _N	-799.4352	-0.288086	-34.0563	604.2126	1.58	3.41	0.41
	X _A	6225.559	0.924657	3769.667	-6375.067	3.67	6.00	0.75
154 < Tmav ≤ 202	X _P	334.7281	1.1108020	-240.9356	-78.71108	8.43	11.5	0.69
	X _N	708.8344	-7.542213	-78.26855	-428.803	4.31	6.36	0.64
	X _A	-997.5575	-3.562742	294.7836	558.3224	5.32	7.72	0.66
220 < Tmav ≤ 365	X _P	11078.48	0.2439067	5586.198	-10706.59	6.92	10.9	0.79
	X _N	-14556.32	0.1134076	-7371.363	14135.80	9.75	13.8	0.82
	X _A	-488.1732	-4.134969	-75.33826	405.6055	5.89	9.71	0.45

2. Corrélation en fonction du point de décane :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 71.

TABEAU 71 : Valeurs des paramètres de la regression faite sur PD/d et n (ndPD).

Tmav (° C)	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
Tmav ≤ 154	X _P	-5165.211	0.4528878	-4146.772	5855.856	5.14	8.16	0.72
	X _N	-727.6641	1.203694	169.7164	430.6859	1.49	3.00	0.60
	X _A	5979.512	-1.660637	3967.416	-6272.029	4.17	6.42	0.75
154 < Tmav ≤ 202	X _P	1971.135	-3.609287	-4212.093	921.3679	7.84	12.4	0.61
	X _N	-833.665	3.644459	3652.427	-1359.279	3.55	5.76	0.69
	X _A	-1091.579	-0.0292008	541.0919	485.6797	5.28	8.06	0.62
220 < Tmav ≤ 365	X _P	10783.36	0.0237780	5488.564	-10443.61	7.37	11.1	0.79
	X _N	-9898.057	-0.06698334	-4841.495	9520.386	8.29	12.0	0.56
	X _A	-3464.88	-0.0712838	-1717.276	3360.734	8.25	11.5	0.19

Exemple de calcul : l'application de cette corrélation à la fraction 20 issue du pétrole brut HRS 162 ayant pour température d'ébullition moyenne 126 ° C , pour Sp.Gr. 0.7369 et pour composition globale (73.00, 21.50, 5.50), nous a donné le résultats suivant :

X_p = 70.50, X_n = 21.26, X_a = 8.25 .

Commentaire :

Les regressions multilinéaires sur les mélanges binaires donnent des résultats meilleurs que celle faites sur les mélanges ternaires . La regression faite sur tous les mélanges donne généralement un résultats intermédiaire . Pour les fractions pétrolières, les corrélations proposées sont acceptables sauf celle ndPD pour une température comprise entre 220 et 365 °C.

V-2.2 Méthode graphique :

Cette méthode consiste à tracer un triangle équilatéral et de représenter trois axes de températures sur les trois côtés du triangle, sur lesquels, nous représentons les points d'aniline, de cyclohexane et de décane ayant des valeurs comprises entre -100 et +100 ° C d'un corps pur, d'un mélange de corps purs, ou d'une fraction pétrolière (voir figure 68).

Soit à représenter un corps quelconque ayant pour coordonnées PA, PC, PD.

1 unité = 20 °C.

S : surface totale du triangle équilatéral est égale à 43.3 (unité)² = S1+S2+S3+S4

Si : surface du triangle associée .

Cette méthode est proposée pour améliorer les méthodes précédentes proposées en fonction de PC, PD.

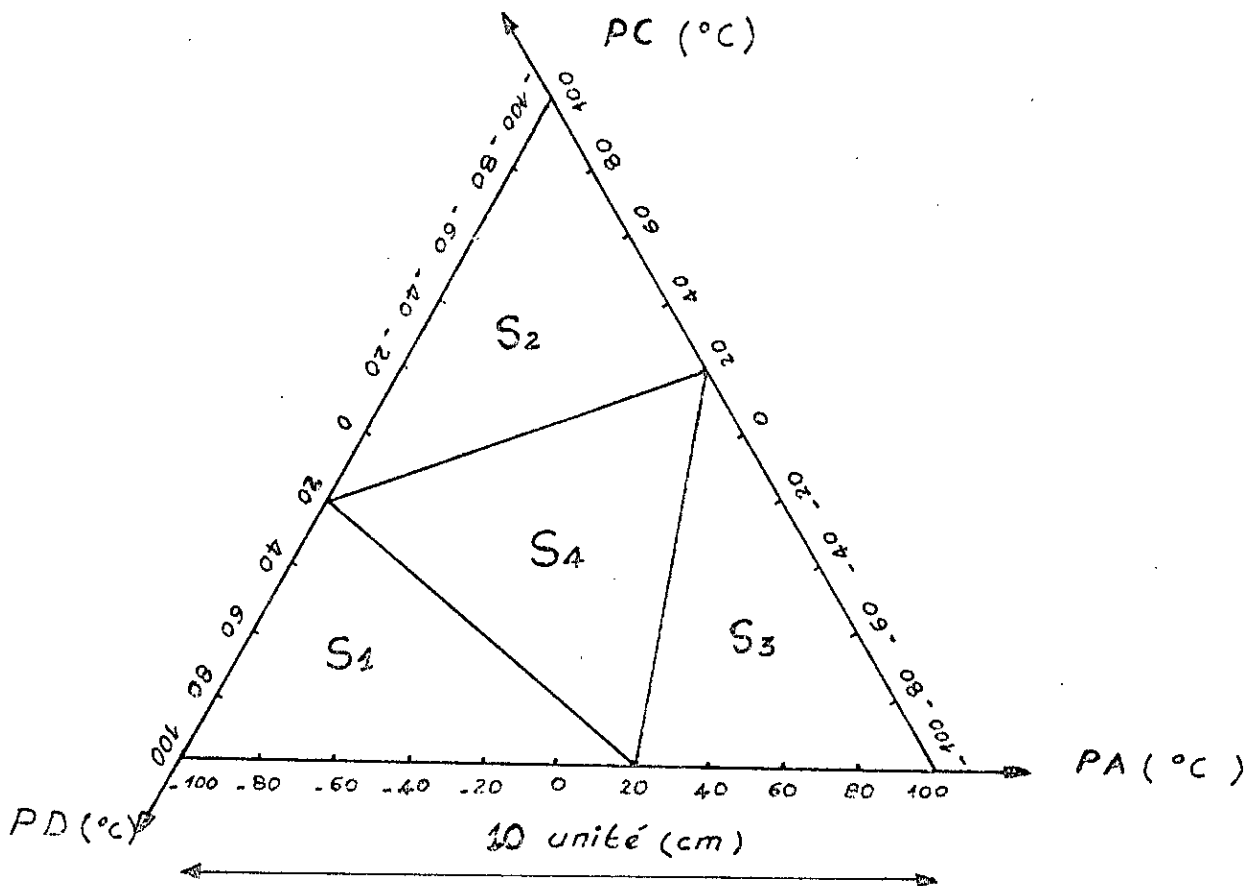


Figure 68 : Schéma du triangle utilisé pour déterminer les surfaces.

1. Corps purs :

La représentation graphique de quelques corps purs de différentes familles sur les axes du triangle équilatéral connaissant leurs points d'aniline, de cyclohexane et de décane, a permis de calculer les surfaces S_i pour chaque corps pur. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 72.

TABLEAU 72 : Valeurs des S_i pour les corps purs .

Corps	d_4^{20}	Teb (°K)	S1	S2	S3	S4
n-hexane	0.6600	341.72	20.86	7.57	4.08	10.79
n-heptane	0.6840	371.40	20.63	7.95	3.48	11.24
n-octane	0.7070	398.70	20.54	7.92	3.64	11.20
n-nonane	0.7220	423.80	21.11	7.55	3.10	11.54
Me-cyclohexane						
cyclooctane	0.7700	373.90	11.24	11.06	7.82	13.27
décaline	0.8330	422.50	8.63	12.16	7.09	15.23
benzène	0.8900	458.50	9.24	9.36	6.66	18.04
m-xylène	0.8300	353.10	7.34	7.07	18.57	10.32
p-xylène	0.8640	412.20	7.13	7.70	15.95	12.79
naphthalène	0.8600	411.40	6.85	7.55	16.04	12.86
	1.0100	491.00	6.91	3.99	13.19	19.21

Le calcul des valeurs moyennes de chaque surface pour une famille d'hydrocarbures donnée a donné les résultats suivants : (tableau 73)

TABLEAU 73 : Valeurs moyennes des S_i pour différentes familles.

familles	S1moy	S2moy	S3moy	S4moy
(paraffines)	20.79	7.75	3.58	11.19
(naphthènes)	9.70	10.86	7.19	15.51
(aromatiques)	7.06	6.58	15.94	13.80

2. Mélanges de corps purs :

L'application de cette méthode aux mélanges de corps purs a donné les résultats représentés dans les tableaux 74, 75, 76, 77, 78.

TABLEAU 74 : Valeurs de S_i pour les mélanges binaires Paraffines - Aromatiques.

% Paraffine	0	30	50	70	100
% Aromatique	100	70	50	30	0
S1	7.34	6.65	8.64	12.59	20.86
S2	7.07	10.67	11.94	9.32	7.57
S3	18.57	13.75	10.63	6.84	4.08
S4	10.32	12.23	12.09	14.55	10.79

TABLEAU 75 : Valeurs de S_i pour les mélanges binaires Paraffines - Naphtènes.

% Paraffine	0	30	50	70	100
% Naphtène	100	70	50	30	0
S1	8.625	8.10	10.14	11.65	20.86
S2	12.16	18.05	17.62	16.69	7.57
S3	7.09	6.13	4.57	4.28	4.08
S4	15.23	11.02	10.97	10.68	10.79

TABLEAU 76 : Valeurs de S_i pour les mélanges Naphtènes - Aromatiques.

% Naphtène	0	30	50	70	100
% Aromatique	100	70	50	30	0
S1	7.34	6.30	6.52	9.80	8.63
S2	7.07	15.49	18.04	16.00	12.16
S3	18.57	11.32	8.76	6.95	7.09
S4	10.32	10.19	9.98	10.55	15.23

TABLEAU 77 : Valeurs de S_i pour les mélanges ternaires à 30 % en Naphtènes.

% Paraffine	20	40	50	60
% Naphtène	30	30	30	30
% Aromatique	50	30	20	10
S1	5.67	9.33	11.30	11.69
S2	9.26	9.26	8.93	8.82
S3	17.47	10.49	9.25	9.02
S4	10.90	14.22	13.92	13.77

TABLEAU 78 : Valeurs de S_i pour les mélanges ternaires à 5 % en paraffines.

% Paraffine		5	5
% Naphtène	40	60	20
% Aromatique	55	35	75
S1	6.75	9.69	5.80
S2	17.0	14.81	16.42
S3	10.64	8.60	9.6
S4	8.91	10.20	11.48

Les graphes donnés sur les figures 69, 70 représentent la variation de S_i ($i = 1, 2, 3$) en fonction de la composition soit en paraffines, soit en naphtènes ou en aromatiques, ils permettent la détermination de la composition globale d'un mélange intermédiaire dont la composition est inconnue.

L'application d'une régression linéaire multivariable sur les paramètres X_P , X_N , X_A et S_1 , S_2 , S_3 permet d'obtenir une corrélation donnant la composition des mélanges de corps purs en fonction des surfaces S_i ($i=1,2,3$). Cette corrélation est représentée sous la forme suivante :

$$X_i = a_0 + a_1 S_1 + a_2 S_2 + a_3 S_3 \quad (428)$$

Les paramètres de cette régression sont donnés dans le tableau 79.

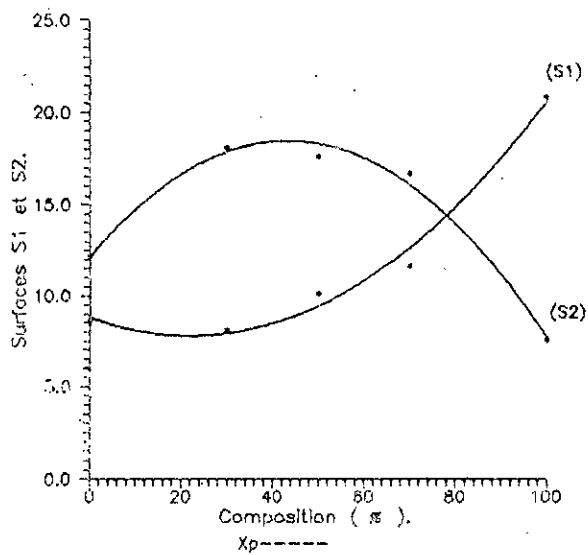
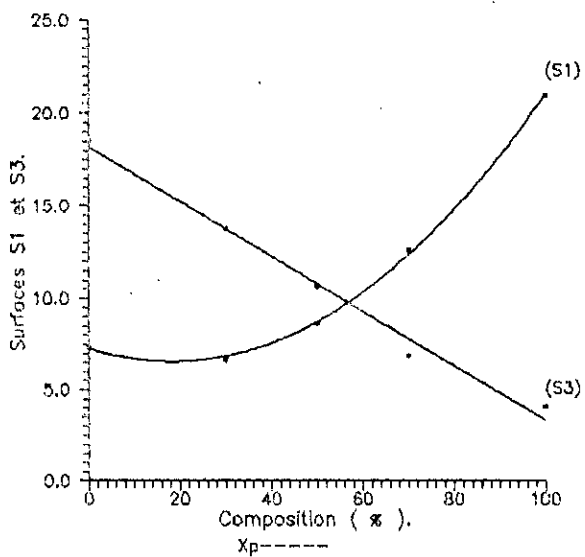
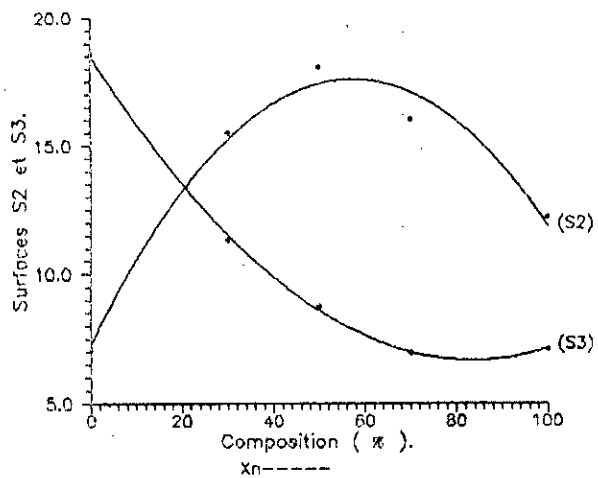


Figure 69 : Variation des S_i avec la composition pour les mélanges binaires.

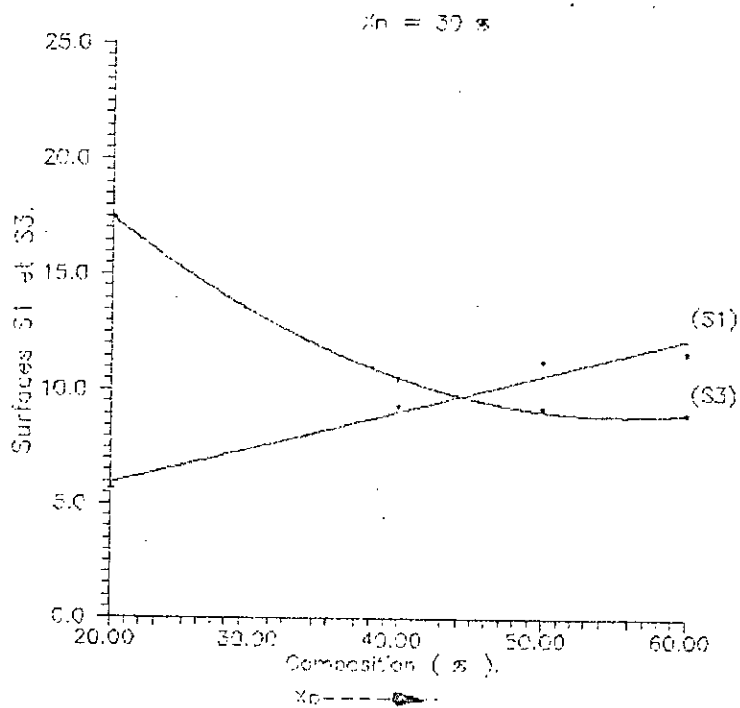
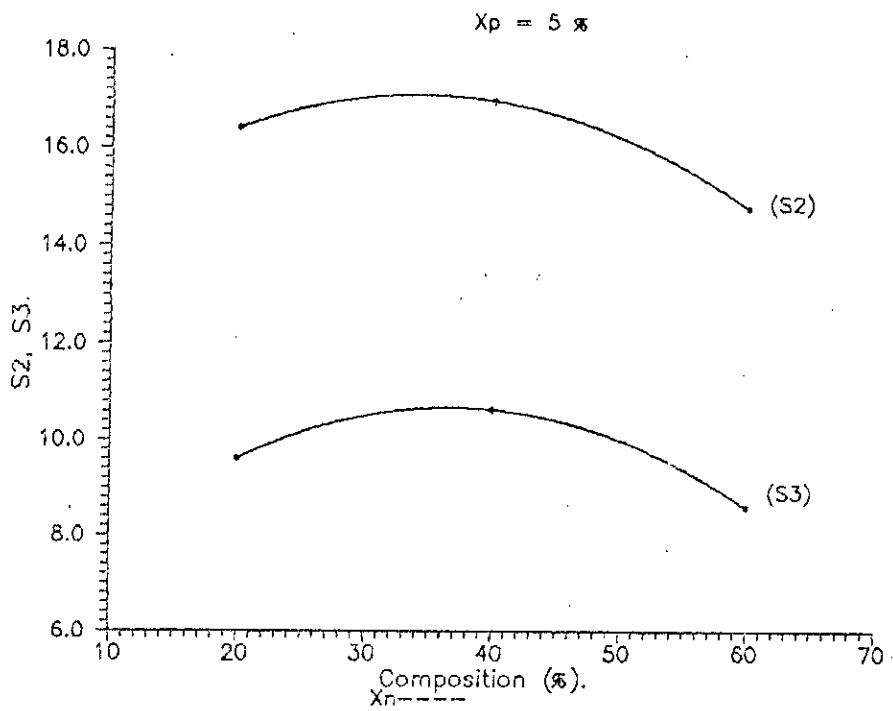


Figure 70 : Variation des S_i avec la composition pour les mélanges ternaires.

TABLEAU 79 : Valeurs des paramètres de la regression faite Si pour les mélanges de corps purs.

nature du mélange	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
mélanges ternaire et binaire	X _P	47.06075	5.171636	-2.960697	-2.096292	11.3	17.1	0.81
	X _N	-48.12055	1.506624	4.558492	0.7689533	15.1	20.4	0.66
	X _A	101.0588	-6.678226	-1.597769	1.327277	12.9	17.5	0.80
mélanges binaires	X _P	263.0913	-2.785408	-8.499019	-9.648559	12.7	21.0	0.82
	X _N	75.90455	-5.954826	3.834598	-5.702286	9.4	17.1	0.88
	X _A	-238.9927	8.740108	4.664343	15.35074	7.5	11.2	0.95

Exemple de calcul : l'application de cette corrélation sur un mélange binaire de corps purs dont la composition est connue (30.0 , 70.0 , 0.0) a donné les résultats suivants :

$$X_P = 27.98, X_N = 61.93, X_A = 10.69$$

Commentaire :

L'exemple précédent montre que l'utilisation de ce type de corrélations (mélanges), ne donne pas de bons résultats pour toute la composition (X_P, X_N, X_A), les valeurs trouvées pour X_P, X_N sont bonnes mais la valeur trouvée pour X_A n'est pas bonne, donc pour éviter ce genre de résultats et si nous avons à déterminer la composition d'un mélange, il est recommandé d'utiliser les figures données, connaissant les valeurs de Si, et ceci n'est valable que pour les mélanges binaires.

Pour éviter les expériences qu'il faut effectuer pour la détermination de Si (PA, PC et PD), nous avons essayé de lier la surface Si à la température d'ébullition.

$$S1 = 5286640 - 69888.9 \text{ Teb} + 369.178 \text{ Teb}^2 - 0.974019 \text{ Teb}^3 + 0.00128352 \text{ Teb}^4 - 6.75816 \cdot 10^{-7} \text{ Teb}^5, \text{ Cf} = 0.82 \quad (429)$$

$$S2 = -127818 + 1330.74 \text{ Teb} - 5.18568 \text{ Teb}^2 + 0.00896596 \text{ Teb}^3 - 5.80404 \cdot 10^{-6} \text{ Teb}^4, \text{ Cf} = 0.60 \quad (430)$$

$$S3 = -5125580 + 68208.1 \text{ Teb} - 362.672 \text{ Teb}^2 + 0.96312 \text{ Teb}^3 - 0.0012774 \text{ Teb}^4 + 6.76914 \cdot 10^{-7} \text{ Teb}^5, \text{ Cf} = 0.57 \quad (431)$$

Teb est donnée en degrés K.

3. Fractions pétrolières :

L'application de cette méthode aux fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 a donné les résultats représentés dans le tableau 80.

TABLEAU 80 : Valeurs des Si calculées pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Fraction pétrolière	T _{nav} (°C)	X _p (%)	X _n (%)	X _a (%)	S1	S2	S3	S4
20	126	73.00	21.50	5.50	16.47	8.18	4.92	13.73
21	130	44.57	21.38	34.05	15.03	8.82	5.44	14.01
22	134	66.82	24.76	7.42	16.13	8.34	5.20	13.63
23	138	59.17	25.66	15.17	16.19	8.52	4.54	14.05
24	142	46.77	30.08	23.20	16.31	8.43	4.38	14.18
25	146	62.10	23.00	14.90	15.82	8.31	5.46	13.71
26	150	52.29	21.92	25.79	17.01	6.97	4.54	14.78
27	154	40.34	23.93	35.73	17.03	6.25	5.05	14.97
28	158	69.75	18.50	11.75	17.47	8.08	4.75	13.00
29	162	46.28	22.84	30.88	18.13	8.58	4.41	12.18
30	166	71.80	13.50	14.70	20.47	7.75	5.52	12.56
31	170	72.53	10.88	16.59	20.00	7.50	3.67	12.43
32	174	72.57	15.70	11.73	20.00	7.74	3.10	12.46
33	178	45.06	25.66	29.28	20.09	7.56	3.70	11.95
34	182	70.86	5.00	24.14	20.22	7.21	3.841	12.03
35	186	73.80	8.80	17.40	21.85	7.14	2.17	12.14
36	190	54.94	22.05	23.01	21.66	7.23	3.02	11.59
37	194	49.13	14.35	36.52	21.13	7.43	3.37	11.37
38	198	47.51	21.94	30.55	20.76	8.82	3.31	10.41
39	202	39.10	27.52	73.38	21.49	8.55	2.70	10.56
40	206	49.23	15.05	35.72	20.73	6.12	4.43	12.02
41	210	61.00	7.00	32.00	23.02	7.77	1.45	11.06
42	216	54.30	6.00	39.70	22.34	5.60	3.46	11.90
43	225	42.19	23.00	34.81	22.24	6.63	3.13	11.3
44	235	40.88	22.67	36.45	23.34	8.34	1.85	9.77
45	245	61.21	15.16	23.63	23.68	5.70	2.00	11.92
46	255	48.40	20.2	31.40	27.00	4.60	2.05	10.25

47	265	66.72	7.18	26.10	27.00	3.80	3.20	9.30
48	275	56.52	11.14	32.34	27.07	4.67	2.28	9.28
49	285	54.85	0.33	44.82	24.99	6.38	1.55	10.38
50	295	48.90	26.20	54.90	26.24	5.22	0.10	11.74
51	305	51.50	29.20	19.30	25.25	5.37	0.65	12.03
52	315	57.46	18.28	24.26	23.06	5.56	2.06	12.62
53	325	57.27	17.00	25.75	22.81	5.86	1.37	13.26
54	335	57.00	17.30	25.70	22.06	6.22	1.66	13.36
55	345	56.90	25.90	17.20	-	-	-	-
56	355	55.90	15.60	28.50	-	-	-	-
57	365	54.90	5.27	39.83	29.12	4.82	1.25	8.11

L'application d'une régression linéaire multivariable sur les paramètres X_P , X_N , X_A et S_1 , S_2 , S_3 , S_4 permet d'obtenir une corrélation donnant la composition globale (X_P , X_N , X_A) en fonction des surfaces S_i ($i = 1,2,3$). Cette corrélation est représentée sous la forme suivante:

$$X_i = a_0 + a_1 S_1 + a_2 S_2 + a_3 S_3$$

Les paramètres de cette régression sont donnés dans le tableau 81.

TABLEAU 81 : Valeurs des paramètres de la régression faite sur S_i ($i = 1,2,3$).

T _{mav} (°C)	X _i	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
T _{mav} < 158	X _P	-929.0872	39.91754	22.7323	31.62695	2.66	4.84	0.95
	X _N	-8.0488720	1.3820970	4.0034420	-4.697149	1.58	2.72	0.79
	X _A	1037.197	-41.30202	-26.73762	-26.931125	1.08	2.59	0.98
158 ≤ T _{mav} < 182	X _P	1004.779	-25.297	-44.24053	-27.97335	5.17	9.90	0.83
	X _N	-212.5886	4.502290	15.9421	4.563627	3.73	7.45	0.67
	X _A	-692.1993	20.79496	28.2988	23.409985	2.53	4.60	0.92
182 ≤ T _{mav} < 255	X _P	688.2429	-20.88632	-13.88986	-26.80431	3.67	5.71	0.90
	X _N	-273.4016	9.138459	7.873916	11.18546	4.5	6.27	0.71
	X _A	-420.0462	14.90638	7.31763	23.99878	4.39	6.51	0.85
255 ≤ T _{mav} ≤ 380	X _P	37.26574	0.0452965	1.663597	5.207364	2.35	4.09	0.77
	X _N	233.6671	-4.909215	-14.45227	-11.416975	2.23	4.45	0.95
	X _A	-170.9413	4.868896	12.7892	6.20984	2.54	4.23	0.90

Exemple de calcul : l'application de cette corrélation à la fraction pétrolière 26 issu du pétrole brut HRS 162 ayant pour composition expérimentale (52.29, 21.92, 25.79) le résultat suivant:

$$X_P = 51.94, X_N = 22.04, X_A = 26.02$$

Commentaires :

Les valeurs des surfaces S_i des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 s'approchent à celles des surfaces moyennes caractérisant chaque famille d'hydrocarbures, ceci nous mène à dire que ce pétrole est à tendance paraffinique.

Pour éviter les expériences permettant de donner indirectement les valeurs de S_i , nous avons essayé de déterminer des relations liant S_i ($i=1,2,3$) à la température d'ébullition.

$$S_1 = -292.872 + 7.44183 \text{ Teb} - 0.0707696 \text{ Teb}^2 + 0.00330675 \text{ Teb}^3 - 7.49181 \cdot 10^{-7} \text{ Teb}^4 + 6.56188 \cdot 10^{-10} \text{ Teb}^5, \text{ Cf} = 0.93 \quad (432)$$

$$S_2 = 219.251 - 5.03974 \text{ Teb} + 0.04673 \text{ Teb}^2 - 0.000209911 \text{ Teb}^3 + 4.55225 \cdot 10^{-5} \text{ Teb}^4 - 3.81727 \cdot 10^{-10} \text{ Teb}^5, \text{ Cf} = 0.68 \quad (433)$$

$$S_3 = 11.0461 - 0.056004 \text{ Teb} + 8.05747 \cdot 10^{-5} \text{ Teb}^2, \text{ Cf} = 0.76 \quad (435)$$

Teb est exprimée en °C.

Malgré que ces corrélations sont valables sur un domaine de température très restreint, mais sur ce domaine, elle donne de bons résultats. L'utilisation de ces corrélations nécessite la connaissance de la température d'ébullition, chose qui est très souvent disponible pour une fraction pétrolière.

CONCLUSION

Notre travail a comporté la réalisation de trois objectifs :

Le premier objectif classique qui concerne l'analyse pratiquement totale d'un nouveau pétrole brut HRS 162 , la majorité des résultats obtenus montrent qu'il s'agit d'un pétrole moyen avec de bon rendement en essence, il présente une partie légère de 25% ($T_{mav} < 180^{\circ}\text{C}$), comparé aux 40% du pétrole de HASSI-MESSAOUD, et un résidu relativement important de 40% environ .

Sa TBP est assez singulière, elle s'apparente à une TBP de pétrole léger, au début, et coupe transversalement les autres TBP de pétrole de densité croissante, pour rejoindre les TBP des pétroles lourds . De point de vue mise en oeuvre, une telle proportion en essence et de gas-oil nécessite d'effectuer les opérations de cracking catalytique et de visbreaking sur les parties lourdes, indépendamment de la nécessité d'un reforming catalytique de la fraction naphta

Le deuxième objectif, nous a permis de montrer que l'on pouvait dans une grande mesure éviter de procéder à des expériences en calculant ces propriétés à partir de corrélations appropriées, et généralement leurs utilisations donnent des résultats en bon accord avec ceux obtenus par l'expérience .

En utilisant, des logiciels de lissage tels que le GRAPHER, SGPLUS, nous avons corrigé la majorité de nos résultats expérimentaux en fonction de la température d'ébullition mean average et de la specific gravity .

Dans le troisième objectif que nous nous sommes assignés, nous avons proposé deux nouveaux paramètres expérimentaux, les points de cyclohexane PC, de décane PD. Ces paramètres nous ont permis par l'utilisation de la régression multilinéaire, d'approcher la composition globale de la fraction pétrolière .

Ces nouveaux points (PC et PD) ont été déterminés expérimentalement pour quelques corps purs de différentes familles, pour les mélanges des corps purs et pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162 .

La détermination des propriétés physiques par l'expérience nous a permis de voir la validité des corrélations proposées. Les différentes corrélations retenues peuvent être utilisées pour déterminer la majorité des propriétés physiques indispensables aux raffineurs, et ceci sur la base de la détermination d'une TBP.

La suite de ce travail consiste à établir un logiciel permettant d'atteindre la connaissance de deux grandeurs accessibles expérimentalement : la T_{mav} et la specific gravity. Ce sujet fait l'objet d'une autre étude .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE,
La chimie du pétrole et du gaz, Edition Mir Moscou (1981).
- [2] : X. NORMAND, A. TREIL,
L'industrie du raffinage du pétrole, Tome 1, Edition Technip (1985).
- [3] : J. CHAPELLE,
Pétrole et pétrochimie, Edition Technip (1970).
- [4] : V. SKOLOV, A. FOURSOV,
Prospections détaillées de champs de pétrole et de gaz, Edition Mir Moscou (1983).
- [5] : Le pétrole et le gaz arabe, Vol 26, N° 16, Décembre (1994).
- [6] : P. WUTHIER,
Le pétrole : Raffinage et génie chimique, Tome 1, Edition Technip (1972).
- [7] : G. LEFEBRE,
Chimie des hydrocarbures, Edition Technip (1965).
- [8] : F. BOUAMRA,
Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes, Thèse de magister dirigée Pr. C. E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1991).
- [9] : J. G. GUIBET,
Carburants et moteurs, Tome 1, Edition Technip (1987).
- [10] : X. NORMAND,
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, Tome 1, Edition Technip (1977).
- [11] : Grand dictionnaire encyclopédique LAROUSSE, Vol 10, Librairies, LAROUSSE (1985).
- [12] : Caractérisation des huiles lourdes et des résidus pétroliers, Symposium international, Edition Technip.
- [13] : Calculation of physical properties of petroleum products from gas chromatographic analysis, ASTM (1975).
- [14] : B. W. JACKSON, R. W. JUDGES and J. L. POWELL, Journal of chromatographic sciences, Vol 14, 49-51, February (1976).
- [15] : J. LOISELEUR,
Techniques de laboratoire, Tome 1, Fascicule 1, Edition Masson Paris (1963).
- [16] : YVES DOUCET,
Cristallisation, Tonométrie, Cryoscopie, Ebullioscopie, Techniques de l'ingénieur K632 (1982).
- [17] : CLAUDE STRAZIELLE,
Méthodes de caractérisation par la détermination des masses moléculaires, Techniques de l'ingénieur P595 (1982).
- [18] : M. R. RIAZI and T. E. DAUBERT,
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol 19, N° 2, 289-294 (1980).
- [19] : M. R. RIAZI and T. E. DAUBERT,
Characterization parameters for petroleum fraction, Ind. Eng. Chem. Process, Vol 26 (1987).
- [20] : F. GAOUER,
Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés physiques des fractions pétrolières, Projet de fin d'études dirigé par Pr. S. E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1992).
- [21] : M. R. RIAZI and T. E. DAUBERT,
Prediction of molecular - type analysis of petroleum fractions and coal liquids, Ind. Eng. Process, Des. Dev., Vol 25, 1000-1015 (1986).
- [22] : M. R. RIAZI and T. E. DAUBERT,
Molecular weight of heavy- oil fractions, Oil and Gas Journal, Dec 28 (1987).
- [23] : S. A. NEWMAN,
Corrélations evaluated for coal-tar liquids, Hydrocarbon Processing, December (1981).

- [24] : V. KUPPU RAO MICHAEL, F. BARDON,
Estimating the molecular weight petroleum fractions, American Chemical Society (1985).
- [25] : W. ARNOLD, YUYU DAVID,
Estimating the molecular weight petroleum fractions, Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.24, 498-500 (1985).
- [26] : O. KITOUS,
Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières, Thèse de magister dirigée par Pr. C. E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1990).
- [27] : CLAUDE WOLFF,
Viscosité, Techniques de l'ingénieur R2351 (1982).
- [28] : P. GOUEL,
Etude des corrélations entre la composition des mélanges d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques, Thèse de doctorat d'Etat, INPT (1979).
- [29] : W. L. NELSON,
Petroleum Refinery Engineering, Edition Graw Hill (1958).
- [30] : Méthodes d'essais des produits pétroliers, Edition AFNOR (1974).
- [31] : American Petroleum Institute, Project 44, Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds (1970).
- [32] : J. H. WEBER,
Chemical Engineering, 30, July (1979).
- [33] : J. LYMAN,
Chemical property estimation methods, Environnement behavior of organic compounds (1986).
- [34] : J. W. PRZEZDZIECK and T. SPIDHAR,
Aiche Journal, Vol 31, N° 2, 333-335, February (1985).
- [35] : R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, T. K. SHERWOOD,
The properties of gases and liquids, Edition Mc Graw (1977).
- [36] : M. M. ABBOTT, T. G. KAUFMANN and L. DOMASH,
A correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 19, 379-384, June (1971).
- [37] : JULIET MC CLATCHEY ALLAN and AMYNS TEJA,
Correlation and prediction of the viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids, Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 69, 986-991, August (1991).
- [38] : S. R. S. SASTRI and K. K. RAO,
A new group contribution for predicting viscosity of organic liquids, Chem. Eng. Journal, 50, 9-25 (1992).
- [39] : V. VESOVIC and W. A. WAKEHAN,
Prediction of the viscosity of fluid mixtures over wide ranges of temperature and pressure, Chem. Eng. Sci., Vol 44, N° 10, 2181-2189 (1989).
- [40] : C. H. BYERS and D. F. WILLIAMS,
Viscosities of binary and ternary mixtures of polyaromatic hydrocarbons, Chem. Eng. 32, 349-354 (1987).
- [41] : F. W. LIMA and B. SAMU,
(Eng : e. Quim (Ric de Janeiro), 4 (2) : 21), Chem. Abstract, 46 (1952).
- [42] : R. MARSHALL,
Prediction of viscosities of liquid mixtures by a group contribution method, Fluid Phase Equilibria, 30, 149-156 (1986).
- [43] : S. A. BEG, M. B. AMIN and HUSSAIN,
Generalized kinematic viscosity-temperature correlation for undefined petroleum fractions, Chem. Eng. Journal, 38, 123-136 (1988).
- [44] : M. AL-BLEHED, M. H. SAYYAUH, S. M. DESOUKY,
Correlation estimates Saudi crude oil viscosity, Oil and Gas Journal, 5, March (1990).

- [45] : B. ZIDELKHEIR, C. E. CHITOUR,
Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupe, Thèse de magister dirigée par Pr C. E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1993).
- [46] : L. GOUAL, N. SKANDER,
Etude analytique du nouveau pétrole brut algérien de Hassi R'Mel HRS 162 : Distillation du pétrole brut ; Estimation des propriétés physiques par des méthodes de calcul, Projet de fin d'étude dirigé par Pr. C.E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1993).
- [47] : S. E. CHITOUR,
Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières, Tome 2, OPU (1983).
- [48] : B. GRAY and H. WILSON,
Prediction of molecular weight, Oil and Gas Journal (1983).
- [49] : A. SIM and T. E. DAUBERT,
Eng. Chem. Process, Vol 22 (1980).
- [50] : J. PERRET et P. WUTHIER,
Pétrole brut et fractions pétrolières, Edition Technip, IFP (1958).
- [51] : D. A. GOLDHAMMER, Z. PHYZIK,
Chem. Eng., 71, 577 (1910).
- [52] : S. H. FISHTINE,
An improved equation to estimate liquid densities, Chem. Eng., 69, 154 (1962).
- [53] : A. CROZIER,
Contribution aux méthodes d'analyse des fractions supérieures du pétrole, Vol 11, N° 7, IFP (1956).
- [54] : H.C. RACKETT,
Equation of state for saturated liquids, Chem. Eng. Data, Vol 15, N° 4 (1970).
- [55] : W. RISDOW, A. THOMSON GEORGE,
A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures, Aiche Journal, July (1979).
- [56] : F. CALVIN SPENCER and P. DANNER RONALD,
Improved equation for prediction of saturated liquid density, Journal of Chemical and Engineering Data (1972).
- [57] : W. SCOTT CAMPBELL and GEORGE THODOS,
Saturated liquid densities of polar and nonpolar pure substance, American Chemical Society (1984).
- [58] : S. KUEN-CHENG. HWANG,
Density, viscosity and surface tension of coal liquids at high temperature and pressure, American Chemical Society (1981).
- [59] : J. V. GOMEZ,
Correlations allow calculation of density, Vol 87, N° 13, Oil gas Journal (1989).
- [60] : GERALD D. HOLDER and JAMES A. GRAY,
Thermophysical properties of coal liquids. Correlating coal liquid densities, Ind. Eng. Chem. Process, 22, 424-429 (1983).
- [61] : S. S. KURTZ, ALBERT SANKIN,
Calculation of molecular volumes of hydrocarbons, Industrial and Engineering Chemistry, Vol 46, N°10, October (1954).
- [62] : C. H. BYERS, D. F. WILLIAMS,
Journal Chem. Eng. Data, 32, 349-354 (1987).
- [63] : M. C. GONZALEZ, A. R. RODRIGUEZ,
The analytical techniques used for the determination of metallic elements in crude oils and by products, Vol 38, N° 2, IFP (1983).
- [64] : PERRY and CHILTON,
Chemical engineer's handbook, 5th Edition Mac Graw Hill (1973).
- [65] : T. BENTAMIN, S. BROOKS, J.R. KURTZ, C. E. BOORD LOUIS SCHERLING,
The chemistry of petroleum hydrocarbons, Vol 1, Reinhold Publishing corporation (1954).

- [66] : S. E. CHITOUR,
Physicochimie des surfaces, Tome I, Edition OPU (1992).
- [67] : J. K. ALL,
Prediction of parachors of petroleum cuts and pseudo-components, Fluid Phase Equilibria, 95, 383-398 (1994).
- [68] : J. R. BROCK and R. B. BIRD,
Aiche Journal, 1, 174 (1955).
- [69] : I. W. MÜLLER, C. L. YAWS,
Chemical Engineering, N° 25, 127-129, October (1976).
- [70] : I. C. SANCHEZ,
Aiche Journal, Vol 31, N° 9, 1563-1565, September (1985).
- [71] : D. I. HAKIM, D. STEINBERGD and L. I. STEEL,
Ind. Eng. Chem Fundam, Vol 10, N° 1 (1971).
- [72] : H. P. MEISSNER, and A.S. MICHAEL,
Ind. and Eng. Chem., Vol 44 (1940).
- [73] : R. JOHN,
Density, viscosity, and surface tension of coal, liquids at high temperature and pressure, Ind. Eng. Chem. Process, Vol 21, 127-134 (1992).
- [74] : J. L. MORGAN, M. A. GRIGGS,
Journal American Chemistry Society, Vol 39 (1917).
- [75] : KAREN SCHOU PEDERSEN,
Surface tension of petroleum mixtures, The journal of Canadian Petroleum Technology, Vol 28 N°2, 118-123, March (1989).
- [76] : A. K. MEHROTA,
Correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbons, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 72, June (1994).
- [77] : J. VIDAL,
Thermodynamique : méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique, Tome 1, 2, Edition Technip (1973).
- [78] : W. C. EDMISTER, B. IK LEE,
Applied hydrocarbon thermodynamics, Vol 1, 2, second Edition (1984).
- [79] : C. TSONOPOULOS,
Aiche journal, Vol 33, N° 12, 2080-2082, December (1987).
- [80] : ARNODE KLERK,
Estimation the critical températures of inorganic substances, The Chemical Engineering Journal, 54 147-153 (1994).
- [81] : C. A. CASTILLO,
An alternative method for the estimation of critical temperatures of mixtures, Aiche Journal, Vol 33 N°6, 1025-1027 (1987).
- [82] : HALL and YARBOROUGH,
Aiche Journal, Vol 28, N° 4, July (1982).
- [83] : M. F. BARDON and V. K. RAO,
Estimating instantaneous properties of vaporizing light petroleum fractions, combustion and flame 84 427-431 (1991).
- [84] : C. M. WHITE,
Journal Chem. Eng. Data, Vol 31, 198-203 (1986).
- [85] : D. EL HADI, C. E. CHITOUR,
Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières, Thèse de magister, Direction : C.E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1995).
- [86] : R. L. SMITH, A. S. TEJA, W. B. KAY,
Aiche Journal, Vol 33, N°2 232-237, February (1987).
- [87] : American Petroleum Institute (API), RP 44 (1981).
- [88] : Composition et caractérisation des coupes pétrolières ENSPM formation industrie (1984).

- [89] : M. ZAIR,
Conception et réalisation d'un appareil de mesure de la tension de vapeur et de calcul de la chaleur de vaporisation. Contribution à des courbes de types Cox-chart pour différents hydrocarbures, Projet de fin d'étude, Dirigé par Pr. C. E. CHITOUR, Ecole Nationale Polytechnique (1993).
- [90] : C. L. YAWS and H. C. YANG,
Hydrocarbon Processing, 65-68? October (1989).
- [91] : E. G. REYNES and GEORGE THODOS,
A reduced state vapor-pressure, relationship and its application to hydrocarbons, Aiche Journal, Vol 8, N° 3, July (1962).
- [92] : D. R. EDWARDS and J. M. PRAUSNITZ,
Estimation of vapor pressures of heavy liquid, hydrocarbons containing nitrogen or sulfur by a group-contribution method, Ind. Eng. Chem. Fundam, 20, 260-283 (1981).
- [93] : G. SMITH, J. WINNICK, D.S. ABRAMS and J. M. PRAUSNITZ,
Vapor pressures of high-boiling complex hydrocarbons, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 54, August (1976).
- [94] : JACK MC GARRY,
Correlation and prediction of the vapor pressures of pure liquids over large pressure ranges, Ind. Eng. Chem. Process, 22, 313-322 (1983).
- [95] : D. L. MORGAN and R. KOBAYASHI,
Extension of pitzer csp models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons, Fluid Phase Equilibria, 94, 51-87 (1994).
- [96] : C. H. TWU, J. E. COON, J. R. CUNNINGHAM,
A generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons, Fluid Phase Equilibria, 96, 19-31 (1994).
- [97] : M. R. RIAZI and T.E. DAUBERT,
Predicting flash and pour point, Hydrocarbon Processing, 81-83 (1987).
- [98] : R. P. WALSH and J.V. MARTIMER,
Hydrocarbon processing, September (1971).
- [99] : H. U. KHAN, M. M. MUNGALI, K. M. AGRAWAL and G. C. JOSHI,
Diesel cloud point determination, Oil and Gas Journal, 24, 98-100, September (1987).
- [100] : B. WILLMAN and A. S. TEJA,
Prediction of new points of semicontinuous natural gas and petroleum mixtures. 1. Caractérisation by use of an effective carbon number and ideal solution predictions, Ind.Eng. Chem. Res, 26, 948-952 (1987).
- [101] : P. HENRION, P. PICARD,
Analyse des pétroles bruts, Vol 19, N° 14, IFP (1966).
- [102] : H. MOGHRANI,
Etude analytique d'un brut algérien de Hassi Messaoud par divers méthodes, Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique (1986).
- [103] : Annual book of ASTM standards, part 20 (1972).
- [104] : J. B. MAXWELL,
Data book on hydrocarbon, Edition Van Nostrand, New York (1961).
- [105] : P. A. CHALAYAPPIN, IBRAHIM, KULLOOR,
Chem. Eng. 74 (4), 140 (1967).
- [106] : KANTIKAR, THODOS, Canadian Journal Chemical Engineering, 47, 427 (1969).
- [107] : LENOIR,
Petroleum refiner, 36 (8), 152 (1957).
- [108] : PAUL HUGGINS,
Program produces wide range of distillate properties, Oil and Gas Journal, Vol 30, Nov. (1987).
- [109] : D. R. BROWNING,
Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie (1974).

[110] : P. ARNAUD,
Cours de chimie organique, Edition Gauthier-Villards.

[111] : J. TRANCHANT,
Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Edition Masson (1982).

[112] : R. ROSSET, M. CAUDE, A. JARDY,
Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, Edition Masson (1982).

ANNEXE

1. Distillation TBP :

L'appareil de distillation FISHER -AUTODEST model 800, comporte une colonne à garnissage équivalente à environ dix plateaux théorique et fonctionne avec un taux de reflux de 5. Cette colonne possède un système de réchauffage pour compenser les pertes thermiques et est associée à un bouilleur dont la capacité est d'environ 10 l. Ce dernier est équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température. L'installation comprend aussi un condenseur et un système de reflux.

2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse :

2.1 Analyse des gaz :

L'analyse des gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse, sous les conditions suivantes :

- type de chromatographe HEWLETT-PACKARD . HP 7510 A

- colonne :

type : remplie.

phase stationnaire : huile silicone DC 200.

diamètre intérieur : 2.4 mm.

longueur : 9m.

température : 120 °C.

- température de la chambre d'injection : 200°C.

- gaz vecteur : hydrogène (25 cc / mn)

- détecteur :

type : catharomètre.

température : 200°C.

2.2 Analyse des fractions pétrolières :

Les conditions opératoires dans lesquelles se sont déroulées ces analyses sont les suivantes :

2.2.1 pour les fractions pétrolières 1, 2, - 8.

- type de chromatographe utilisé : Varian Aerograph, série 1400.

- colonne :

type : capillaire.

phase stationnaire : squalane.

diamètre intérieur : 0.32 mm.

longueur : 60m.

programmation de température : $T_i = 40^\circ\text{C}$, $\delta T = 2^\circ\text{C} / \text{mn}$.

- température de la chambre d'injection : 150°C.

- gaz vecteur utilisé : azote (1 cc / mn)

- détecteur : à ionisation de flamme .

température : 200°C.

2.2.2 pour les fractions pétrolières 9, 15,20,25,30,35,41,42,46,50,51,55 :

- type de chromatographe utilisé : 7030 AGa5 chromatographe (HEWLETT-PACKARD)

- température du four : 170°C.

- température de la chambre d'injection : 250°C.

- colonne :

type : capillaire.

phase stationnaire : silicone DB-5.

épaisseur du film : 0.25 μm .

dimensions : 30m \times 0.243 mm.

-détecteur :

type : à ionisation de flamme .

température : 350°C.

-gaz vecteur utilisé : azote (1.5 cc / mn)

détecteur : à ionisation de flamme .

2.2.3 pour les fractions pétrolières 13,19,22,28,32 :

- type de chromatographe utilisé : HEWLETT-PACKARD 5890; serie II.

- colonne :

type : capillaire.

phase stationnaire : 100% Met- silicone.

diamètre : 0.2 mm.

longueur : 25m.

- température d'injection : 300°C.

- gaz vecteur utilisé : hélium (1 cc / mn).

- détecteur :

type : masse selective detector .

température : 300°C.

-isotherme de 40°C pendant 8 mn, ensuite programmation de température de $\delta T = 2^\circ\text{C} / \text{mn}$.

2.2.4 pour les fractions pétrolières 40,43,44,45,47,48,49,52,53,54,56,57 :

- type de chromatographe utilisé : HP 5710 A HEWLETT-PACKARD .

- colonne :

type : apolaire, silice fondue.

longueur : 25m.

- température d'injection : 250°C.

- gaz vecteur utilisé : azote

- détecteur : type FID (à ionisation de flamme).

température : 300°C.

- programmation de température : $\delta T = 2^\circ\text{C} / \text{mn}$.

2.2.5 pour les autres fractions pétrolières :

- type de chromatographe utilisé : PYE UNICAM serie 304 .

- colonne :

type : bonded phase(OV 101).

longueur : 25m.

épaisseur film : 0.5 μ .

- température d'injection : 300°C.

- gaz vecteur utilisé : azote

- détecteur :

type FID .

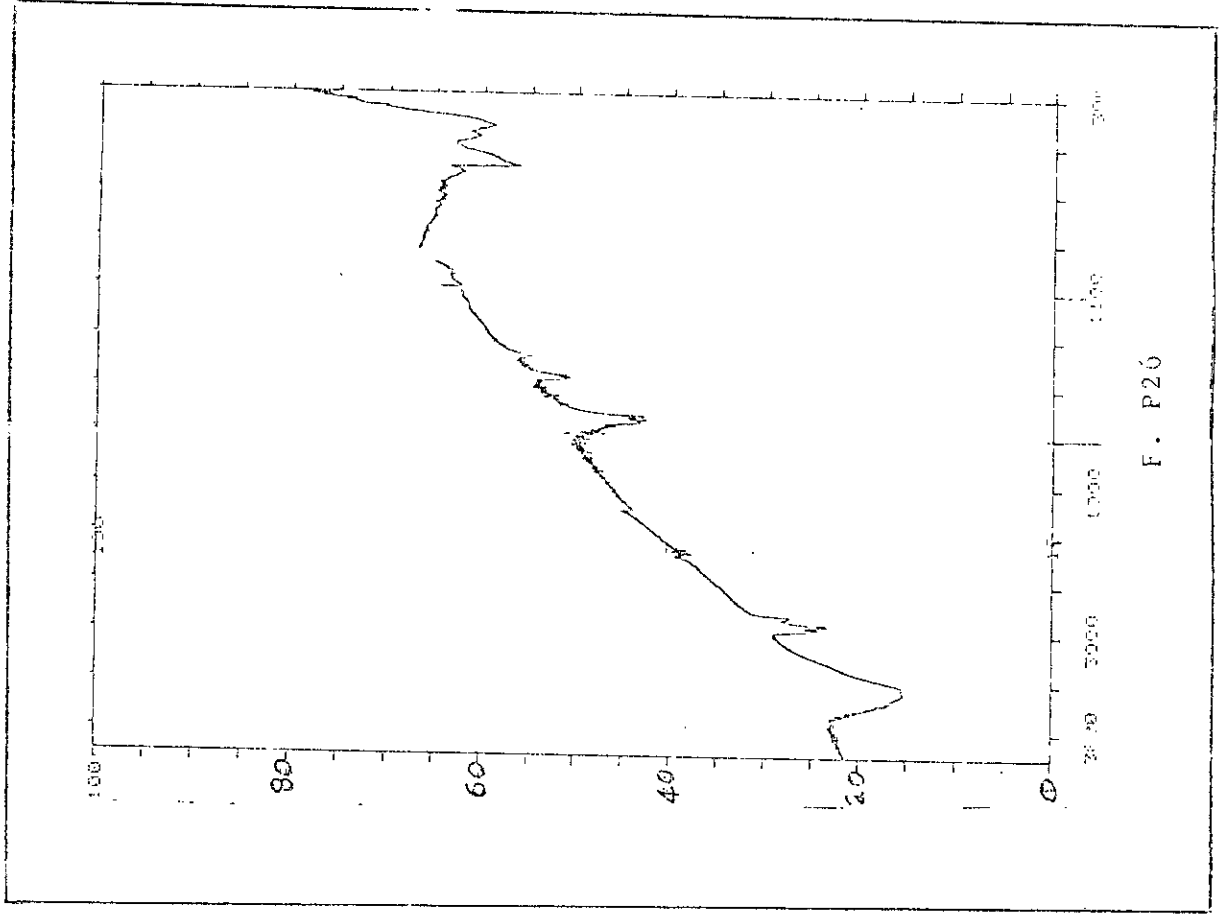
température : 350°C.

2 Analyse par spectroscopie infrarouge :

Type de spectromètre : PERKIN - ELMER 983G.

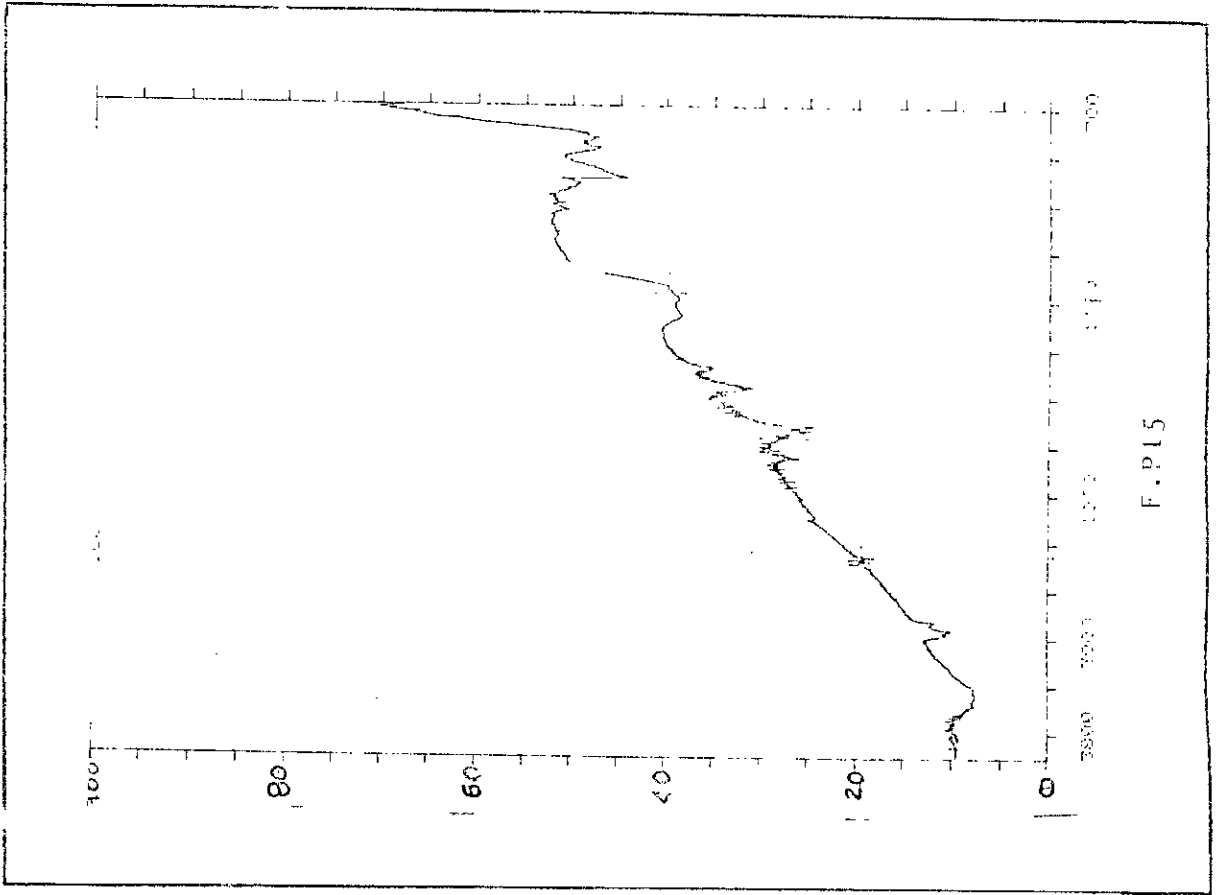
Transmission : 2%.

Infra - Rouge



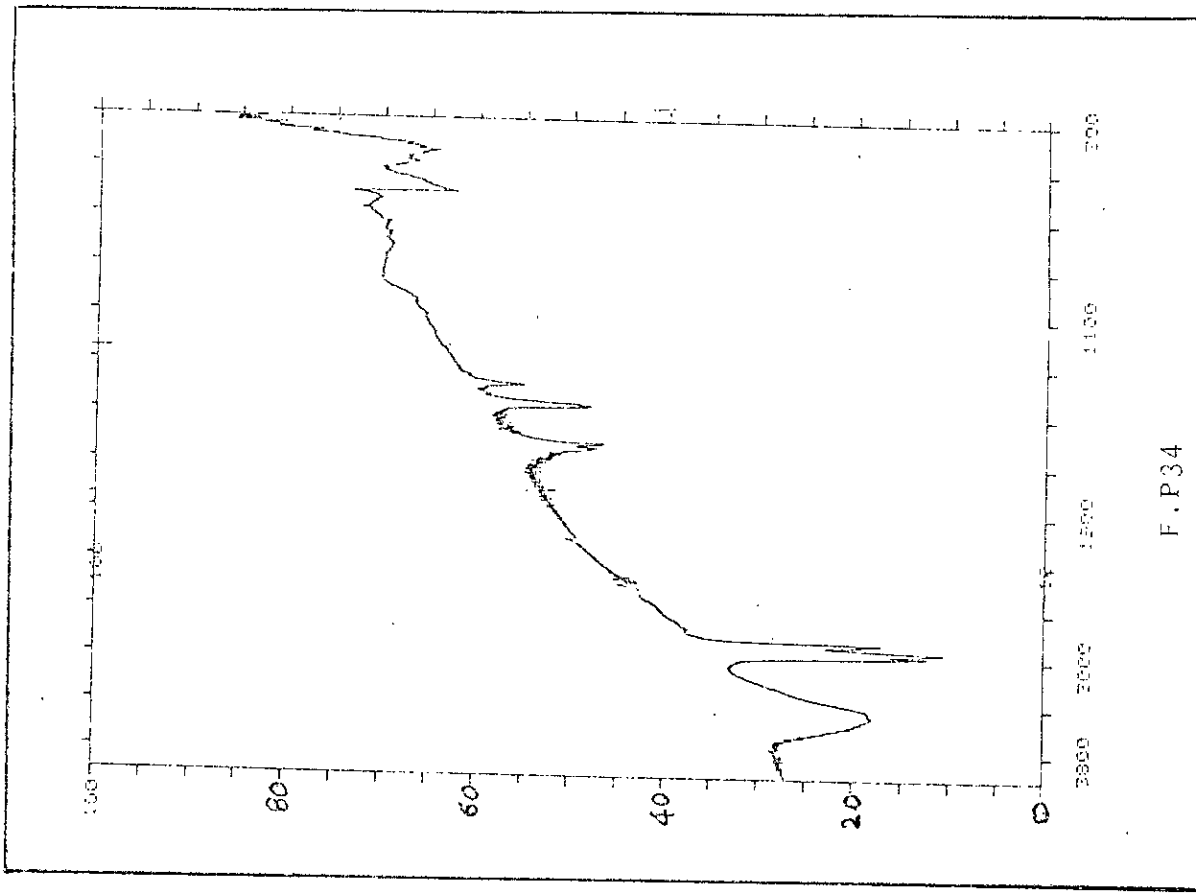
F. P26

Spectres

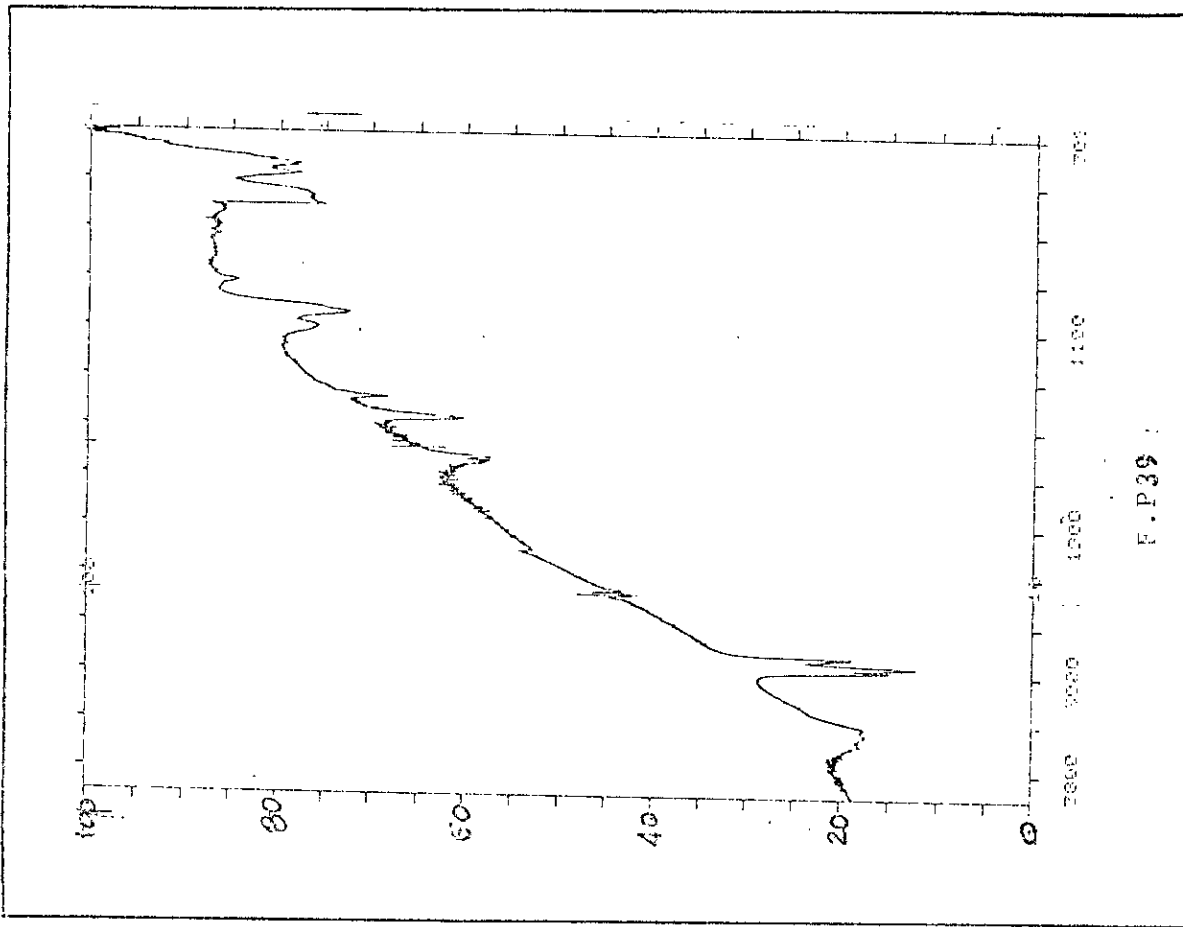


F. P15

Spectres Infra - Rouge

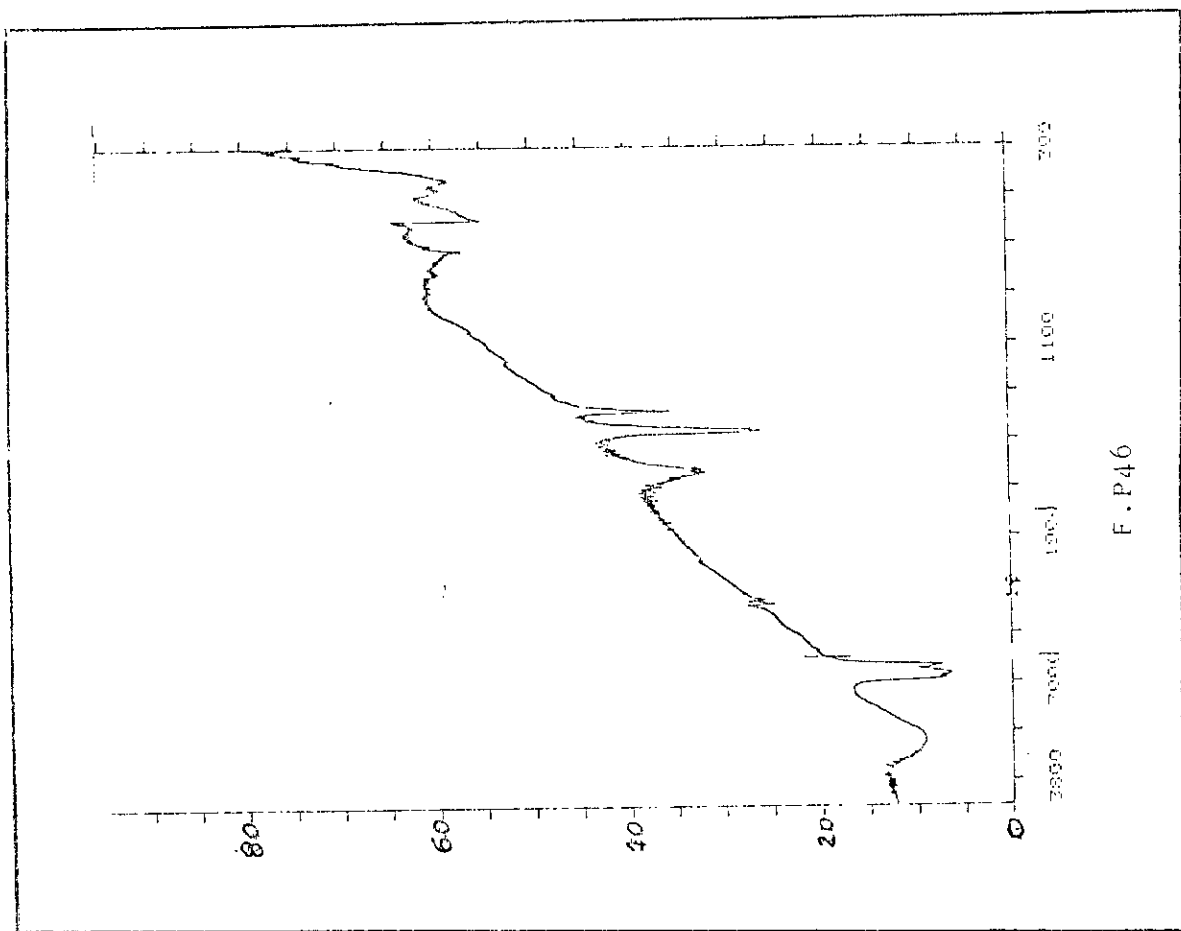


F.P.34



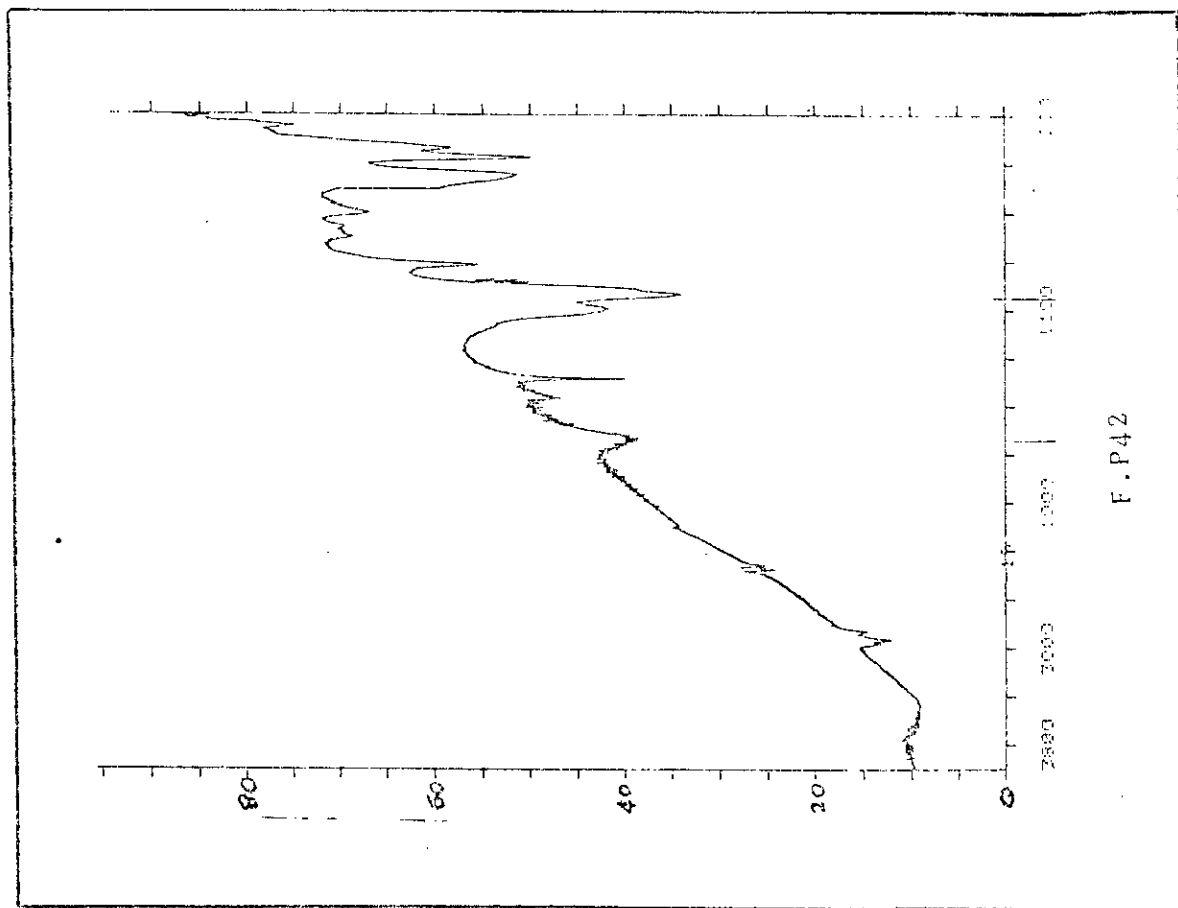
F.P.39

Infra - Rouge



F.P46

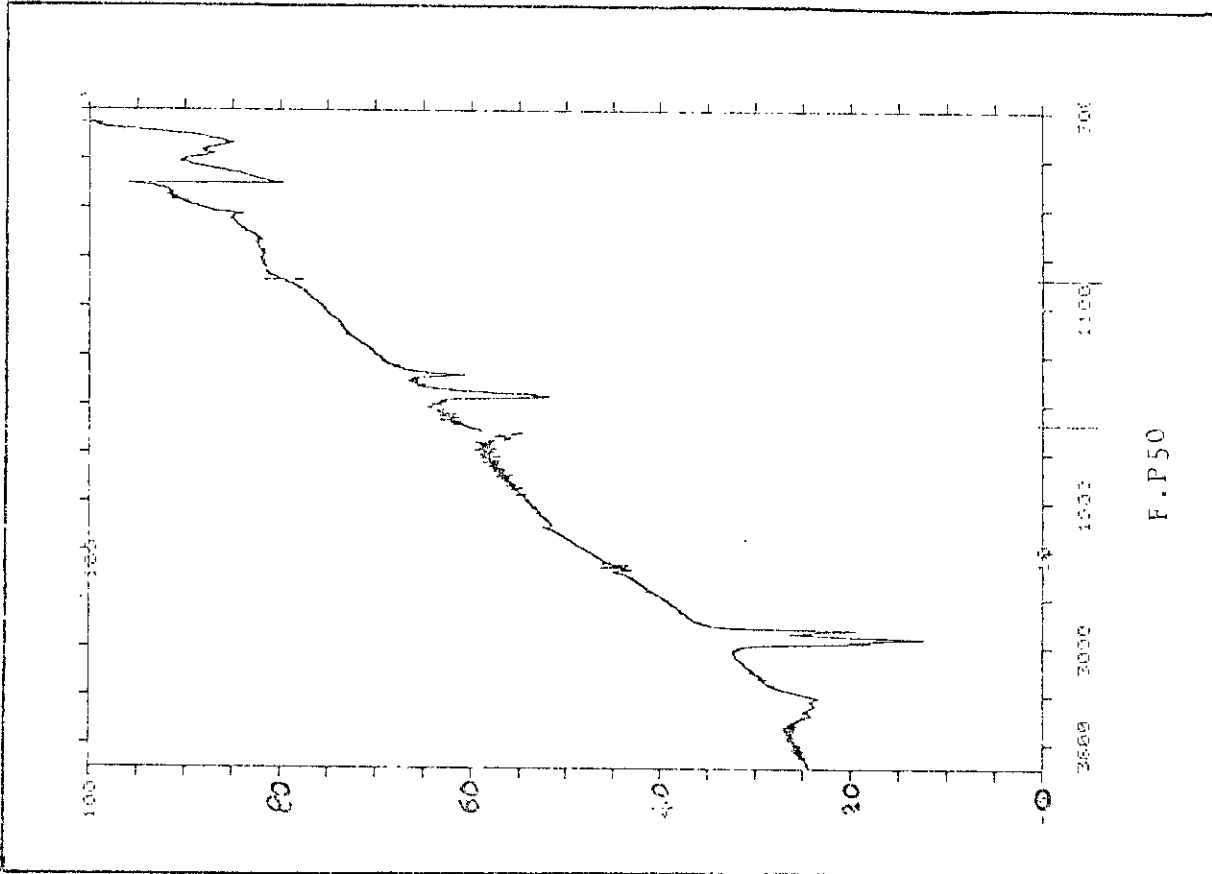
Spectres



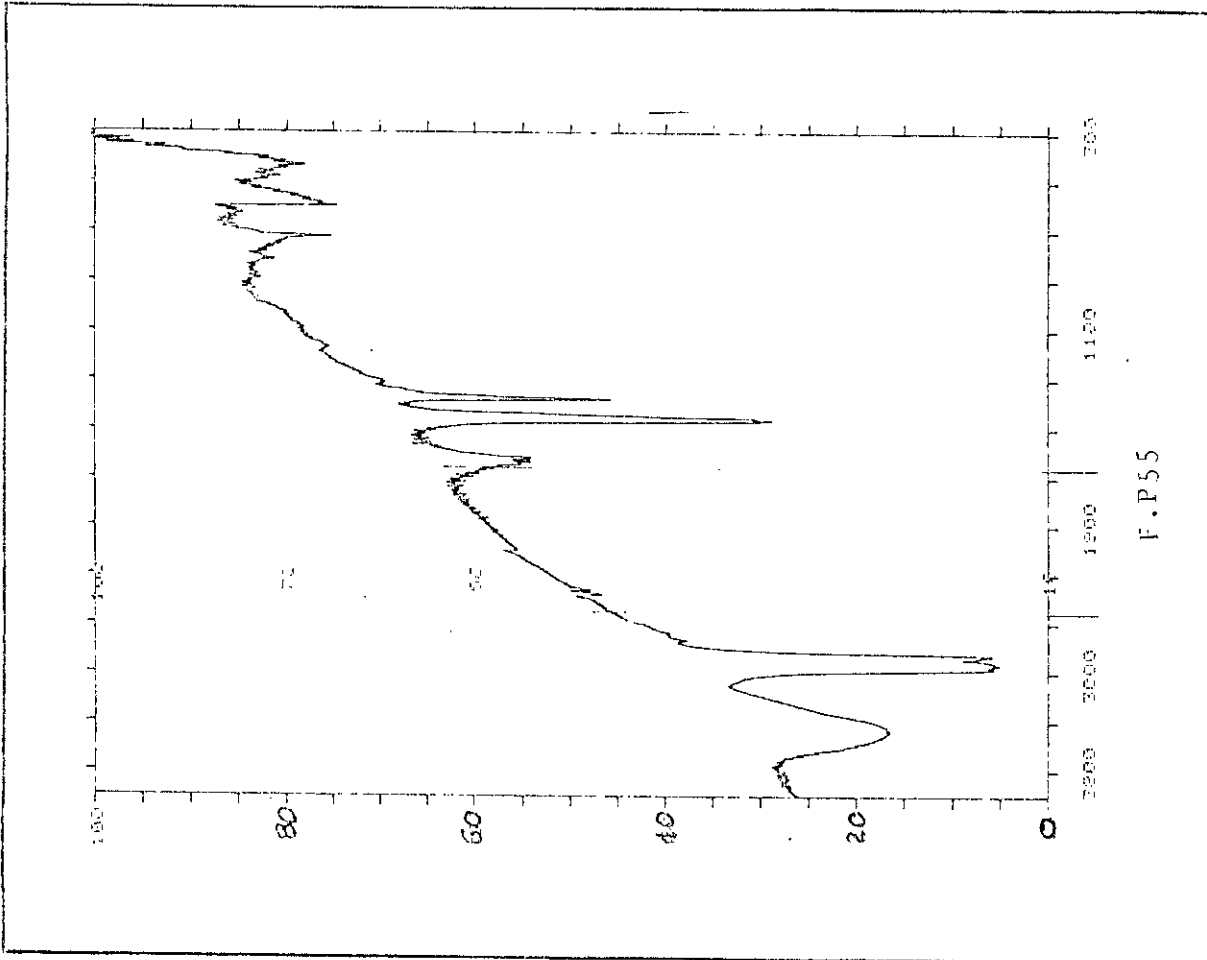
F.P42

Spectres

Infra - Rouge

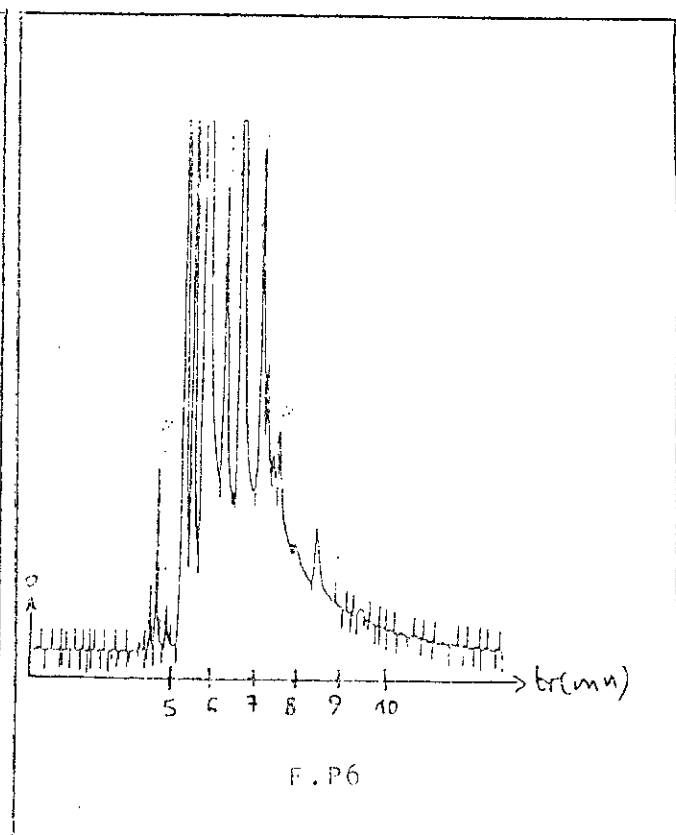
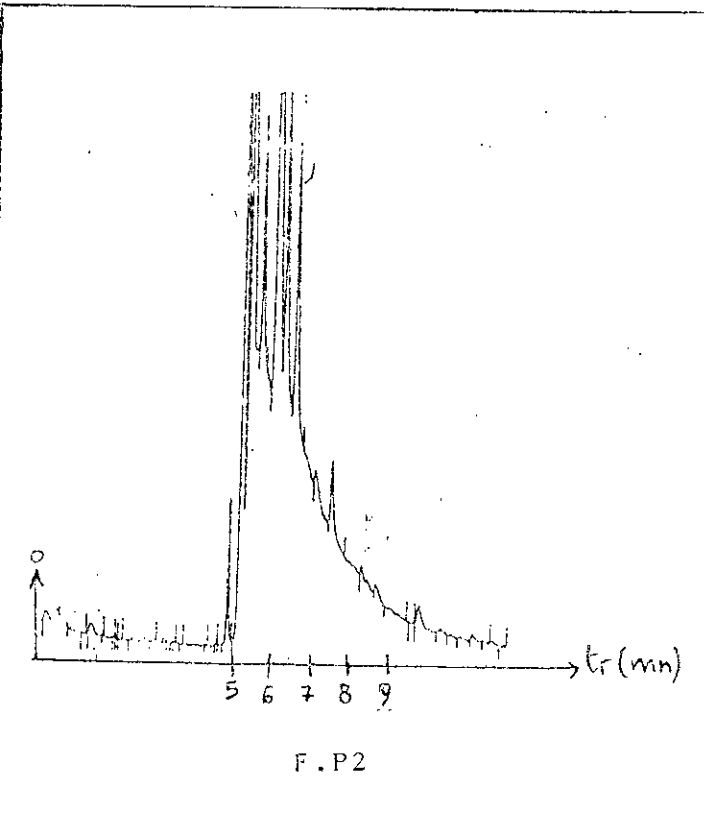
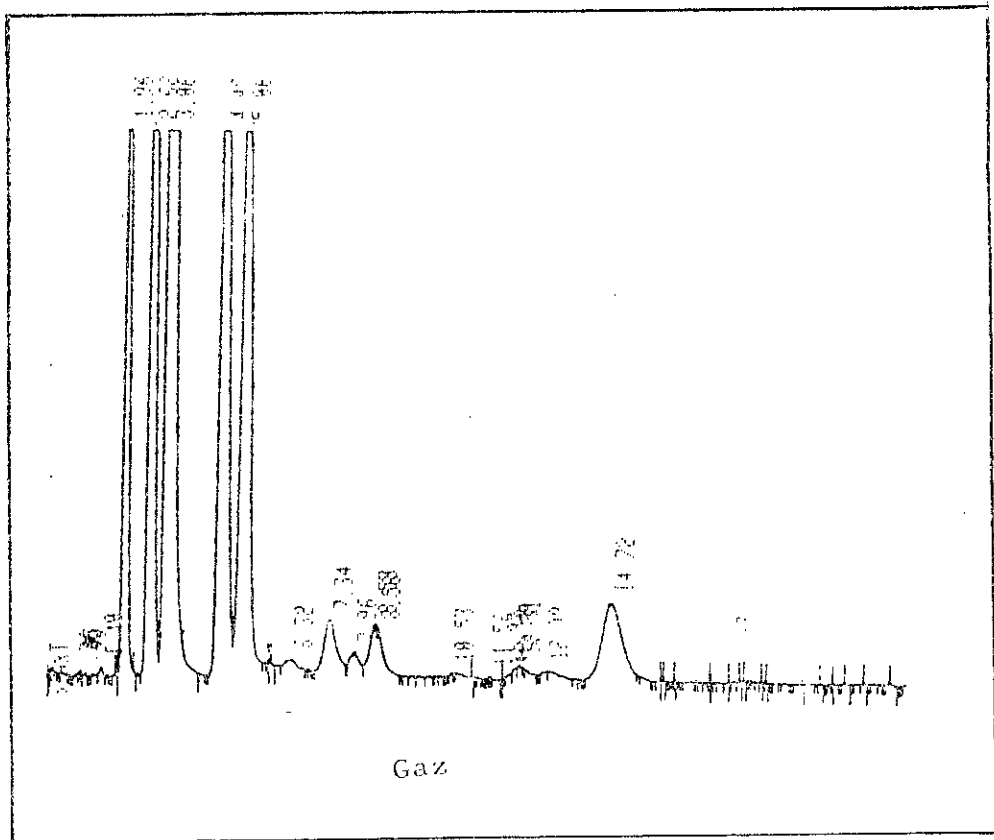


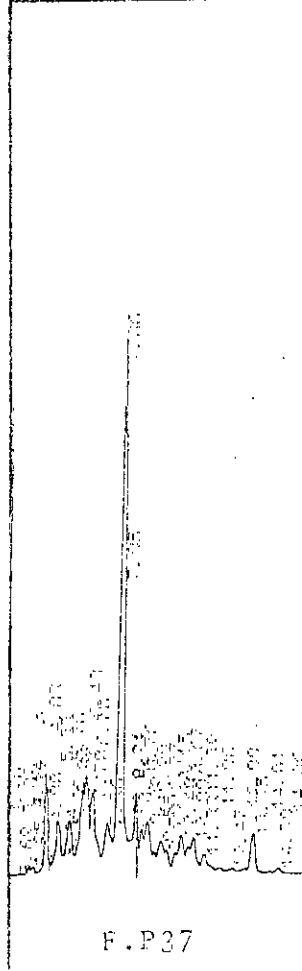
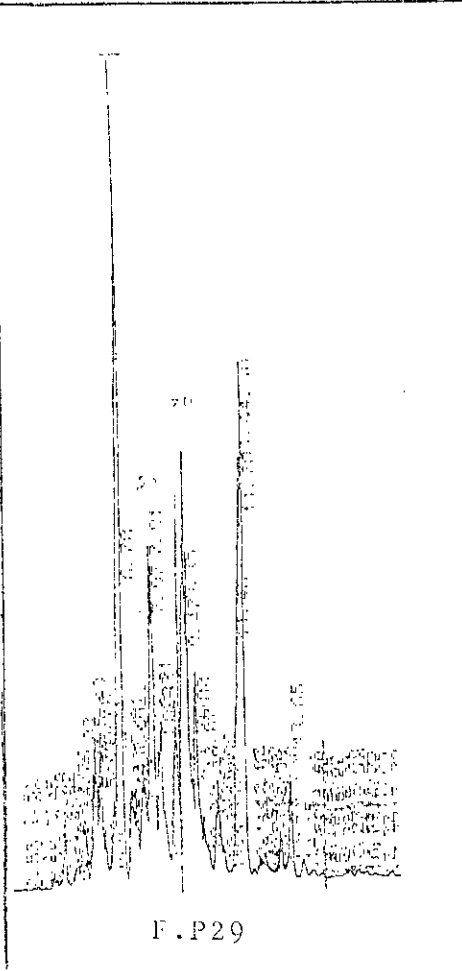
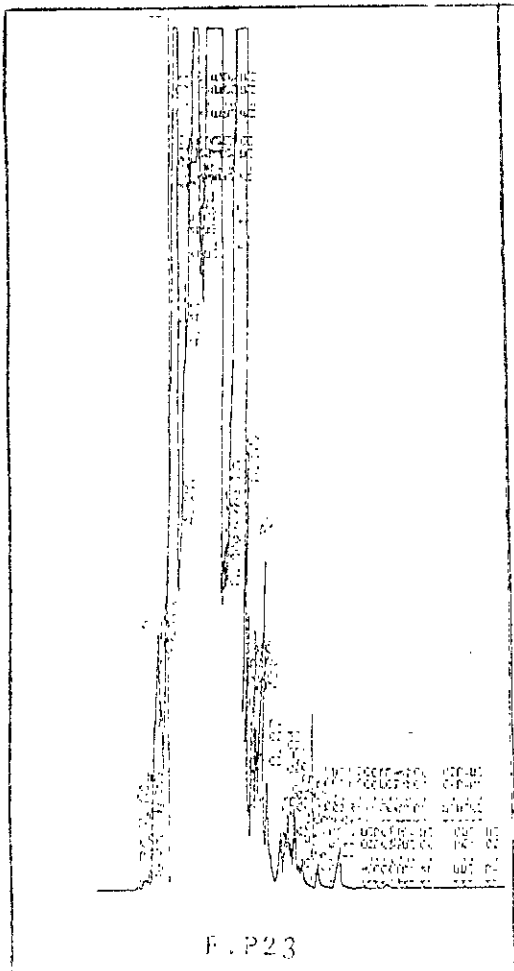
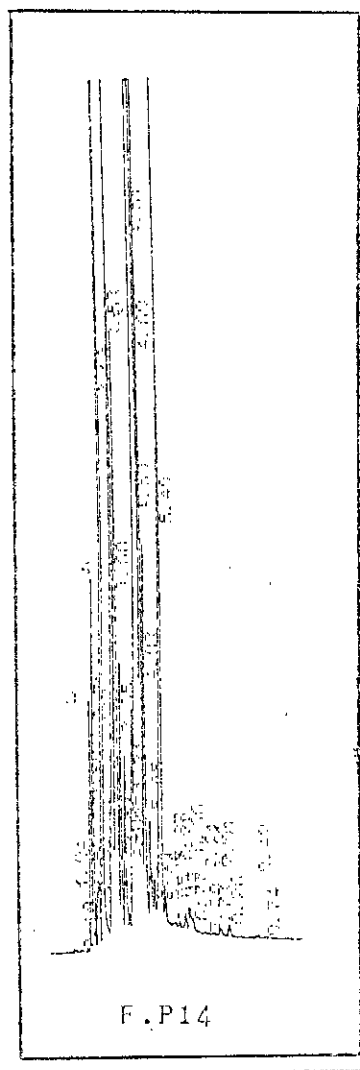
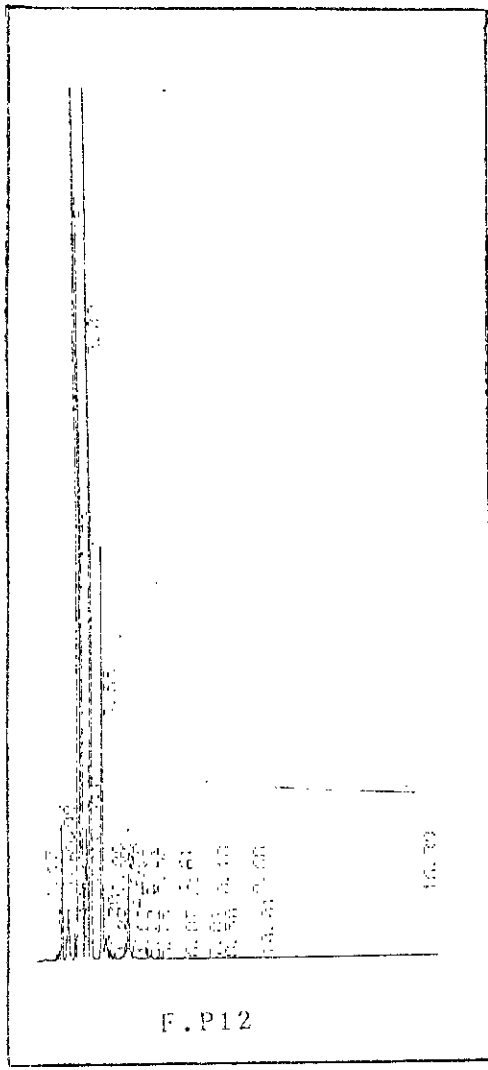
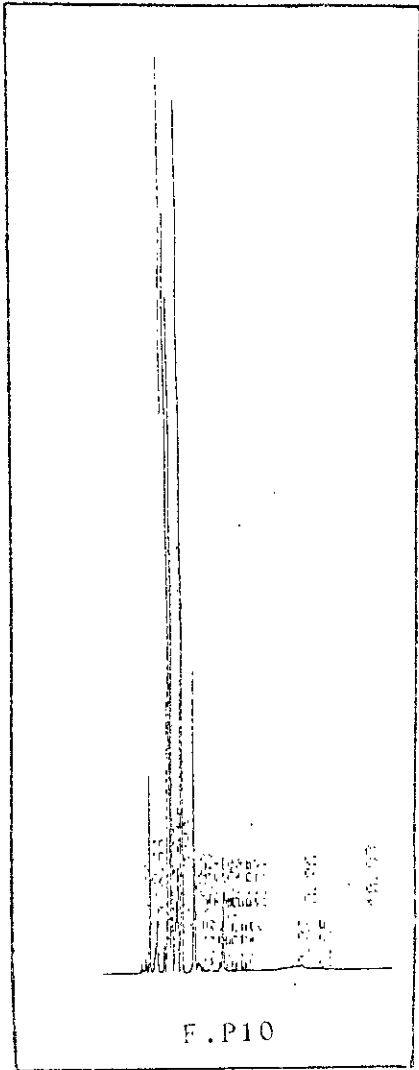
F.P.50

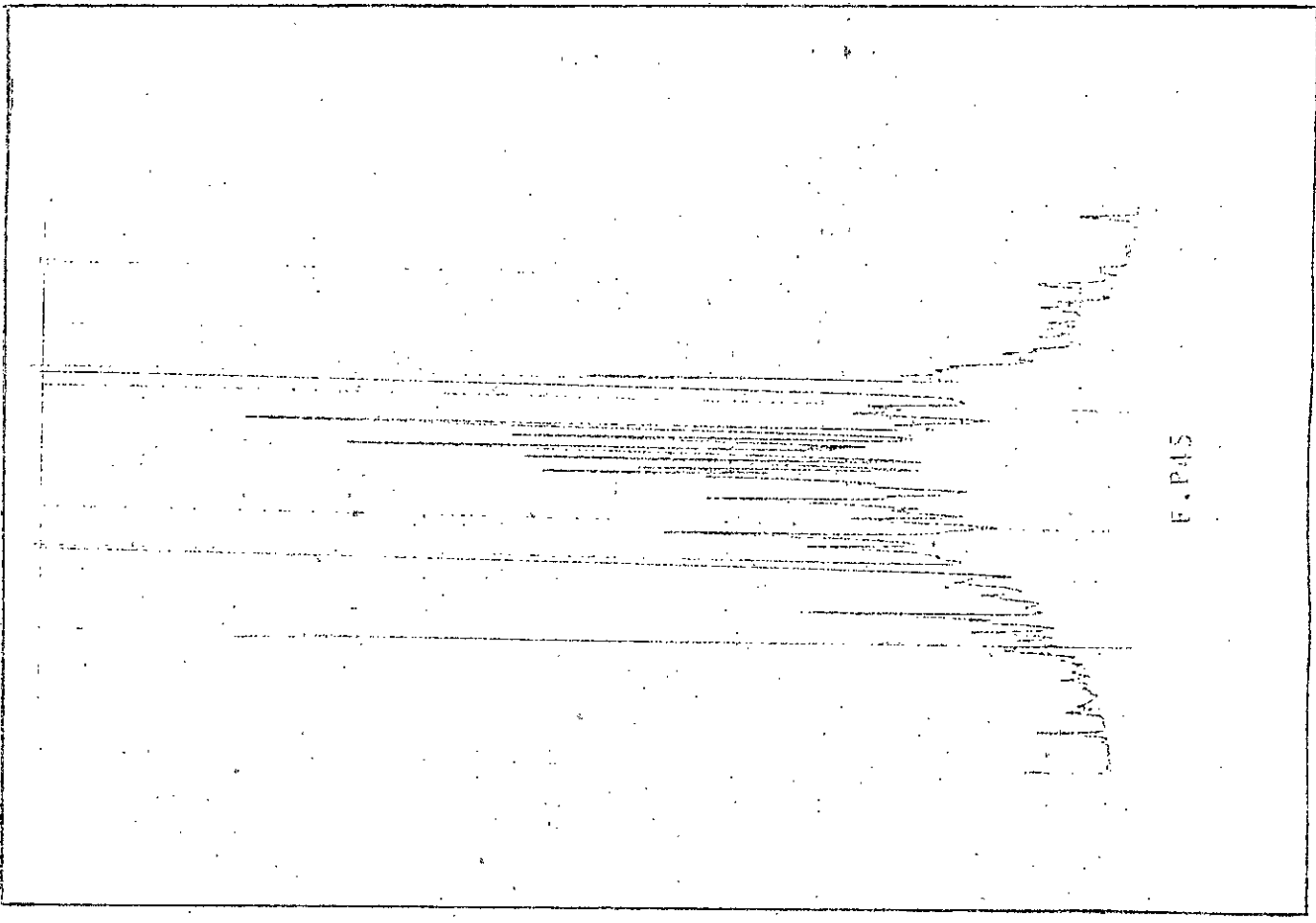


F.P.55

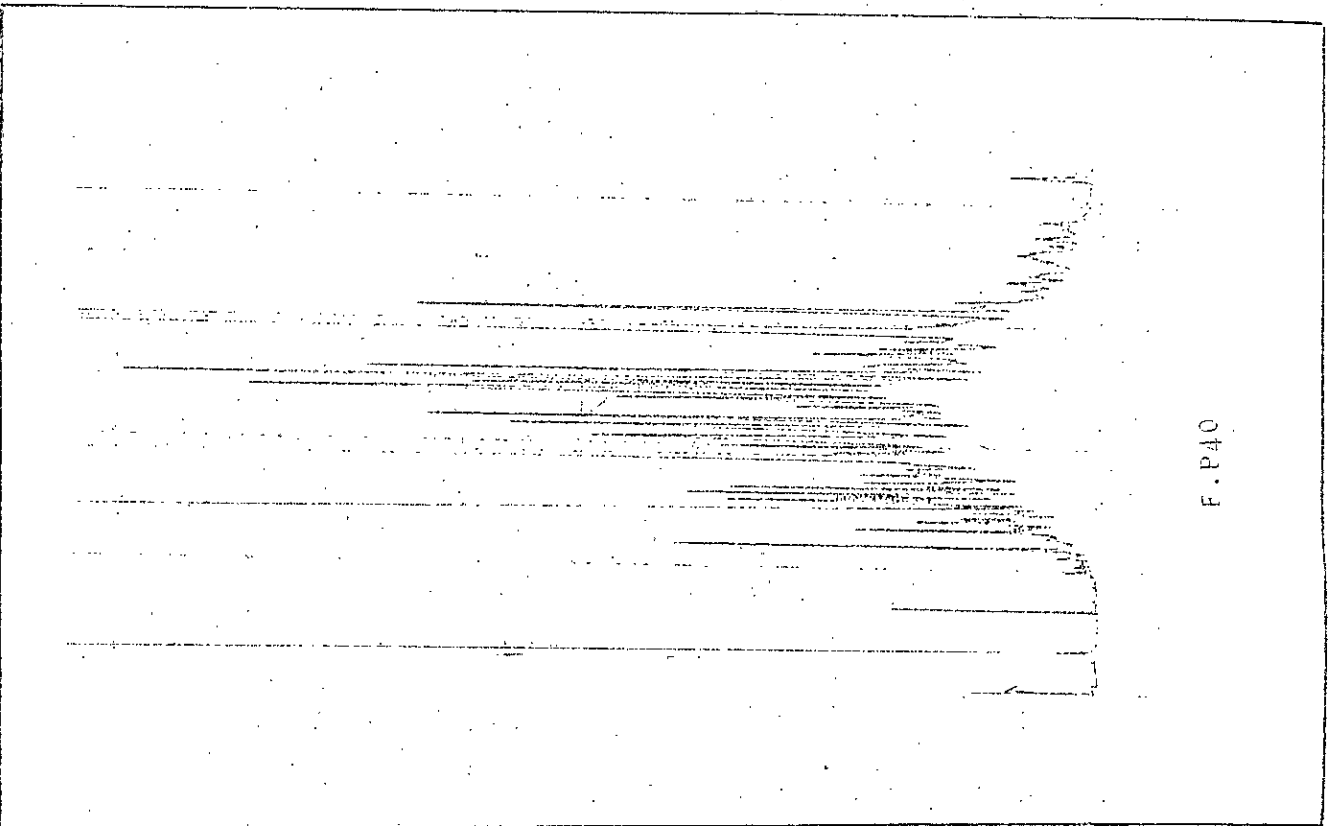
Chromatogrammes







F.P.15



F.P.40