

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

Analyse d'un pétrole brut et détermination des propriétés physiques

Présenté par :

Abderezak GUIZ Islam LAIEB

Sous la direction de Mr le Professeur Chems Eddine CHITOUR

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2016

Composition du Jury :

Présidente	Mme Ratiba DERRICHE	Professeur	ENP
Promoteur	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme Afia MEFTI	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice	Mlle Fairouz Khalida KIES	Maitre de conférencesB	ENP
Invitée	Mlle Ouardia REBAS	Docteur	ENP

ENP Juin 2016

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes sœurs

A la mémoire de mes grands parents

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Islam LAIEB

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes frères et ma sœur

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Abderezak GUIZ

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR.

Nous voulons d'abord et avant tout remercier Dieu tout-puissant de nous avoir donné à la fois la force et le courage pour accomplir ce travail.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Chitour de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier M^{me} Derriche, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mme Kies et Mme Mefti pour avoir consacré une partie de leur temps pour examiner ce travail.

Nous remercions aussi l'ensemble du personnel de la division technologies et développement de Sontrach de nous avoir accueillis et orienté durant notre stage.

Sans oublier nos chers enseignants du département de génie chimique qui ont assuré notre formation.

ملخص: تحليل النفط الخام لتحديد الخصائص الفيزيائية

هذا العمل هو دراسة تجريبية للبتروول وتطوير برمجية تهدف الى حساب الخصائص الفيزيائية والحرارية للكسور النفطية والبتروول وهذا عن طريق العديد من الطرق الحسابية من أجل الحصول على القيم المقارنة لكل الخواص. هذا البرنامج يتيح حساب أربعة وعشرين من خصائص الكسور النفطية، عن طريق إدخال كمدخل فقط كثافتها ودرجة الغليان.

مفتاحية كلمات

الهيدروكربونات , خصائص , برمجية ارتباطات،

Abstract: *Analysis of crude oil and determination of its physical properties.*

This work consists on the analyze of a crude oil and the establishment of a software able to calculate physical properties of crude oil and petroleum fractions by various correlations in order to get comparative values for each property.

This software allows the calculation of twenty-four properties of petroleum fractions by introducing only the density and the boiling point(TBP distillation curve).

Key words:

Hydrocarbons, properties, correlations, software.

Résumé : *Analyse d'un pétrole brut et détermination des propriétés physiques.*

Ce travail consiste en l'analyse expérimentale d'un pétrole et la mise au point d'un logiciel ayant pour but le calcul des propriétés physiques et thermodynamique des pétroles et des fractions pétrolières et ce par plusieurs méthodes empiriques afin d'avoir des valeurs comparatives pour chaque propriété.

Ce logiciel a permis le calcul de vingt-quatre propriétés importantes pour les fractions pétrolières, en introduisant comme entrée uniquement leur densité et leur température d'ébullition (Courbe de distillation TBP).

Mots clé

Hydrocarbure, propriétés, corrélation, logiciel.

Table des matières

Liste des tableaux.....	7
Liste des figures.....	10
Notations.....	13
Introduction générale.....	16
Partie 1 : Partie théorique	
Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole.....	19
1. Définition.....	19
2. Histoire.....	19
3. Origine.....	20
4. Exploration du pétrole.....	22
5. Classification des pétroles bruts.....	23
Chapitre 2 : L'exploitation du pétrole.....	25
1. Raffinage.....	25
1.1. Les procédés physiques de séparation.....	25
1.2. Les opérations de transformations moléculaires.....	27
2. Quelques aperçus sur la production de produits pétrochimiques.....	29
Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers.....	32
1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières ⁶	32
2. Méthodes de détermination de la composition des pétroles brut est des fractions pétrolières.....	35
2.1. Méthodes expérimentales.....	35
2.1. Méthodes corrélatives.....	39
Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques des pétroles bruts.....	42
1. Introduction.....	42
2. Méthodes de contribution de groupes.....	44
3. Les réseaux de neurones artificiels.....	48
4. Les équations d'état.....	52
5. Loi des états correspondants.....	58
Partie 2 : Etude expérimentale	
1. Introduction.....	63
2. Caractéristiques du pétrole brut.....	63
3. Distillation ASTM du pétrole brut.....	64
4. Composition du pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse.....	65
5. Résultats de la distillation TBP du pétrole brut.....	67
6. Variation des propriétés physiques en fonction d'autres propriétés.....	70

7. Bilan de valorisation des coupes larges	72
8. Analyse des fractions pétrolières	73
8.1. Naphtas.....	73
8.2. Kérosène.....	83
8.3. Gas-oils (diesels).....	85
8.4. Gas-oils sous vide	87

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

1. Introduction.....	90
2. Les propriétés de transport.....	91
2.1. La densité	91
2.2. La masse molaire.....	99
2.3. La viscosité.....	109
3. Propriétés thermiques.....	117
3.1. La température d'ébullition.....	117
3.2. Température de congélation.....	128
4. Propriétés thermodynamiques.....	133
4.1. Le facteur acentrique.....	133
4.2. La Chaleur de Vaporisation	140
4.3. La tension de vapeur	150
5. Propriétés optiques.....	164
5.1. Indice de réfraction	164
6. Propriétés spécifiques.....	170
6.1. Facteur de caractérisation Kuop.....	170

Partie 4 : Logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques

1. Introduction.....	176
2. Présentation du logiciel de calcul	176
3. Exemple de calcul	178
Conclusion générale	182
Références bibliographiques	184

Annexes

Annexe 1 : Banque de données des corps purs	192
Annexes 2 : Données des coupes essences du pétrole brut 31	206
Annexe 3 : Les méthodes expérimentales utilisées.....	208

Liste des tableaux

- Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques**
- Tableau 2. 1: Caractéristiques du pétrole brut**
- Tableau 2. 2 : Résultats de la distillation ASTM du pétrole brut**
- Tableau 2. 3 : Composition du pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse**
- Tableau 2. 4 : Résultats de la distillation TBP du pétrole brut**
- Tableau 2. 5 : Rendements des différentes coupes larges issues de la distillation du pétrole étudié**
- Tableau 2. 6 : Caractéristiques physico-chimiques des naphtas**
- Tableau 2. 7 : Résultats de la distillation ASTM des naphtas**
- Tableau 2. 8 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta léger**
- Tableau 2. 9 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta moyen**
- Tableau 2. 10 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta lourd**
- Tableau 2. 11 : Comparaison de la composition expérimentale avec la méthode de Riazi-Daubert**
- Tableau 2. 12 : Comparaison de la composition expérimentale avec la méthode ndM**
- Tableau 2. 13 : Caractéristiques physico-chimiques de la coupe kérosène**
- Tableau 2. 14 : Résultats de la distillation ASTM du kérosène**
- Tableau 2. 15 : Caractéristiques physico-chimiques des coupes gas-oils**
- Tableau 2. 16 : Résultats de la distillation ASTM des gas-oils**
- Tableau 2. 17 : Caractéristique physico-chimique gas-oils sous vide**
- Tableau 3. 1 : Constantes de l'équation liant la densité à 20 °C à une température T**
- Tableau 3. 2 : Coefficients de l'équation de Skander-Chitour pour la densité**
- Tableau 3. 3 : Exemples de calcul de la densité pour quelques hydrocarbures purs**
- Tableau 3. 4 : Exemples de calcul de la densité de quelques mélanges d'hydrocarbures**
- Tableau 3. 5 : Exemples de calcul de la densité des fractions larges du pétrole étudié**
- Tableau 3. 6 : Exemples de calcul de la masse molaire de quelques hydrocarbures purs**
- Tableau 3. 7 : Exemples de calcul de la masse molaire de quelques mélanges hydrocarbures**
- Tableau 3. 8 : Exemples de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières du pétrole étudié**
- Tableau 3. 9 : Exemples de calcul de la masse molaires des fractions pétrolières du pétrole étudié (suite)**

Tableau 3. 10 : Exemples de calculs de la viscosité à 100 °F pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 11 : Exemples de calculs de la viscosité à 210 °F pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 12 : Exemples de calcul de la viscosité pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 13 : Exemples de calculs de la viscosité à 100 °F pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 14 : Exemples de calculs de la viscosité à 210 °F pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 15 : Valeurs des constantes P et K de l'équation de Zidelkhier-Chitour pour les différentes familles d'hydrocarbures

Tableau 3. 16 : Les valeurs des constantes A, B, C, D et E de Zidelkhier-Chitour pour les différentes familles d'hydrocarbures

Tableau 3. 17 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 18 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 3. 19 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 20 : Exemples de calcul de la température moyenne d'ébullition pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 21 : Constantes de la corrélation de Skander-Chitour de la température de congélation pour les différentes familles d'hydrocarbures

Tableau 3. 22 : Exemples de calcul de la température de congélation pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 23 : Exemples de calcul de la température de congélation pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 24 : Exemples de calcul de la température de congélation pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 25 : Coefficients de l'équation de Skander, Souahi et Chitour du facteur acentrique pour les différentes familles d'hydrocarbures

Tableau 3. 26 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 27 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 3. 28 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 29 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 30 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 31 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 3. 32 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 3. 33 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 34 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 35 : Exemples de calcul de la tension de vapeur de quelques hydrocarbures

Tableau 3. 36 : Exemples de calcul de la tension de vapeur de quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 3. 37 : Exemples de calcul de la pression de vapeur pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 38 : Exemples de calcul de la TVR pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 39 : Exemples de calcul de la TVR des coupes essences du pétrole brut 31

Tableau 3. 40 : Constantes de l'équation de Skander-Chitour pour l'indice de réfraction

Tableau 3. 41 : Exemples de calcul de l'indice de réfraction pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 42 : Exemples de calcul d'indice de réfraction pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 43 : Exemples de calcul d'indice de réfraction pour les fractions larges du pétrole étudié

Tableau 3. 44 : Constantes de l'équation de Skander-Chitour pour le K_{UOP}

Tableau 3. 45 : Exemples de calcul du K_{UOP} pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 3. 46: Exemples de calcul pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 47 : Exemples de calcul du K_{uop} pour les fractions larges du pétrole étudié

Liste des figures

- Figure 1. 1 : Schéma simple d'une raffinerie**
- Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques**
- Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphthéniques**
- Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques**
- Figure 1. 5 : Principaux composés chimiques présents dans un pétrole brut**
- Figure 1. 6 : Exemple d'un spectre GC/MS d'un produit pétrolier**
- Figure 1. 7 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut**
- Figure 1. 8 : Jonction entre deux neurones biologiques**
- Figure 1. 9 : Analogie entre neurone artificiel et biologique**
- Figure 1. 10 : Structure d'un RNA**
- Figure 2. 1 : Courbe de la distillation ASTM du pétrole brut**
- Figure 2. 2 : Composition du brut par chromatographie en phase gazeuse**
- Figure 2. 3 : Courbe de la distillation TBP du pétrole brut**
- Figure 2. 4 : Courbe de distillation pour différents pétroles mondiaux**
- Figure 2. 5 : Variation de la densité des fractions étroites en fonction de la température d'ébullition**
- Figure 2. 6 : Variation de l'indice de réfraction à 20 °C des fractions étroites en fonction de la température d'ébullition**
- Figure 2. 7 : Variation du Kuop des fractions étroites en fonction de leurs températures d'ébullition**
- Figure 2. 8 : Courbes de la distillation ASTM des coupes naphtas**
- Figure 2. 9 : Histogrammes de la composition par familles d'hydrocarbures des naphtas**
- Figure 2. 10 : Courbe de la distillation ASTM du kérosène**
- Figure 2. 11 : Courbes de la distillation ASTM des gas-oils**
- Figure 3. 1 : Variation de la densité des hydrocarbures purs en fonction de leurs températures d'ébullition**
- Figure 3. 2 : Variation de la densité des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone**
- Figure 3. 3 : Mesure de la densité par aéromètre**
- Figure 3. 4 : Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone**
- Figure 3. 5 : Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition**

Figure 3. 6 : Variation de la viscosité à 100 °F des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 7 : Variation de la viscosité à 100 °F des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 8 : Viscosimètre d'Oswald

Figure 3. 9 : Température d'ébullition des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 10 : Détermination de la température moyenne d'ébullition des pétroles bruts et des fractions pétrolières à partir de la TBP (figure de gauche) et à partir de l'ASTM (figure de droite)

Figure 3. 11 : Détermination de la température d'ébullition des fractions pétrolières larges à partir de la courbe TBP par balancement des aires

Figure 3. 12 : Température de congélation des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes du carbone

Figure 3. 13 : Température de congélation des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 14 : Le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes du carbone

Figure 3. 15 : Le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 16 : La chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 17 : La chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 18 : Détermination de la chaleur de vaporisation

Figure 3. 19 : Tension de vapeur des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 20 : Tension de vapeur des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 21 : Appareil de mesure de la tension de vapeur

Figure 3. 22 : Bombe de Reid

Figure 3. 23 : Relation TVV- TVR pour les fractions pétrolières

Figure 3. 24 : Relation TVV- TVR pour les pétroles bruts

Figure 3. 25 : Détermination de la TVR des fractions pétrolières à partir des points 5% et 20% de la distillation ASTM

Figure 3. 26 : L'indice de réfraction des hydrocarbures en fonction de nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 27 : L'indice de réfraction des différentes familles d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

Figure 3. 28 : Kuop des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure 3. 29 : Kuop des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

Figure 4. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés

Figure 4. 2 : Masse molaire du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 4. 3 : La viscosité à 100 °F du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 4. 4 : K_{UOP} du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 4. 5 : Point de congélation du pétrole brut étudié calculé par le logiciel

Notations :

AFNOR : Association française de normalisation

API : American Petroleum institute

ASTM : American Society for Testing Materials

Cp : capacité calorifique

d₁₅ : densité à 15°C

d₂₀ : densité à 20 °C

Dev : déviation absolue

ECN : Equivalent Carbon Number

GC : chromatographe en phase gazeuse

I : indice de corrélation

Kuop : facteur de caractérisation de Watson

M : masse molaire

Mnf : masse molaire en fonction de l'indice de réfraction

MS : spectrométrie de masse

N : le nombre d'atome de carbone

n₂₀ : indice de réfraction à 20 °C

P : pression

PA : point d'aniline

Pc : pression critique

Pcm : pression critique du mélange

Ppc : pression pseudo critique

Pr : pression réduite

P^{vap} : Pression de vapeur

R : la constante des gaz parfaits

R_i : Réfractive intercepte

RNA : réseau de neurones artificiels

S : entropie

SpGr : specific-gravity

TBP : True Boiling Point

T_{br} : Température d'ébullition réduite

Tc : température critique

Tcg : température de congélation

Tcm : température critique du mélange

Teb : température d'ébullition

T_{nf} : température d'ébullition en fonction de l'indice de réfraction

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition

T_{pc} : température pseudo critique

T_r : température réduite

V₁₀₀ : viscosité cinématique à 100°F

V₂₁₀ : viscosité cinématique à 210 °F

VGC: viscosity gravity constant

VGF: viscosity gravity function

V_r : volume réduit

X_i : la fraction molaire du constituant i.

Z_c : facteur de compressibilité critique

ΔH_v : enthalpie de vaporisation.

ΔS_v : L'entropie de vaporisation

η : viscosité absolue (dynamique)

Lettres grecques :

ρ: masse volumique.

ρ_s : La masse volumique du liquide saturée

ρ_c: La masse volumique critique du liquide

ω: facteur acentrique.

Indices :

A : aromatique.

c : critique.

eb : ébullition.

i : un constituant dans le mélange.

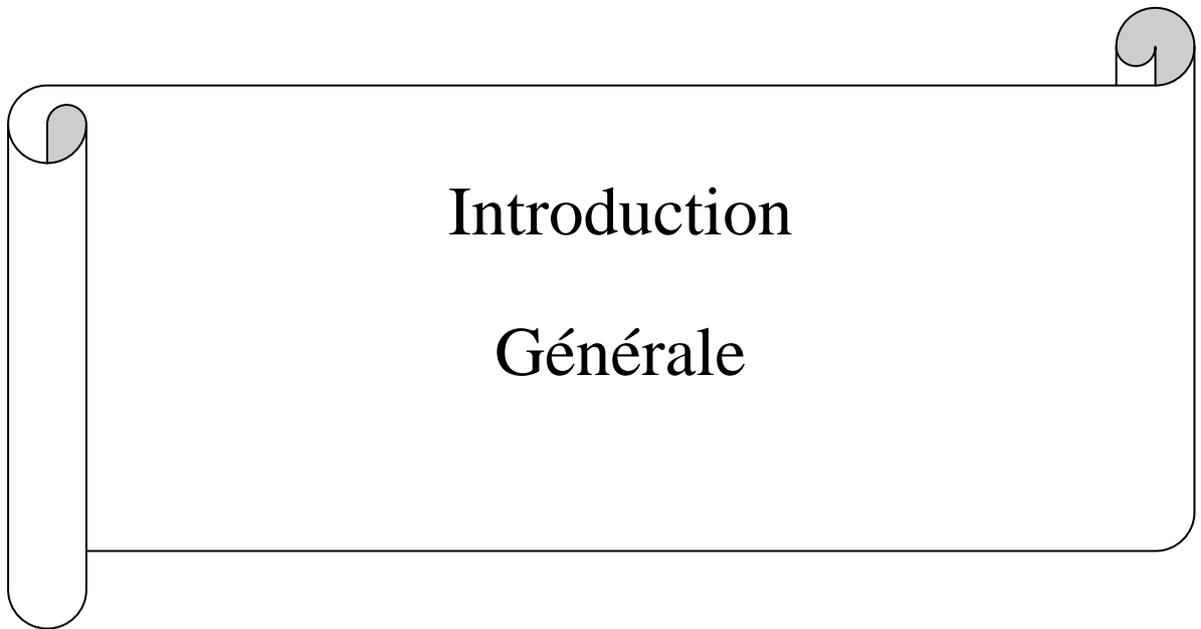
mav : mean average.

Mél : mélange.

N : naphtène.

O : oléfine

P : paraffine.



Introduction

Générale

Introduction générale

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles et des fractions pétrolières est cardinale depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis, La détermination expérimentale de ces propriétés nécessite de nombreuses expériences, parfois complexes et dispendieuse, Pour éviter ces contraintes de temps et de coût, l'ingénieur pétrolier a souvent recours aux méthodes prédictives.

La détermination de ces caractéristiques commence par des essais préliminaires sur le pétrole brut et ses différents produits conformément à un protocole normalisé d'échantillonnage des produits. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soient comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, ...).

Dans le but de déterminer les propriétés physiques notamment en absence d'équipements souvent onéreux, le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles s'est intéressé depuis une quinzaine d'années à la détermination des propriétés physiques sur la base de la connaissance des données des banques pour les corps purs (API, TRC, DIPPR, Hand book of chemistry and physics). Les corrélations sont basées sur la loi des états correspondants et les méthodes de contributions de groupes et récemment sur les réseaux de neurones artificiels. Le point de départ est de partir d'une seule analyse, la TBP (True Boiling Point : Distillation vraie du pétrole). Notre logiciel a été fait sur la base de la courbe de distillation. En d'autres termes : il suffit de connaître la température d'ébullition et la densité d'une fraction pétrolière pour calculer toutes les autres propriétés

Une étude expérimentale a été réalisée au préalable dans la division technologies et développement de SONATRACH sur un pétrole brut algérien. Les résultats expérimentaux serviront à vérifier et sélectionner les meilleures corrélations qui seront utilisées pour l'affichage sur le logiciel.

La troisième partie comprend l'étude des propriétés physique classées en cinq grandes familles comme suit :

- Les propriétés de transport : densité, masse molaire, viscosité à 100 et 210 °F.
- Les propriétés optiques : indice de réfraction.

Introduction générale

-Les propriétés thermodynamiques : chaleur de vaporisation, tension de vapeur, facteur acentrique.

-Les propriétés spécifiques au pétrole brut : facteur de caractérisation de Watson Kuop.

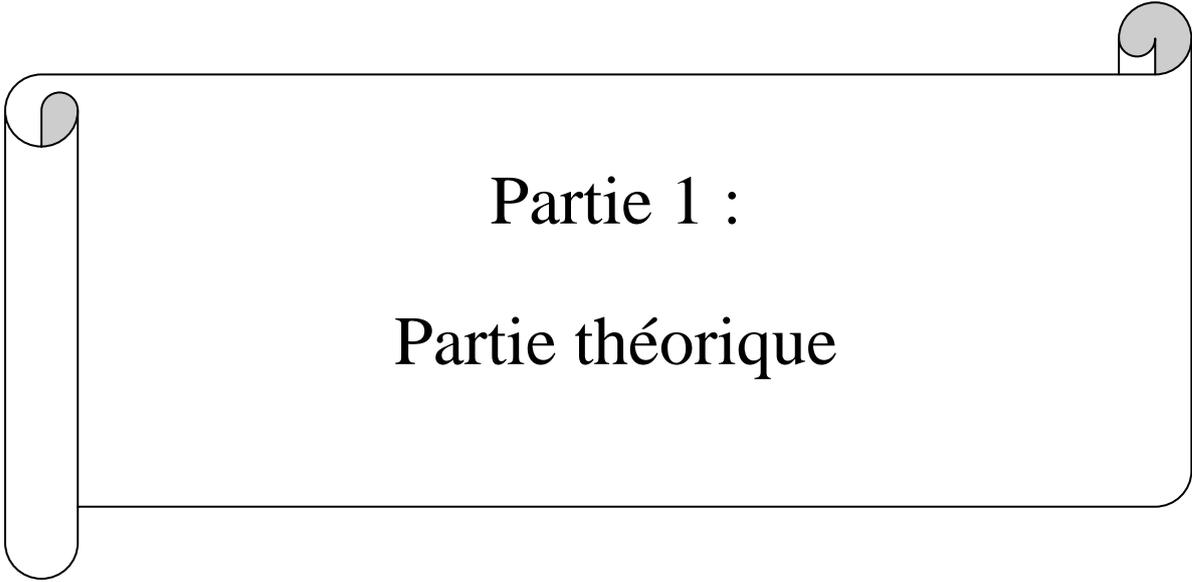
-Les propriétés thermiques : température d'ébullition, température de congélation vaporisation

Chaque propriété sera traitée en adoptant la démarche suivante :

- En premier lieu, nous donnerons une définition de la propriété. Nous décrirons ensuite, brièvement, les méthodes de mesure expérimentales (si elles existent). Enfin, nous présenterons, les méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer cette propriété dans le cas des corps purs, puis dans le cas des mélanges simples et enfin dans le cas des fractions pétrolières.

- En second lieu, nous présenterons les résultats de l'application de ces corrélations sur nos fractions pétrolières

Enfin, nous finirons par décrire dans la quatrième partie la mise au point finale du logiciel pour le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières, appliqué sur 24 propriétés et quelques exemples d'application.



Partie 1 :
Partie théorique

Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole

1. Définition

Le pétrole (en latin *petroleum*, du grec *petra*, « roche », et du latin *oleum*, « huile »). C'est une huile minérale, naturelle, combustible, de couleur très foncée (rougeâtre quelquefois à reflets verdâtres). Elle est formée principalement d'hydrocarbures ; atomes de carbone et d'hydrogène ; elle a une odeur caractéristique plus ou moins prononcée surtout si sa teneur en soufre est importante. Sa densité varie de 0,8 à 0,95. Il existe cependant des pétroles lourds (Boscane du Venezuela avec $d > 1,00$).¹

2. Histoire

Sa découverte ne date pas d'aujourd'hui et son usage remonte aux origines de l'homme. Dans l'Antiquité, les hommes adoraient le feu qui surgissait du sol et se maintenait de façon permanente, entretenu par le gaz naturel qui provenait des gisements profonds de pétrole. Ils utilisèrent les affleurements naturels de pétrole afin de maintenir le feu sacré des temples antiques et les roches asphaltiques furent utilisées pour la construction des habitations. Les habitants de la région du Tigre et de l'Euphrate perfectionnèrent les multiples utilisations du pétrole en l'utilisant comme combustible, pour le traitement de diverses maladies et pour la peinture et la décoration des temples ; leurs ingénieurs et architectes l'utilisèrent également dans la réalisation des voies publiques ainsi que pour construire les fondations et les murs soutenant les jardins suspendus de Babylone. Les Egyptiens l'utilisèrent pour embaumer les momies et les chinois parvinrent à creuser des puits qui atteignaient des profondeurs de 3500 pieds, à partir desquels ils extrayaient et menaient, dans des tuyauteries de bambou, le gaz utilisé comme combustible vers les habitations des mandarins. A cette époque, ils avaient donc déjà découvert que le pétrole brut pouvait être utilisé dans des lampes fermées.²

Vers la moitié du XIX^{ème} siècle, George Bisell, un avocat de New York possédant une ample vision du futur, se demanda si la substance connue sous le nom d'huile minérale et provenant des collines de Oil Creek, en Pennsylvanie, ne pourrait pas être exploitée en grandes quantités et servir de combustible pour les lampes. La question était de savoir si elle pourrait être compétitive face aux huiles de carbone, végétales et

¹**Yves Barbier** : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris,1980.

²Collectif-haut-bugey.com. (2016). Un peu d'histoire | Collectif du Haut Bugey. Disponible sur: <http://www.collectif-haut-bugey.com/documentation/un-peu-dhistoire>

Partie 1 : Partie théorique

animales, utilisées à cette époque comme source de combustible. Après avoir enthousiasmé un banquier nommé James Towsand, ils chargèrent le professeur de chimie Benjamin Silliman de faire l'analyse des propriétés de l'huile minérale. Ce dernier rendit ses résultats en 1855 et confirma la grande valeur des produits obtenus à partir de l'huile minérale. Bien qu'à cette époque la technique d'obtention du kérosène (Keros, cire et Elaion, huile), à partir du raffinement de l'asphalte et de substances similaires comme l'huile de charbon, fut déjà connue et représenta d'ailleurs un bon négoce durant la décennie des années 1850, la préoccupation de Bisell et des autres investisseurs intéressés était de trouver suffisamment d'huile minérale afin de réduire les coûts et de pouvoir ainsi concurrencer l'huile de charbon. Bisell découvrit dans la méthode de forage destinée à l'obtention du sel la possibilité d'exploiter industriellement les puits de pétrole et décida dès lors de l'appliquer à ce produit. Il signa alors un contrat avec Edwin L. Drake, connu postérieurement comme « le colonel Drake », qui réalisa les travaux d'extraction à Titusville (Pennsylvanie). Avec beaucoup d'obstination, le colonel Drake débuta les activités de forage, appliquant de nouvelles techniques produits de son génie innovateur et deux ans plus tard, il parvint à extraire du pétrole d'un puits, devenant ainsi le premier et le plus célèbre foreur de l'histoire de l'industrie pétrolière.²

Tout ceci engendra une frénétique vague de prospérité qui, dans le cadre de la commercialisation, vit monter et descendre les prix à un rythme vertigineux. C'est ainsi que débuta ce qui fut nommé « la course au pétrole », se caractérisant par la recherche de puits, l'exploitation immédiate et la production accélérée qui provoquèrent un épuisement prématuré de la production.²

3. Origine

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan, Sabatier et Berthelot, et celle de l'origine «organique» défendue par Engleret Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable.³

3.1. Hypothèse inorganique (minérale)

Parmi ces hypothèses, la plus connue est celle de Dimitri Mendeleïev qui supposait que l'eau en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre entrait en réaction avec les «carbures métalliques» .

³Normand, X and Treil, A :L'Industrie du raffinage du pétrole, Editions Technip, Paris,1985.

Partie 1 : Partie théorique

Les vapeurs d'hydrocarbures ainsi formées remontaient par les mêmes fissures vers les parties supérieures de l'écorce terrestre où elles se concentraient en formant des accumulations de pétrole. Toutefois, cette idée a également été réfutée par la logique de la découverte de gisement de pétrole dans les roches sédimentaires.³

3.2. Hypothèse organique

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microfaune (plancton) et de la microflore, que ce serait formé le pétrole sous l'action de bactéries anaérobies, de la température et de la pression et sur de longues périodes se chiffrent en centaines de millions d'années.

Sa formation passe par trois étapes :⁴

3.2.1. Etape biologique :

Elle est constituée par la formation du « kérogène » dans les zones alluvionnaires à partir des déchets d'animaux et de végétaux. Ces corps vivaient il y a des millions d'années dans les anciens fonds marins où ont été entraînés par l'érosion. Ils se sont ensuite mêlés aux sédiments qui se sont déposés et qui les ont enfouis.⁴

3.2.2. Etape chimique :

Ainsi, à l'abri de l'air, donc en milieu réducteur, ces corps vont subir un phénomène de fermentation au cours duquel, l'oxygène qu'ils contiennent est consommé par des bactéries anaérobies. Les hydrocarbures sont donc le produit d'une réduction chimique.⁴

3.2.3. Etape physique :

Etant donnée ses propriétés physiques, le pétrole a tendance à « migrer ». Les hydrocarbures quittent le milieu où ils se sont formés « roche mère », sous l'effet :

- Soit de la pression des couches de sédiments qui les recouvrent ;
- Soit des phénomènes de capillarité des terrains qu'ils imbibent ;
- Ou encore de la poussée d'Archimède lorsqu'ils rencontrent de l'eau.

Leur migration se poursuit jusqu'à ce qu'ils soient arrêtés par une couche de terrain imperméable (argile, sel) où ils sont « piégés ».⁴

Donc pour qu'un gisement d'hydrocarbures se constitue, il faut que soit réunis les conditions suivantes favorables à :

- Leur genèse (roche mère) ;

⁴« **Faites connaissance avec les hydrocarbures** ». Documents de SONATRACH, 1988.

- Leur protection contre l'oxydation ;
- Leur migration ;
- Leur accumulation (piège).

4. Exploration du pétrole

L'objectif de la prospection est de localiser un gisement. L'exploration doit en vérifier l'existence et en évaluer l'importance et la qualité grâce à des forages dont l'emplacement est déterminé en associant géologie et géophysique.⁵

4.1. La prospection géologique en surface

Les caractéristiques géologiques des gisements pétroliers diffèrent en fonction de leur âge (de 5 à 400 millions d'années), de leur profondeur (de 1 à 10 km) et de leur thermique (la formation de l'huile se situant entre 60 et 150 °C).

Pour identifier les régions potentiellement pétrolifères, les géologues s'interrogent sur les points suivants :

- Quelle est la nature des roches ?
- Ont-elles été soumises à des conditions favorables à la création d'hydrocarbures ?
- Ces hydrocarbures ont-ils pu migrer et être piégés par des couches imperméables ?

Les géologues dressent une carte du sous-sol à partir des informations obtenues en surface par examen des affleurements et dans les airs par photogéologie. Lorsqu'une zone favorable (prospect) est repérée par les géologues depuis la surface, c'est au tour des géophysiciens d'explorer le sous-sol.⁵

4.2. La prospection géophysique en profondeur

La sismique réflexion est la méthode principale des géophysiciens pour repérer des gisements potentiels :

Sur terre (onshore), à partir d'un choc ou de vibrations sonores ébranlant le sol, on détecte par un réseau de géophones les échos réfléchis partiellement par les couches géologiques. On obtient ainsi une échographie 2D de la structure des couches prospectées.

En mer (offshore), on produit l'onde sismique par air comprimé à haute pression et on recueille les échos sur des hydrophones flottants (flûtes), la couche d'eau étant considérée comme homogène.⁵

⁵Connaissance des Énergies. (2011). Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>.

4.3. Les forages d'exploration

Après la prospection, le forage est la seule méthode pour confirmer la présence d'hydrocarbures et pour définir :

- la qualité de l'effluent du puits (huile saturée de gaz ? eau ?) ;
- la perméabilité du réservoir ;
- la production potentielle et la quantité d'huile.

La profondeur des trous de forage est habituellement comprise entre 2 000 et 4 000 m et peut atteindre 6 000 m. Lorsque des traces d'hydrocarbures sont détectées dans le fluide remontant en surface, on procède à un carottage avec un trépan spécial qui découpe un cylindre dans la roche. Une fois remontée, cette carotte fournit des informations clés sur la teneur en hydrocarbures de la roche traversée. Si un gisement est atteint, le forage est arrêté. Des explosifs sont descendus pour percer le tubage et laisser le pétrole pénétrer dans le puits et remonter à la surface si la pression est forte. Une tête de puits est alors installée pour mesurer le débit et évaluer la productivité du gisement.⁵

5. Classification des pétroles bruts

Les pétroles ne sont pas tous de la même qualité. Différentes échelles permettent de comparer les pétroles entre eux. Les plus importantes sont :

5.1. Classification Selon la densité⁶

La connaissance de la densité à une importante valeur commerciale car la cotation des pétroles bruts dépend en partie de cette propriétés.

La densité du brut se situe généralement entre 0,8 et 1 On classe les pétroles bruts en fonction de la densité en quatre grandes catégories :

- Les bruts légers : $d_4^{15} < 0.825$
- Les bruts moyens : $0.825 < d_4^{15} < 0.875$
- Les bruts lourds : $0.875 < d_4^{15} < 1.000$
- Les bruts extra lourds $d_4^{15} > 1.000$

5.2. Classification selon la teneur en soufre⁶

Les pétroles avec une faible teneur en soufre est inférieure à 0,5% en poids sont qualifiés de «sweet» ou «doux» ; au-delà, les pétroles sont qualifiés de «sour» ou «soufrés». La connaissance de cette teneur est importante car le soufre est un « polluant-corrosif et un

⁶ **Wauquier.J.P** : le raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication. Tome (1). Ed. Technip, Paris, 1994.

Partie 1 : Partie théorique

puissant poison de catalyseurs » que les ingénieurs cherchent toujours à diminuer ou éliminer. Cette opération a un coût ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur du brut.

Qui peut être :

- TBTS : très basse teneur en soufre ;
- BTS : basse teneur en soufre ;
- MTS : moyenne teneur en soufre ;
- HTS : haute teneur en soufre ;
- THTS : très haute teneur en soufre.

5.3. Classification chimique – classification de Sacchannen

Cette classification classe le pétrole selon la prédominance de l'une des familles d'hydrocarbures qui peuvent être paraffiniques, naphthéniques, aromatiques ou mixtes.

Cette classification peut être mise en œuvre par le facteur de caractérisation K_{uop} de Watson.

Le calcul de ce facteur repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport C/H (à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre de carbone.⁷

Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques⁷

Nature des hydrocarbures	Brut paraffinique (%)	Brut naphthénique (%)	Brut asphaltique (%)
- paraffines	40	12	5
- naphthènes	48	75	15
- aromatiques	10	10	20
- asphaltiques	2	3	60

On ne parle pas de pétrole à base aromatique car les hydrocarbures appartenant à ces familles n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. En revanche, on emploie la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions lourdes contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels.

⁷CHITOUR.C.E : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.

Chapitre 2 : L'exploitation du pétrole

1. Raffinage

Le pétrole extrait est d'abord stocké dans des réservoirs avant de subir d'abord une stabilisation pour le débarrasser des parties légères et ensuite le pétrole subit un traitement de dessalement chimique ou électrochimique.

Le pétrole est ensuite envoyé vers les ports pour exportation ou vers la raffinerie.

Avant la distillation le pétrole subit des analyses physico-chimiques et des essais normalisés. La méthode d'échantillonnage est importante pour une analyse précise.

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés physiques de séparation et chimiques de transformation moléculaires sont réunis dans une raffinerie.

Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), inutilisable en l'état. Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement. On en distingue en général deux grands types :

- les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fioul ;
- les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, le bitume et les naphthas utilisés en pétrochimie.

Le raffinage ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes sont également mis en œuvre afin d'optimiser les produits finaux. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondant aux normes environnementales.⁸

1.1. Les procédés physiques de séparation

Dans cette partie seront examinés principalement les procédés mettant en œuvre des opérations unitaires de séparation basées sur les propriétés physiques :

- Densité : décantation

⁸Connaissance des énergies : Raffinage pétrolier. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier>.

- Température d'ébullition : Distillation, TBP et ASTM, atmosphérique et sous vide avec l'influence de la pression
- Température de congélation : Cristallisation
- Pouvoir solvant : Extraction par solvant et distillation extractive
- Pouvoir solvant (absorption)
- Propriétés de surface : Adsorption

Nous étudierons principalement la distillation.

1.1.1. La distillation

La distillation du pétrole brut est réalisée en deux étapes complémentaires. Une première distillation dite atmosphérique permet de séparer les gaz, les essences et le naphta (coupes légères), le kérosène et le gazole (coupes moyennes) et les coupes lourdes. Les résidus des coupes lourdes subissent ensuite une distillation dite sous vide afin de séparer certains produits moyens.⁹

a) La distillation atmosphérique

L'opération consiste à séparer les différents composants d'un mélange liquide en fonction de leur température d'évaporation. Le pétrole brut est injecté dans une grande tour de distillation, haute de 60 mètres et large de 8 mètres environ, où il est chauffé à environ 400°C. Les différents hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont vaporisés : d'abord les légers, puis les moyens, et enfin une partie des lourds. La température décroît au fur et à mesure que l'on monte dans la tour, permettant à chaque type d'hydrocarbure de se stabiliser sur son plateau d'équilibre afin d'être récupéré. Les plus légers sont récupérés tout en haut, et les plus lourds restent au fond de la tour.⁹

b) La distillation sous vide

L'opération consiste à séparer sur le même principe que la distillation atmosphérique les produits lourds des résidus de produits moyens en les soumettant à une deuxième phase de distillation dite « sous vide ». La colonne plus petite est fermée puis dépressurisée, ce qui fait diminuer la pression. Les produits, alors plus volatils, ont une température d'ébullition plus faible permettant ainsi aux produits lourds d'être plus facilement récupérable. En haut de la colonne on récupère du gazole et à sa base du fioul lourd. Les résidus de cette distillation sous vide sont récupérés en vue de produire des lubrifiants.⁹

⁹Kraus.R.S :« LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » in : « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève, 2002.

1.2. Les opérations de transformations moléculaires⁹

Introduction

A côté des procédés physiques de séparation, le raffineur a besoin dans certaines conditions de fractions pétrolières en quantités plus importantes. C'est le cas souvent de la demande en quantités supplémentaires d'essence en qualité et en quantité. Les procédés chimiques mis en œuvre visent soit à augmenter le NO, il s'agira principalement des procédés d'isomérisation et de reforming catalytique mais aussi de cracking catalytique d'hydrocracking, de visbreaking de fluidcoking.

a) Les procédés de conversion

Le reformage catalytique et l'isomérisation sont des procédés qui permettent de modifier les molécules d'hydrocarbures et d'obtenir ainsi des produits présentant des caractéristiques améliorées. Après craquage, il faut traiter certaines essences pour améliorer leurs performances, même si elles sont constituées de molécules de taille appropriée ; certaines de leurs qualités, comme l'indice d'octane ou la teneur en soufre, peuvent en effet être améliorées.

- **Le reforming catalytique :** Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les naphthas lourds à faible indice d'octane en hydrocarbures aromatiques pouvant servir de matières premières pour l'industrie pétrochimique et en constituants pour l'essence à indice d'octane élevé, appelés reformats, par réarrangement moléculaire ou déshydrogénation. Selon la charge et les catalyseurs, les reformats peuvent avoir des concentrations très élevées de toluène, de benzène, de xylène et d'autres constituants aromatiques utiles dans la préparation de l'essence et dans les procédés pétrochimiques.

Durant le reformage catalytique, les deux principales réactions qui se produisent sont la production de composés aromatiques à indice d'octane élevé, par élimination de l'hydrogène des molécules de la charge, et la conversion des paraffines linéaires en paraffines ramifiées ou isoparaffines.

- **L'isomérisation :** L'isomérisation permet de convertir le n-butane, le n-pentane et le n-hexane en leurs isoparaffines respectives. Certains des constituants des paraffines linéaires du naphtha léger obtenu par distillation directe ont un indice d'octane peu élevé. On peut convertir ces constituants en isomères ramifiés à indice d'octane élevé en réarrangeant les liaisons interatomiques sans changer le nombre ni le type des

atomes. L'isomérisation ressemble au reformage catalytique, car elle comporte, elle aussi, un réarrangement des molécules d'hydrocarbures ; cependant, contrairement au reformage catalytique, l'isomérisation ne fait que convertir les paraffines linéaires en isoparaffines.

b) Les procédés de cracking

Après la distillation, d'autres procédés sont mis en œuvre pour modifier la structure moléculaire des fractions en vue d'obtenir des produits plus recherchés. L'un de ces procédés, le craquage, fragmente (ou coupe) les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé pour donner des produits plus utiles tels que des hydrocarbures gazeux, des essences de base, du gazole et du fioul. Il y a essentiellement trois types de craquage, à savoir le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage.

- **Cracking thermique :** Dans les procédés de craquage thermique, mis au point en 1913, on chauffe du fioul léger et du pétrole lourd sous pression dans de grands ballons, jusqu'à ce qu'ils se fragmentent en molécules plus petites possédant de meilleures propriétés antidétonantes. Cette ancienne méthode, qui donnait d'importantes quantités de coke solide indésirable, a évolué en procédés de craquage thermique modernes comprenant la viscoréduction, le craquage à la vapeur et la cokéfaction.
- **Le cracking à la vapeur :** Le craquage à la vapeur produit des oléfines par craquage thermique de grosses molécules d'hydrocarbures à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures très élevées. Le résidu du craquage à la vapeur est mélangé à des combustibles lourds. Le naphta produit par craquage à la vapeur contient normalement du benzène qui est extrait avant l'hydrotraitement.
- **Le visbreaking :** ou la viscoréduction est une forme de cracking thermique modéré de mélanges lourds qui permet de réduire le point d'écoulement des résidus cireux et de diminuer considérablement la viscosité du produit sans modifier sa plage d'ébullition.
- **Lefluidcoking :** ou la cokéfaction est un cracking thermique poussé permettant d'obtenir de l'essence de distillation directe (naphta de cokéfaction) et divers distillats moyens qui sont envoyés dans les unités de craquage catalytique. Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé coke.

c) Les procédés de cracking catalytique

Le craquage catalytique permet d'obtenir des molécules plus simples par fragmentation d'hydrocarbures complexes, d'améliorer ainsi la qualité et d'augmenter la quantité de produits légers plus intéressants et de diminuer la quantité de résidus. Des hydrocarbures lourds sont exposés, dans des conditions de température élevée et de basse pression, à des catalyseurs qui initient les réactions chimiques. Au cours de ce processus, il y a réarrangement de la structure moléculaire, ce qui transforme les charges d'hydrocarbures lourds en fractions plus légères, par exemple kérosène, essence, gaz de pétrole liquéfiés, fioul domestique et charges pétrochimiques. On choisit le catalyseur de façon à obtenir à la fois la réactivité la plus élevée possible et la meilleure résistance à l'attrition. Les catalyseurs utilisés dans les unités de craquage des raffineries sont normalement des matières solides poreuses (zéolite, hydrosilicate d'aluminium, argile de bentonite traitée, terre à foulon, bauxite et silico-aluminates) se présentant sous forme de poudres, de billes, de pastilles ou de granules façonnés.

d) L'hydrocracking

Appelé aussi l'hydrocraquage, c'est un procédé en deux étapes combinant le craquage catalytique et l'hydrogénation, procédé au cours duquel les produits souhaités sont obtenus par craquage de fractions distillées en présence d'hydrogène et de catalyseurs spéciaux. L'hydrocraquage présente, par rapport au craquage catalytique, l'avantage de permettre de traiter sans désulfuration préalable des charges riches en soufre. Dans ce procédé, la charge de substances aromatiques lourdes est convertie en produits plus légers sous de très fortes pressions et à des températures assez élevées.

2. Quelques aperçus sur la production de produits pétrochimiques

La pétrochimie est la science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques de base issus du pétrole pour fabriquer d'autres composés synthétiques. La coupe naphtha par exemple issue de la distillation atmosphérique, peut servir de charge à une unité de steam cracking (ou craquage à la vapeur) et donne des produits susceptibles d'être transformés en matières plastiques et d'autres produits cosmétiques et pharmaceutiques. C'est ainsi qu'à partir du pétrole on peut fabriquer des matières plastiques.

- **Le steam-cracking :** ou le vapocraquage est un procédé pétrochimique qui consiste à obtenir, à partir d'une coupe pétrolière telle que le naphtha, ou d'alcènes légers, des alcènes (éthylène, propylène) qui sont principalement la base de l'industrie des matières plastiques (polyéthylène, polypropylène ... etc.).

Partie 1 : Partie théorique

L'unité fonctionne à très haute température et à basse pression. On introduit ces coupes naphtha ou gaz dans le vapocraqueur qui possède une série de fours. À l'intérieur de cette unité règne une température très élevée, de l'ordre de 700 °C, et en présence de vapeur d'eau dite de dilution. Dans ces conditions, les molécules d'hydrocarbures du naphtha ou du gaz se scindent en plusieurs morceaux, donnant naissance à des gaz (dihydrogène, méthane, éthane, etc.), de l'éthylène, du propylène, du butadiène, de l'isobutène et d'autres produits insaturés.

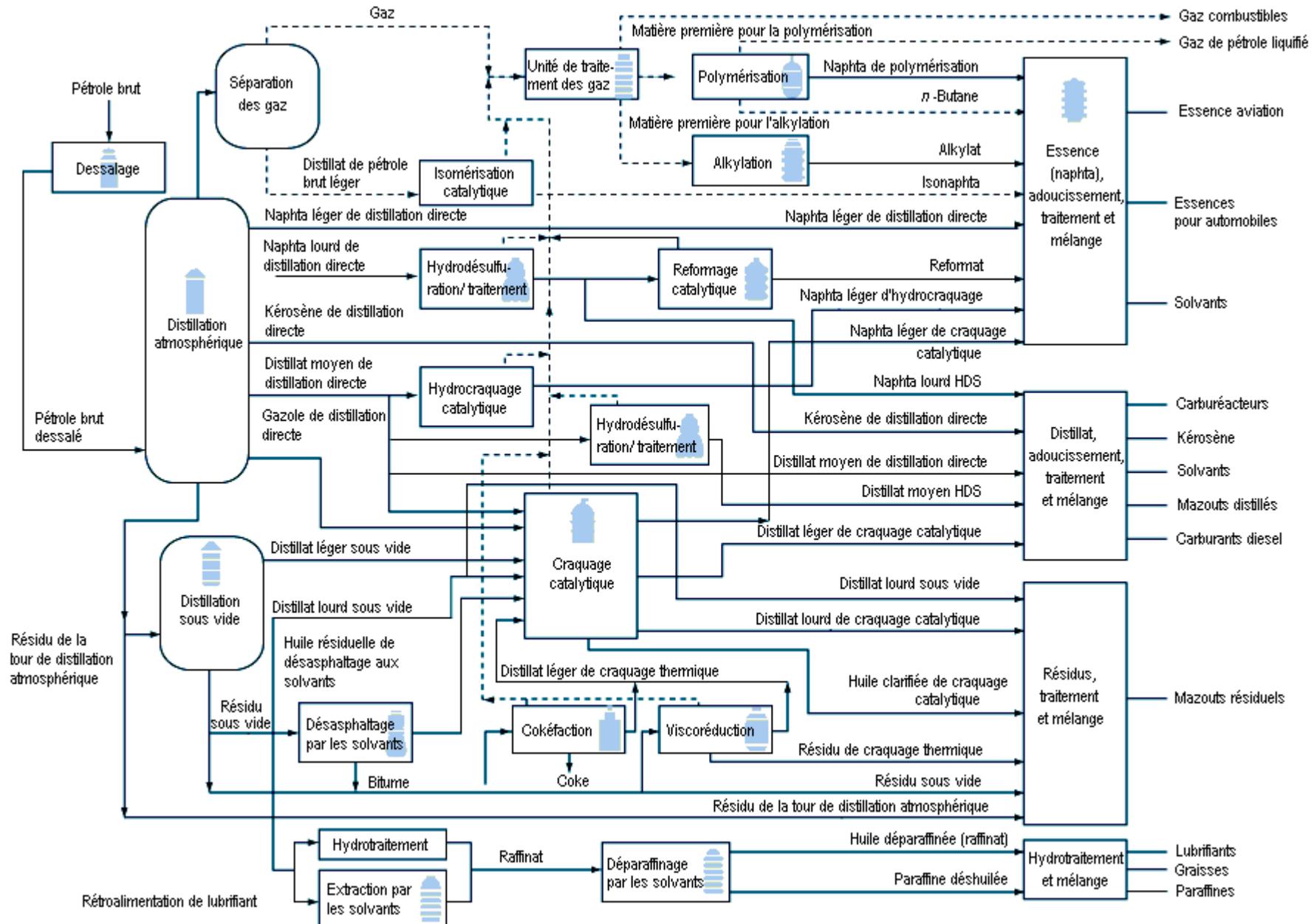


Figure 1. 1 : Schéma simple d'une raffinerie⁹

Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers

1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières⁶

1.1. Constituants purs

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, (plus d'un millier) ; L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, quand nous avons affaire à des isomères ou lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés avec le nombre d'atomes de carbone.

1.1.1. Les hydrocarbures

Il est clairement établi que les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont construits à partir de trois sortes seulement de composants de base que sont les groupes paraffiniques, (iso et normales paraffines) cycloparaffiniques (naphténiques) et aromatiques.

▪ Hydrocarbures paraffiniques

Appelés aussi alcanes, ces hydrocarbures sont des composés saturés dans lesquels les atomes de carbone peuvent être structurés en chaînes droites ou branchées. Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Les chaînes droites sont dites normales, quant aux chaînes branchées, elles contiennent deux ou plusieurs groupements méthyl (CH_3) et sont appelées isomères.

Les composés du méthane au butane (C_1 à C_4) sont gazeux à température ambiante. A partir de 5 atomes de carbone les composés sont liquides et au-delà de 18 atomes de carbone, ils sont solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc...des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les isomères ont des propriétés différentes à celles des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

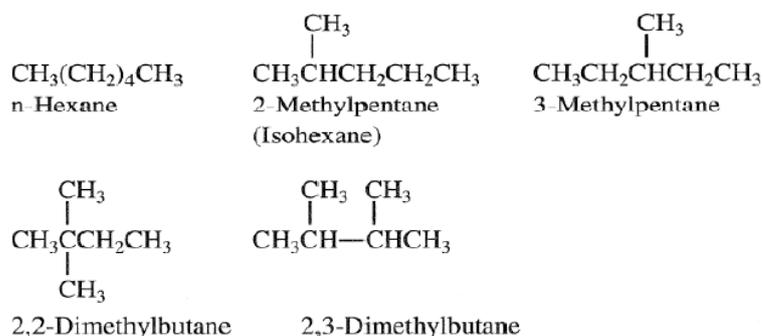


Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques

▪ **Hydrocarbures naphténiques**

Ce sont des composés cycliques saturés. Les cycles les plus communément rencontrés dans les pétroles bruts sont les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de ces hydrocarbures est C_nH_{2n} .



Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphténiques

▪ **Hydrocarbures aromatiques**

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

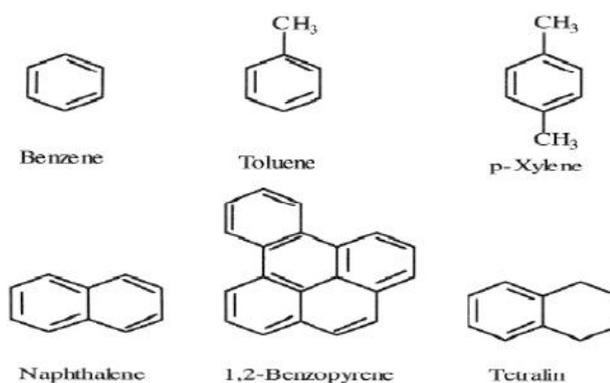


Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques

1.1.2. Les composés autres que les hydrocarbures

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

Partie 1 : Partie théorique

- **Les composés soufrés** : le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 5% en poids ; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut.
- **Les composés oxygénés** : les naphthènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.
- **Les composés azotés** : l'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.
- **Les composés organo-métalliques** : les pétroles bruts renferment également des composés organo-métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

1.1.3. Autres composés chimiques complexes

Ces composés sont présents dans les fractions les plus lourdes du pétrole et se forment par oxydation des grosses molécules polyaromatiques concentrées en hétéroéléments.

- **Les asphaltènes** : ce sont des particules de type colloïdal, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 1000 à 10 000. Ils sont présents dans les pétroles bruts sous forme de suspensions. Au laboratoire, ils sont précipités à l'heptane normal, la partie soluble étant constituée par les maltènes. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.
- **Les résines** : ces produits sont obtenus par chromatographie en phase liquide en éluant avec des solvants très polaires la partie du brut soluble dans le n- heptane. Les résines sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué, leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1000.

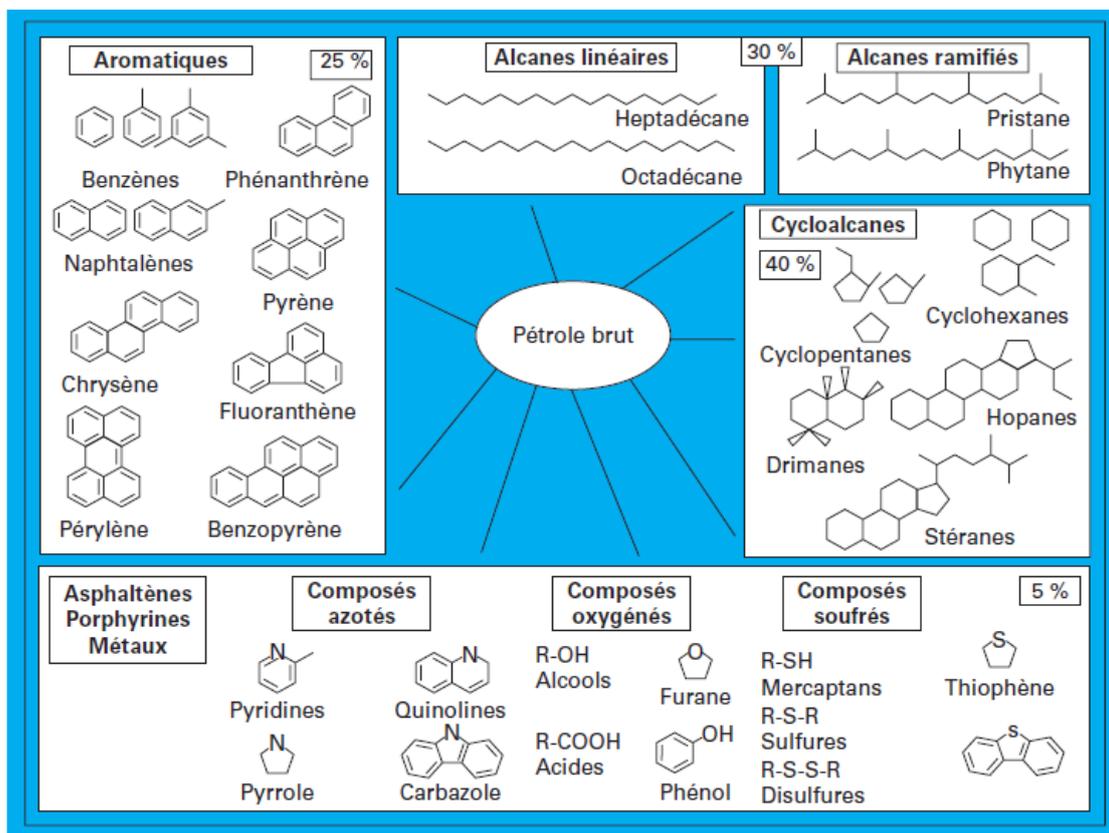


Figure 1. 5 : Principaux composés chimiques présents dans un pétrole brut

2. Méthodes de détermination de la composition des pétroles brut est des fractions pétrolières

La détermination de la composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières est importante dans le raffinage. Cela permet de guider le raffineur sur le type de procédé à mettre en œuvre. Différentes méthodes existent ; D'abord les méthodes expérimentales ensuite les méthodes corrélatives.

2.1. Méthodes expérimentales ¹⁰

2.1.1. Méthodes spectrographiques

Les spectrographiques reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine d'analyse. Elles peuvent être classées selon le type de spectre utilisé.

a) Spectrographie infrarouge "IR"

Dans le cas des essences, la spectrographie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C, et tous les hydrocarbures

¹⁰ **Rebas.O** : « Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges », thèse de Magister sous la direction du Pr C.E Chitour, Département du génie chimique Ecole nationale polytechnique, 2006.

Partie 1 : Partie théorique

aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C10. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C, par suite du très grand nombre de constituants présents dans une fraction et du manque de spectre de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH₃, CH et C. les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm⁻¹), soit des longueurs d'ondes caractéristiques des groupements fonctionnels.

b) Spectrométrie ultraviolette "UV"

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

2.1.2. Méthodes chromatographiques

La chromatographie est une méthode physique 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 retardateur, on cite comme exemple la chromatographie en phase gazeuse.

a) Chromatographie en phase gazeuse "CPG"

Introduction

L'analyse des pétroles par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a fait l'objet de nombreux travaux depuis l'apparition de cette technique dans les années cinquante, utilisant les divers procédés : analyse isotherme et programmation de température.

De plus, parmi les méthodes modernes, offrant les meilleures possibilités de détection d'hydrocarbures, on cite principalement, la CPG, sur colonne capillaire. Elle est utilisée lorsque la tension de vapeur du soluté est appréciable et s'adapte aux mélanges complexes.

Définition

C'est une méthode physique de séparation dans laquelle les composants se partagent entre deux phases non miscibles : une phase fixe (ou stationnaire) constituée par un solvant, et une phase mobile gazeuse désignée sous le nom du gaz vecteur.

La séparation se fait le long d'une colonne contenant la phase stationnaire.

Intérêt

La CPG permet :

- De réaliser la séparation des constituants ;
- D'identifier ces constituants (analyse qualitative) ;
- De mesurer les quantités des produits séparés (analyse quantitative) de plus, la CPG présente l'avantage d'être rapide et ne demande qu'une très faible quantité d'échantillon (quelques microlitres « µl »).

b) Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS

Introduction

On peut obtenir des procédés d'analyse très performants en associant sur un même appareillage des méthodes basées sur des principes de mesure distincts et donc avec des sélectivités différentes : on parle de couplage. Une technique de couplage suppose en général une interface entre des appareils qui, en temps ordinaire, peuvent être utilisés pour effectuer des analyses.

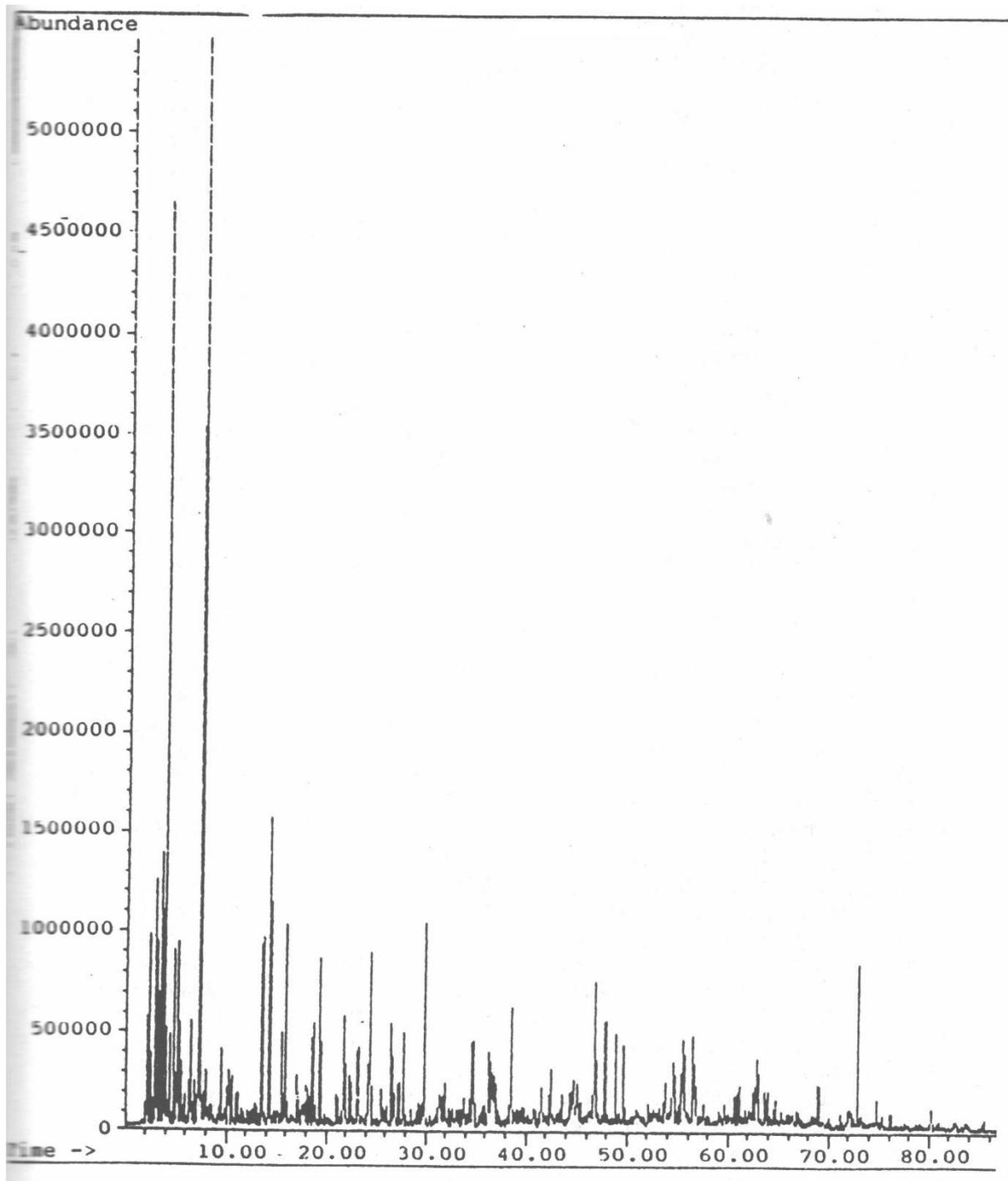


Figure 1. 6 : Exemple d'un spectre GC/MS d'un produit pétrolier

Définition

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

La spectrométrie de masse est souvent couplée avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode

d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles.

Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG/MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

L'exploitation de ces spectres (couplage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilise-t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres.

2.1. Méthodes corrélatives

Ces méthodes globales sont basées sur la connaissance de propriétés physiques généralement la densité, l'indice de réfraction, la masse molaire, la viscosité.

a) Méthode de ndM de Van Nest et Van Westen (1954)

$$V = 2.51 (n - 1.4750) - (d - 0.8510) \quad (1.1)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11 (n - 1.4750) \quad (1.2)$$

- $V > 0$

$$\% C_A = 430 V + 3660 / M \quad (1.3)$$

$$R_A = 0.44 + 0.055 MV \quad (1.4)$$

- $V < 0$

$$R_A = 0.44 + 0.080 MV \quad (1.5)$$

- $W > 0$

$$\% C_R = 820 W - 3 S + 10000 / M \quad (1.6)$$

$$R_T = 1.33 + 0.146 M (W - 0.005 S) \quad (1.7)$$

- $W < 0$

$$\% C_R = 1440 W - 3 S + 10600 / M \quad (1.8)$$

$$R_T = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005 S) \quad (1.9)$$

$$\% C_N = \% C_R - \% C_A \quad (1.10)$$

$$\% C_P = 100 - \% C_R \quad (1.11)$$

$$R_N = R_T - R_A \quad (1.12)$$

L'erreur annoncée ne dépasse pas les 5%.¹¹

b) Méthode ndPA de Robert

$$\% C_A = 1039.4 n_{20} - 470.4 d_{20} - 0.315 PA - 1094.3 \quad (1.12)$$

$$\% C_N = -1573.3 n_{20} + 840.15 d_{20} - 0.4619 PA + 1662.2 \quad (1.13)$$

$$\% C_P = 100 - (\% C_A + \% C_N) \quad (1.14)$$

- n_{20} : indice de réfraction à 20 °C ;
- d_{20} : densité à 20 °C ;
- PA : Point d'aniline en °C.¹²

c) Corrélation de Riazi-Daubert (1980)¹³

Type I

Ces auteurs présentent une corrélation basée sur la T_{eb} , la SpGr et le rapport C/H

$$X_P = 257.0 - 287.7 SpGr - 2.876 CH \quad (1.15)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_P - 2.1811 m \quad (1.16)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (1.17)$$

Avec :

$$m = M (n - 1.4750) \quad (1.18) ;$$

$$C/H = 17.220 \exp (8.25 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 16.94 SpGr - 6.94 \cdot 10^{-3} T_{eb} SpGr)$$

$$T_{eb}^{-2.725} SpGr^{6.79} \quad (1.19);$$

- T_{eb} : Température d'ébullition en °R ;
- SpGr : Specificgravity ;
- n : indice de réfraction.

Type II

Ces auteurs proposent une autre corrélation basée sur l'intercepte de réfraction Ri, la SpGr, la viscosité cinématique à 100 °F et 210 °F et la viscosité en SSU (Seybolt Universal viscosity) à 100 °F et 210 °F.

Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$) :

$$X_P = -1335.9 + 1445.91 Ri - 141.344 VGF \quad (1.20)$$

$$X_N = 2398.25 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF \quad (1.21)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (1.22)$$

¹¹VAN NEST.K and VAN WESTEN.H.A: «Aspects of the constitution of mineral oils», Elsevier publishing, 1954.

¹²ROBERT : méthode cité dans le livre de C.E.CHITOUR : « RAFFINAGE : Tome 1 Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », 1999.

¹³RIAZI.M.R and DAUBERT.T.E : « Prediction of the composition of petroleum fractions » Ind.Eng.Chem.Process, 1980.

Avec :

$$VGF = -1.816 + 3.484 S - 0.1156 \ln v_1 \quad (1.23)$$

$$VGF = -1.948 + 3.535 S - 0.1613 \ln v_2 \quad (1.24)$$

$$VGC = [10 S - 1.0752 \log (V_1 - 38)] / [10 - \log (V_1 - 38)] \quad (1.25)$$

$$VGC = [S - 0.24 - 0.022 \log (V_2 - 35.5)] / 0.755 \quad (1.26)$$

- Ri : L'intercepte de réfraction ;
- v_1, v_2 : les viscosités cinématiques à 100°F et 210 °F respectivement en cSt ;
- V_1, V_2 : les viscosités en SSU respectivement à 100°F et 210 °F.

d) Corrélations d'El-Hadi-Chitour (1993) ¹⁴

De la même façon ces auteurs proposent deux corrélations selon l'intervalle de température :

Fractions pétrolières légères ($T_{eb} < 200^\circ\text{C}$)

$$X_P = -1851.93 + 27.21487 Tnf + 1265.791 RI \quad (1.27)$$

$$X_N = 1887.669 - 15.51166 Tnf - 1458.581 RI \quad (1.28)$$

$$X_A = -13.8938 - 11.23265 Tnf + 275.006 RI \quad (1.29)$$

Fractions pétrolières lourdes ($T_{eb} > 200^\circ\text{C}$)

$$X_P = -1644.78 - 30.44434 SpGr - 4.112763 MnF + 25.3538 Tnf + 1226.675 RI \quad (1.30)$$

$$X_N = 2731.640 - 221.6668 SpGr + 9.585018 MnF - 33.8914 Tnf - 1959.842 RI \quad (1.31)$$

$$X_A = -1063.99 + 247.8869 SpGr - 5.467181 MnF + 8.68007 Tnf + 806.8379 RI \quad (1.32)$$

Avec :

$$MnF = \frac{(10 M)^{1/3}}{n_{20} - 1} \quad (1.33)$$

$$Tnf = \frac{(10 T_{eb})^{1/3}}{n_{20} - 1} \quad (1.34)$$

- MnF et Tnf : sont respectivement la masse molaire et la température d'ébullition en fonction de l'indice de réfraction n_{20} .

$$CH = \left[\frac{100}{2.55312 Kuop - 0.00222 Teb - 14.77326} \right] - 1 \quad (1.35)$$

- Teb : Température d'ébullition en °R.

¹⁴**EL Hadi.D** : " Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières". Thèse de Magister sous la direction de C.E.CHITOUR, Dpt de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.

Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques despétroles bruts

1. Introduction

La connaissance des propriétés physique du pétrole peut se faire par trois méthodes :

Expérimentalement : les essais normalisés (ASTM,AFNOR,...)permettent de déterminer les propriétés physique mais ils nécessitent des équipements chers et un temps considérablement important ce qui pose toujours des contraintes majeures pour l'ingénieur raffineur.

Fondement thermodynamique : certaines propriétés peuvent être déterminées à partir des équations théoriques de la thermodynamique mais ce n'est pas le cas pour la plupart des propriétés.

Méthodes prédictives : ces méthodes permettent d'avoir une estimation des propriétés quand le fondement thermodynamique n'existe pas et quand l'expérience n'est pas accessible.

Parmi ces méthodes on trouve les corrélations empiriques basées sur des données expérimentales, les méthodes de contribution de groupes avec ou sans interaction, les équations d'état, les lois des états correspondants et les réseaux de neurones artificiels.

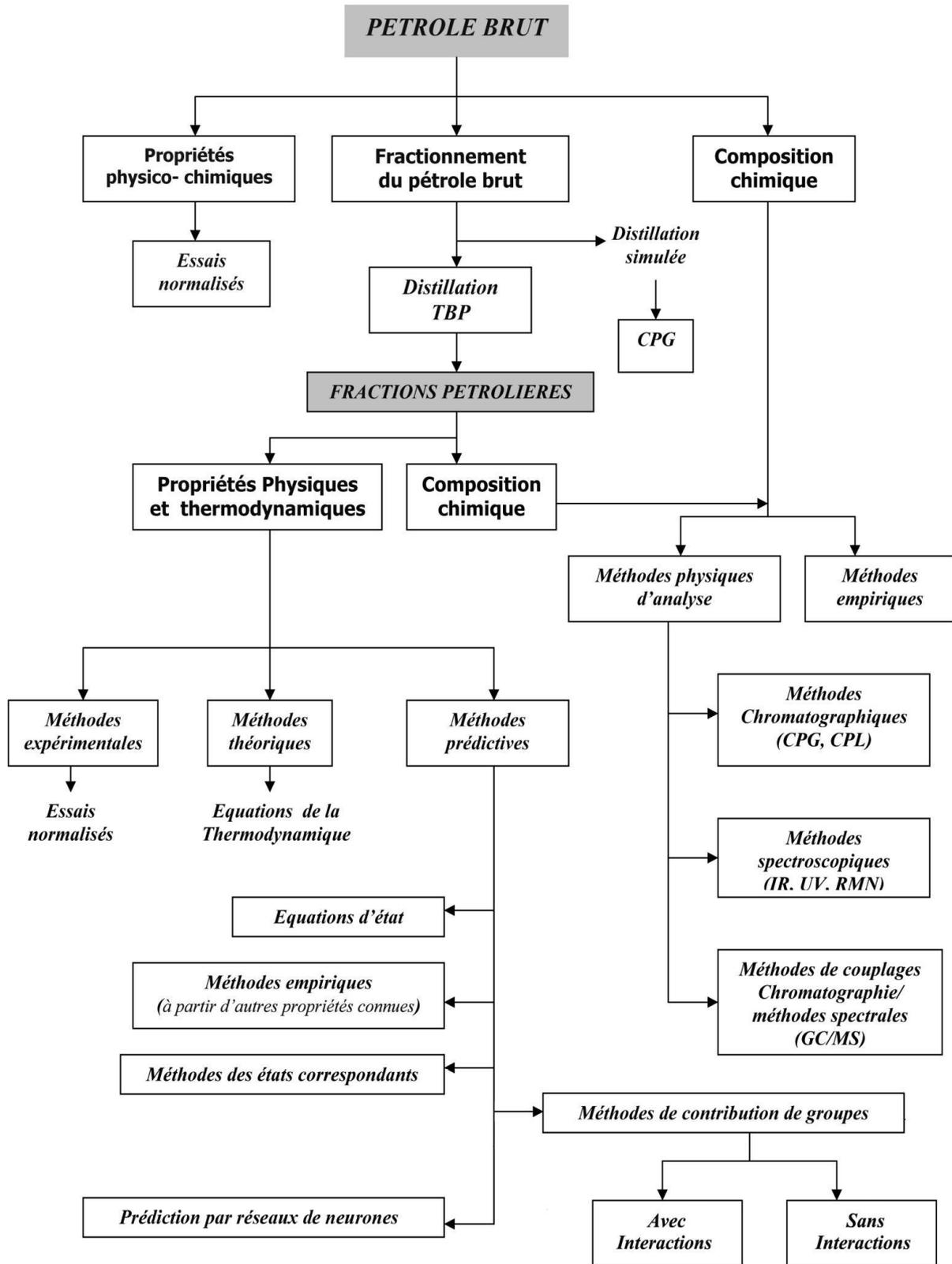


Figure 1. 7 : Méthodes d’analyse d’un pétrole brut¹⁵

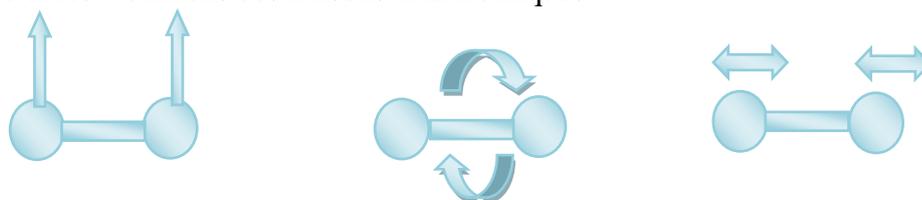
¹⁵Skander.N : Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations. Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 2004.

2. Méthodes de contribution de groupes

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.

2.1. Fondement thermodynamique¹⁶

Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition. La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques et physiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie. Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques .



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (1.36)$$

Où n_i représente le nombre de molécules occupant le niveau ε_i .

En utilisant la relation de proportionnalité entre n_i et la constante de Boltzmann et en posant :

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (1.37)$$

¹⁶Vidal.J : « Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, 1997.

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

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (1.38)$$

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

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} \quad (1.39)$$

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

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

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

2.2. Principe de base ¹⁷

Les méthodes de contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents, sont des méthodes basées, pour calculer les propriétés, sur l'addition de groupes constituant la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés. En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composé qui est égale à la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés, physiques, thermodynamiques, transports, optiques, électriques, et toxiques sont affectées plus ou moins par leurs constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est à dire, des propriétés presque additives toutes en dépendant du choix des constituants.

En effet, le choix de constituants (groupes, atomes, liaison,...etc.) a une grande influence sur la technique d'estimation. Donc une telle méthode de contribution des

¹⁷**Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.

Partie 1 : Partie théorique

atomes/liaisons/groupes est dite satisfaisante si la plupart des valeurs numériques des données expérimentales peuvent être reconstituées par la sommation des valeurs de contributions de cette méthode. De cela les méthodes basées sur l'addition de contributions des liaisons sont dites satisfaisantes si la majorité des valeurs numériques de propriétés peut être obtenue par la sommation de contributions des liaisons individuelles.

En principe, toutes les liaisons ont les mêmes contributions, mais il y a des méthodes qui classent les liaisons selon les différents types de contribution. Comme exemple on peut citer la contribution d'une liaison singulière, d'une double liaison, d'une triple liaison et d'une liaison aromatique. Beaucoup plus, les liaisons peuvent être spécifiées selon le type des atomes de carbones (carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La distinction entre les différents types des liaisons, peut être déterminée à travers quelques variables de la structure moléculaire. Les variables sont déterminées elles même par la structure moléculaire. A titre d'exemple on considère l'indice de connectivité qui représente le schéma d'addition des liaisons.

Cet indice est défini, en premier lieu, par la classification de toutes les liaisons (C-C) dans les hydrocarbures suivant le type (m, n) ensuite de donner des poids pour chaque contribution de liaison. Il en résulte dix possibilités de types des liaisons qui sont : (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4), (4, 4). La molécule est représentée donc par un nombre unique à savoir l'indice de connectivité. Les deux éléments, à savoir l'indice de connectivité et la somme de contributions des liaisons, ont été utilisés dans la corrélation des propriétés physiques.

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

2.3. Hiérarchie des groupes ¹⁷

Benson et Buss ont montré, en 1958, qu'il était possible d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

a) Groupe d'ordre 0 : Contribution atomique

Partie 1 : Partie théorique

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié. Tout élément appartenant au tableau de Mendeleïev peut donc être un groupe d'ordre 0.

La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme étant une somme de contributions atomiques.

b) Groupe d'ordre 1 : Contribution des liaisons entre atomes

La molécule est, dans ce cas, découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quel que soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans une molécule, le groupe $-CH_3$ est lié au groupe $-CH_2-$, sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe $-OH$. Les interactions à longue distance n'influent donc aucunement dans ce cas.

Alliant une relative simplicité à une précision satisfaisante (de l'ordre de 40 à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le calcul des enthalpies de formation [précision acceptable pour un certain nombre de composés dont l'enthalpie de formation est grande en valeur absolue]), les méthodes utilisant les contributions de groupes de premier ordre sont assez souvent employées. Cependant, il est indispensable de souligner que certaines de ces méthodes ne sont pas fiables. En effet, l'estimation des températures normales d'ébullition (grandeurs indispensables dans les procédés de séparation) a souvent été remise en cause (Horvath). De plus, l'évaluation de la température critique des composés par ces méthodes requiert la détermination expérimentale des températures normales d'ébullition. Or, celles-ci ne sont pas toujours disponibles dans la littérature.

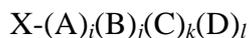
Par ailleurs, la représentation des structures moléculaires par des groupes d'ordre 1 est, dans certains cas, tellement simplifiée (de par la définition même des groupes) que les isomères ne peuvent être distingués.

Afin de pallier aux différents inconvénients présentés par ces techniques, Fedors a proposé une méthode d'estimation de la température critique exclusivement basée sur la structure moléculaire des composés. Malgré sa précision peu satisfaisante, cette technique a souvent été recommandée en raison de son caractère purement prédictif (Daubert et Danner). Quant à Jalowka et Daubert ainsi que Daubert et Bartakovits, ils ont employé une méthode de contribution de groupes d'un ordre supérieur, s'inspirant de la technique mise en œuvre par Benson et al qui a introduit la notion de groupements fonctionnels.

c) Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels

Partie 1 : Partie théorique

Un groupe est constitué d'un atome central de valence strictement supérieure à 1, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante :



Où X représente l'atome central auquel sont liés i atome(s) A, j atome(s) B, k atome(s) C et l atome(s) D. On peut prendre pour exemple l'atome de carbone, C. Si ce dernier est un atome central, il peut former plusieurs groupes, tels que $C-(C)(H)_3$, $C-(CB)(H)_3$, $C-(CO)(H)_3$, $C-(N)(H)_3$.

Dans les méthodes de contribution de groupes de deuxième ordre, l'environnement complet de chaque atome central est pris en compte, contrairement aux techniques utilisant des groupes de premier ordre.

Ce type de contribution permet d'obtenir des résultats d'une précision tout à fait satisfaisante pour les calculs de grandeurs thermochimiques (de l'ordre de 4 kJ.mol^{-1}).

Afin d'illustrer les différents découpages évoqués plus haut, prenons l'exemple d'une molécule "simple", la molécule de butane :



butane

Le tableau ci-dessous décrit le découpage à effectuer dans le cas de l'emploi d'une méthode de contribution de groupes d'ordre 0, 1 ou 2.

Méthode	Groupe	Nombre de groupe
Méthode d'ordre 0	C	4
	H	10
Méthode d'ordre 1	-CH ₃	2
	-CH ₂ -	2
Méthode d'ordre 2	C-(C)(H) ₃	2
	C-(C) ₂ (H) ₂	2

3. Les réseaux de neurones artificiels

3.1. Introduction

Les réseaux de neurones formels sont à l'origine une tentative de modélisation mathématique du cerveau humain. L'idée principale des réseaux de neurones "modernes" est la suivante : On se donne une unité simple, un neurone, qui est capable de réaliser quelques calculs élémentaires. On relie ensuite entre elles un nombre important de ces unités et on essaye de déterminer la puissance de calcul du réseau ainsi obtenu. Il est important de noter

que ces neurones manipulent des données numériques et non pas symboliques. Deux visions s'affrontent donc, d'un côté les tenants de la modélisation biologique qui veulent respecter un certain nombre de contraintes liées à la nature du cerveau, de l'autre les tenants de la puissance de calcul qui s'intéressent au modèle en lui-même, sans aucun lien avec la réalité biologique.¹⁸

3.2. Principe de base

Le principe de base des réseaux de neurones consiste à injecter une ou plusieurs variables qui composent le vecteur (ou matrice) d'entrée dans le but d'obtenir la modélisation d'une grandeur donnée. Ce principe dit de « boîte noire » consiste à introduire des entrées et récolter des sorties, sans tenir compte des étapes intermédiaires. Il permet au réseau, à partir d'une base de données dite « d'apprentissage » et d'un groupe de valeurs ciblées, toutes les deux introduites par l'utilisateur, d'établir une relation entre ces entrées et la grandeur à modéliser. La notion d'apprentissage sera étudiée plus en détail plus loin dans ce document. A partir de là, un réseau qui a effectué un apprentissage de bonne facture sera en mesure de généraliser cette relation à des entrées jusque-là jamais rencontrées. Cette propriété en fait un approximateur universel particulièrement intéressant, de par son caractère parcimonieux.¹⁹

3.3. Parcimonie

Le nombre de données nécessaires pour ajuster un modèle mathématique dépend directement du nombre de ses paramètres ajustables, ce nombre croît exponentiellement avec le nombre de variables lors de l'utilisation d'approximateurs linéaires par rapport à leurs paramètres, alors qu'il croît linéairement pour les approximateurs non linéaires par rapport à leurs paramètres, ce qui est le cas des RNA. Cette propriété qui est nommée la parcimonie caractérise les réseaux de neurones et fait qu'au cours de l'apprentissage, le nombre d'exemples nécessaires à l'ajustement des paramètres du réseau, dans le but de calquer la relation qui existe entre les entrées et sorties soit moindre. Les réseaux de neurones artificiels présentent donc un avantage indéniable par rapport aux techniques usuelles d'approximation. En effet, dans le cadre d'une modélisation non linéaire, les RNA parviennent à réaliser des modèles de précision très appréciables avec moins de données expérimentales. Ces données étant généralement synonymes de tests, expériences ou processus industriels dont la collecte

¹⁸**Parocchia.D** : « Histoire et philosophie du concept de réseaux de neurones », colloque : « Le neuromimetisme », Ed .Hermes. Juin (1994).

¹⁹**Fekrache.S** :Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels, thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique l'Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2006.

peut être longue et coûteuse, l'intérêt de cet aspect parcimonieux apparaît alors clairement au travers de cette économie temporelle et financière.²⁰

3.4. Analogie biologique

Il est clair que l'idée même des réseaux neuronaux artificiels est inspirée du traitement d'informations qui a lieu au niveau des neurones biologiques. Dans le cerveau humain, l'apprentissage s'effectue au travers d'un réseau de neurones où chaque neurone biologique est une cellule comportant des ramifications appelées dendrites qui permettent aux informations de véhiculer de l'extérieur vers le corps du neurone (soma). Cette information est alors traitée par le neurone et transférée au travers de l'axone au neurone suivant. La jonction entre deux neurones est appelée synapse.

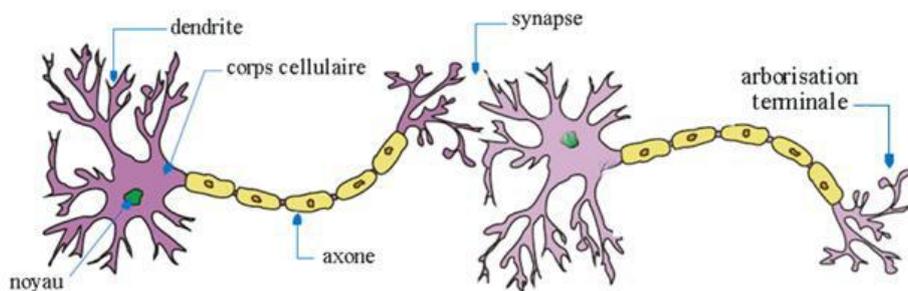


Figure 1. 8 : Jonction entre deux neurones biologiques

Une résistance synaptique variable affecte le flux d'informations entre deux neurones biologiques. Les dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur. Si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action, qui correspond à une oscillation électrique très brève. L'analogie avec le neurone artificiel est donc la suivante : il reçoit des données en entrée analogues aux impulsions électrochimiques reçues par les dendrites d'un neurone biologique. Ces entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée.²¹

²⁰TOUZET.C :« Les réseaux de neurones artificiels introduction au connexionnisme », 1992.

²¹SI-MOUSSA.C :« Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels ». Thèse de doctorat en génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2010.

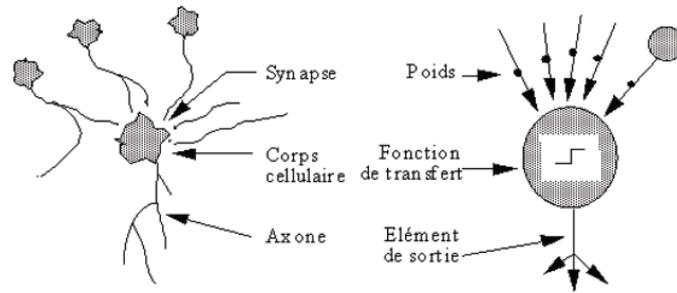


Figure 1. 9 : Analogie entre neurone artificiel et biologique

3.5. Composants d'un RNA

Un réseau de neurones artificiels typique se compose de manière générale d'une couche d'entrée, où sont injectées les valeurs d'entrée du réseau, d'une couche de sortie, qui donne les valeurs finales, ainsi qu'une ou plusieurs couches intermédiaires dites «couches cachées».

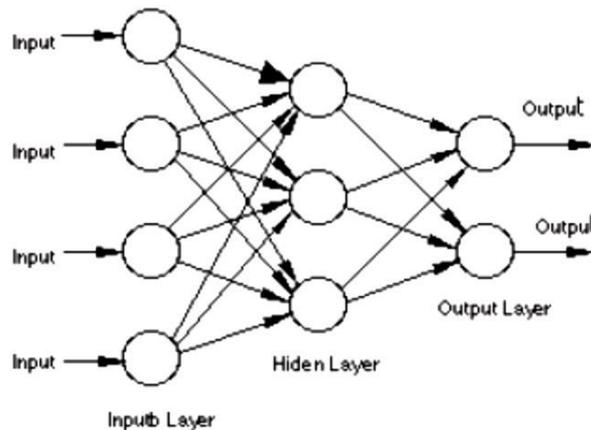


Figure 1. 10 : Structure d'un RNA

Au niveau de chaque connexion inter-neuronale, on retrouve divers éléments constitutifs du réseau, tels que les poids synaptiques, les biais et les fonctions d'activation.²²

a) Les poids synaptiques

La notion de poids synaptiques implique le fait d'accroître la contribution de certains aspects d'un phénomène (ou d'une base de données) afin d'obtenir un résultat donné. Ceci peut être effectué en leur accordant « plus de poids » durant l'analyse, et ce au moyen de coefficients.

b) Les fonctions d'activation

La fonction d'activation (appelée également « fonction de seuillage », ou encore « fonction de transfert » d'un neurone artificiel définit le rendement de ce neurone donné à partir d'une entrée ou un ensemble d'entrées.

²²PARIZEAU.M :« Réseaux de neurones », Université Laval, 2004

3.6. Les modèles des réseaux de neurones artificiels

On distingue deux modèles des RNA :

- Les réseaux non bouclés : un réseau de neurones non bouclés réalise une ou plusieurs fonctions de ses entrées par composition des fonctions réalisées par chacun des neurones.
- Les réseaux bouclés ou récurrents : un réseau de neurone bouclé à temps discret réalise une ou plusieurs équations aux différences non linéaires, par composition des fonctions réalisées par chacun des neurones et des retards associés à chacune des connexions.²³

3.7. L'apprentissage

On appelle "apprentissage" des réseaux de neurones la procédure qui consiste à estimer les paramètres des neurones du réseau, afin que celui-ci remplisse au mieux la tâche qui lui est affectée. On distingue deux types d'apprentissage : supervisé et non supervisé. Un apprentissage est dit supervisé lorsque l'on force le réseau à converger vers un état final précis, en même temps qu'on lui présente un motif. On peut donc affecter à un tel réseau la tâche qui consiste à réaliser une fonction algébrique non linéaire ; celle-ci peut être :

- Connue analytiquement : le réseau réalise alors une tâche d'approximation de fonction.
- Inconnue analytiquement, mais pour laquelle on dispose de valeurs, en nombre fini, qui sont entachées de bruit si ces valeurs résultent de mesures effectuées sur un processus physique, chimique, économique, biologique, etc. : le réseau réalise alors une tâche de modélisation statique. C'est essentiellement pour ce dernier type d'applications que sont mis en œuvre les réseaux de neurones à apprentissage supervisé. À l'inverse, lors d'un apprentissage non supervisé, le réseau est laissé libre de converger vers n'importe quel état final même en lui présentant un motif.²³

4. Les équations d'état¹⁷

Les équations d'état jouent un rôle central dans le dimensionnement et l'optimisation des procédés chimiques et pétrochimiques. Chaque année, plusieurs centaines de publications scientifiques traitent spécifiquement des équations d'état ou utilisent l'une ou l'autre des nombreuses équations existantes. Une équation d'état exprime la condition d'équilibre d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, la composition, et le volume du système considéré.

La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la

²³ **G.Dreyfus** « Réseaux de neurones, Méthodologie et application » ,Ed. Eyrolles 2002.

Partie 1 : Partie théorique

phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct.

La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du Viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du Viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs. Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.

Les équations d'état issues de la théorie de Van der Waals, dites aussi équations d'état cubiques. Sans viser l'exhaustivité, étant entendue qu'il existe plusieurs centaines d'équations d'état dérivant quasiment toutes de celle de Van der Waals.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$PV=RT \quad (1.40)$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits et V représente le volume molaire du gaz. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée « *De la continuité des états liquides et gazeux* ». Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (1.41)$$

Partie 1 : Partie théorique

Pour un corps pur donné, les deux paramètres a_i et b_i de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (1.42)$$

Avec :

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8} \quad (1.43)$$

L'équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur i : la température critique ($T_{c,i}$) et la pression critique ($P_{c,i}$). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre b (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre a . Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression données, elle est du troisième degré en volume.

Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyées sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation «équations d'état cubiques». La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre a par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction

Partie 1 : Partie théorique

effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ($T_{c,i}$) et la pression critique ($P_{c,i}$) du corps pur i . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (1.44)$$

Avec :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad (1.45) \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (1.46)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 ; \quad \Omega_b \approx 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (1.47)$$

L'équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multi-constituants ne sont pas toujours satisfaisants.

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction $a(T)$. Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction $a(T)$ tout en conservant le covolume.

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (1.48)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \quad (\text{inchangé}) \quad \text{et} \quad m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 \quad (1.49)$$

Le paramètre m , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique (ω_i) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre (ω_i et $P_{c,i}$) aux deux premiers ($T_{c,i}$) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de

Partie 1 : Partie théorique

Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ($T_{c,i}$; $P_{c,i}$ et ω_i) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé). Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK) est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction $a(T)$ est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v + b_i)} \quad (1.50)$$

Avec :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (1.51)$$

$$\Omega_a = 0,457235529 ; \quad \Omega_b = 0,0777960739$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (1.52)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une

Partie 1 : Partie théorique

extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression concernant le calcul du paramètre m en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre m en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression devient donc :

$$\text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (1.53)$$

$$\text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \quad (1.54)$$

L'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multiconstituants complexes. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PRO/II, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de PR78. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur (T_c et P_c) et de son facteur acentrique (ω).

Après les travaux de Soave et de Peng et Robinson, le développement des équations d'état cubiques a suivi trois grandes voies.

La première consiste à modifier à nouveau la fonction $a(T)$ du terme d'attraction des équations SRK et PR78, notamment pour une meilleure représentation des composés polaires.

La deuxième grande voie consiste à modifier le dénominateur du terme d'attraction de l'équation d'état. Il s'agit en fait d'ajouter aux termes a_i et b_i de l'équation d'état un troisième terme c_i et donc de complexifier le terme d'attraction. Durant les 25 dernières années, de nombreuses équations de ce type ont été proposées. On peut citer, à titre d'exemple, l'équation de Patel et Teja, généralisée par Valderrama (2003) et connue sous le nom d'équation PTV dans laquelle c_i est une fonction du facteur de compressibilité critique du corps pur considéré.

La troisième voie, part du constat que les volumes molaires calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales et que, pour un composé donné et une équation d'état,

Partie 1 : Partie théorique

l'erreur commise est plus ou moins constante en fonction de la température. D'où l'idée de mettre au point une équation cubique corrigée.

Péneloux et al. (1982) développèrent l'idée de corriger les équations d'état cubiques en leur faisant subir une translation parallèle à l'axe des volumes, permettant ainsi une amélioration de la prédiction des volumes sans modifier les conditions d'équilibre liquide – vapeur (ELV). La méthode consiste à utiliser un volume translaté également appelé pseudo volume où c'est un facteur de correction volumique dépendant du constituant étudié.

Cette méthode de translation de volume est donc recommandée dans le calcul des propriétés volumiques des mélanges d'hydrocarbures. D'autres travaux ont été réalisés sur le concept des équations translées pour la modélisation de phases solides ou de mélanges dont l'un des constituants est supercritique.

Dans le cas des équations d'état cubiques, les règles de mélanges usuelles sont les suivantes lorsque la composition est définie en fractions molaires x_i :

En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre b et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction a comme suit :

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad (1.55)$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (1.56)$$

Avec :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2} \quad (1.57)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (1.58)$$

Les termes k_{ij} sont des termes correctifs appelés coefficients d'interaction, caractéristiques du binaire ij considéré. L'introduction de ce terme est nécessaire lorsque les constituants i et j sont formés par des molécules très dissemblables, soit par leur volume molaire, soit par leur nature chimique.

5. Loi des états correspondants¹⁷

La loi des états correspondants constitue un élément de simplification dans la prévision des propriétés thermodynamiques des fluides réels. Cette loi affirme que les propriétés dépendantes des forces intermoléculaires sont reliées aux paramètres critiques de la

Partie 1 : Partie théorique

même manière pour tous les composés ; autrement dit, la fonction reliant les propriétés réduites est indépendante de la nature de la substance, soit :

$$f(T_r, P_r, V_r)=0$$

Les termes T_r , P_r et V_r représentent respectivement la température, pression et volume réduits. Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs.

La première application de la loi des états correspondants consiste dans la corrélation des données P-V-T, en exprimant le facteur de compressibilité Z comme fonction des paramètres réduits P_r et T_r . Cette corrélation a été traduite sous forme de diagrammes généralisés.

Cependant, il a été démontré que cette loi à deux paramètres ne s'applique que pour les molécules non polaires ; c'est le cas par exemple des molécules sphériques telles que le méthane, l'azote, l'argon, etc. C'est ainsi, qu'il a été proposé d'introduire un troisième paramètre pour représenter l'ensemble des fluides, en plus de la pression et de la température réduite. Parmi les corrélations à 3 paramètres, les plus connues sont celles utilisant, soit le facteur de compressibilité critique, soit le facteur acentrique comme troisième paramètre.

a) Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = P_c V_c / (R T_c) \quad (1.59)$$

Le choix de ce facteur comme troisième paramètre pour développer des corrélations des états correspondants, repose sur l'examen des divergences entre le comportement des fluides réels et la loi des états correspondants à deux paramètres. En effet, cette dernière prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit $Z_c = Z(1,1) = 0.27$. Or, il n'en est rien, puisque celui-ci varie de 0.232 pour l'eau à 0.3 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.27.

L'application de cette loi à 3 paramètres aux données P-V-T des fluides réels implique l'existence d'une fonction unique $Z=f(T_r, P_r, Z_c)$ pour représenter chaque classe de composés ayant même facteur de compressibilité critique. Lydersen Greenkom et Hougen (1955) ont

Partie 1 : Partie théorique

développé des tables donnant les valeurs de Z en fonction de Pr et Tr pour différentes valeurs de Z_c .

b) Corrélations fondées sur le facteur acentrique

Le second paramètre utilisé dans la nouvelle formulation de la loi des états correspondants est le facteur acentrique ω , défini par Pitzer (1955) pour exprimer la non sphéricité des molécules :

$$\omega = -\log Pr^S - 1 \quad \text{à } Tr = 0,7(1.60)$$

avec :

Pr^S est la pression de saturation réduite et Tr la température réduite

Appliquée au facteur de compressibilité Z , la loi des états correspondants exprime Z comme une fonction linéaire du facteur acentrique :

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}(1.61)$$

$Z^{(0)}$ est un terme relatif au fluide simple obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres et $Z^{(1)}$ un terme correctif tenant compte des déviations par rapport à cette dernière loi, dues à la forme et à la dimension des molécules.

Les applications fructueuses de cette loi aux propriétés P-V-T des fluides réels a encouragé le développement de corrélations similaires pour d'autres propriétés qui dépendent des forces intermoléculaires. Ainsi, Curl et Pitzer (1958) ont développé des corrélations sous la forme :

$$L = L^{(0)} + \omega L^{(1)}(1.62)$$

L est une propriété thermodynamique donnée, tels que l'enthalpie résiduelle et l'entropie résiduelle ou encore le coefficient de fugacité.

$L^{(0)}$ sur la base de cette corrélation, Lee et Kesler (1975) ont traduit les valeurs des termes et $L^{(1)}$ sous forme tabulée et sous forme graphique pour différentes valeurs de la température et pression réduites. Ces tables et diagrammes de maniement aisé, concernent différentes propriétés.

Partie 1 : Partie théorique

Ces auteurs ont proposé une nouvelle formulation de l'équation de Pitzer qui consiste à calculer la valeur L d'une propriété thermodynamique exprimée en fonction des coordonnées réduites, pour un fluide dont le facteur acentrique est ω , à partir des valeurs respectives $L^{(0)}$ et $L^{(1)}$ de cette propriété pour un fluide simple tel que $\omega = 0$ et pour un fluide de référence (n-octane) tel que $\omega = \omega(r)$ en posant:

$$L = L^{(0)} + \frac{\omega}{\omega(r)} (L^{(r)} - L^{(0)}) \quad (1.63)$$

Dans le cas du facteur de compressibilité Z , l'équation précédente prend la forme suivante :

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega(r)} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (1.64)$$

Les termes $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ s'expriment en fonction des coordonnées réduites en choisissant une équation d'état.

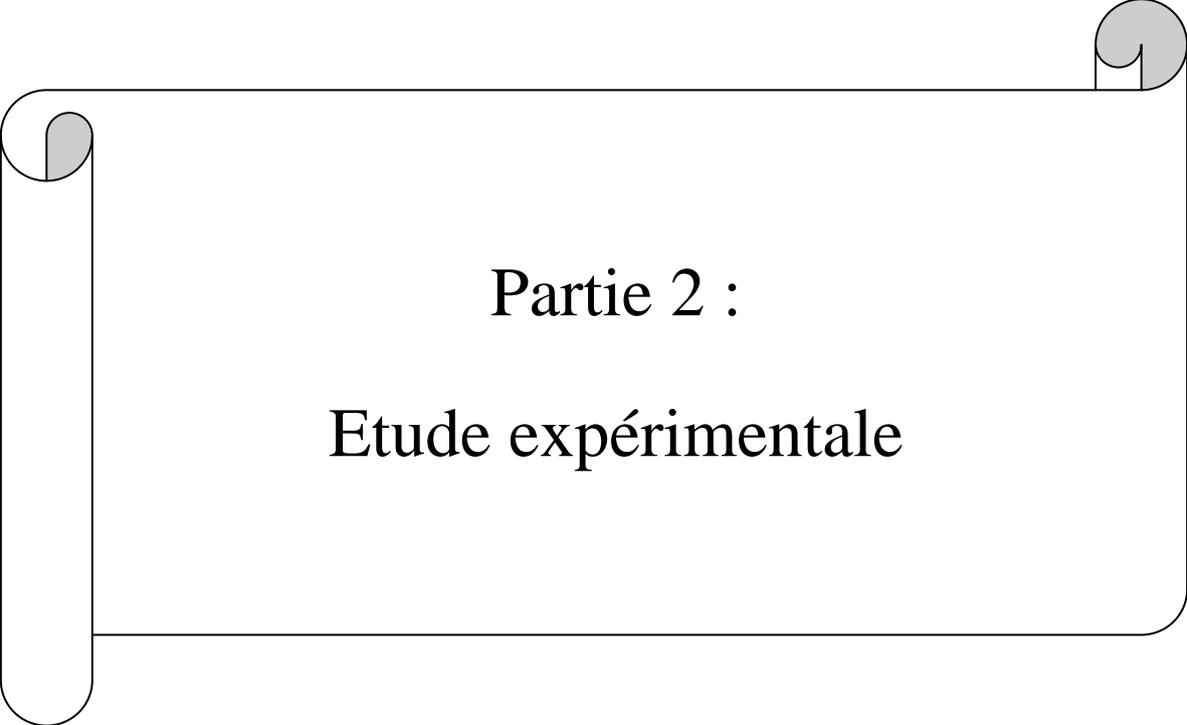
Concernant l'application des corrélations des états correspondants aux mélanges, il est recommandé de substituer aux propriétés critiques des corps purs, les paramètres dits pseudo-critiques. Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant la règle de pondération de Kay (1936) comme suit :

$$T_{C,m} = \sum x_I T_{C,I} \quad (1.65)$$

$$P_{C,m} = \sum x_I P_{C,I} \quad (1.66)$$

Où x_I est la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Pour le facteur acentrique, une règle de mélange linéaire est également recommandée.



Partie 2 :
Etude expérimentale

1. Introduction

Une étude expérimentale sur un pétrole brut algérien a été effectuée au sein de la division technologies et développement de SONATRACH (DTD-SH) plus précisément dans le département gisement. Cette division représente l'outil scientifique et technique de la compagnie SONTRACH.

La DTD-SH comporte des laboratoires consacrés aux analyses et essais de la caractérisation des pétroles bruts et des produits pétroliers c'est-à-dire de déterminer expérimentalement leurs principales propriétés physico-chimiques. Les essais réalisés dans ces laboratoires font tous objet des normes internationales telles que les normes ASTM, AFNOR ...

Cette étude expérimentale à laquelle nous avons participé, nous a permis de collecter des résultats d'une analyse complète d'un pétrole brut algérien provient de Hassi Messaoud. Ces résultats vont servir comme référence pour vérifier et sélectionner les meilleures corrélations qui donnent de faibles déviations et qui seront implémentés par la suite dans le logiciel de calcul des propriétés physiques du pétrole brut et des fractions pétrolières sans avoir recours à l'expérience en mettant en œuvre, soit le raisonnement thermodynamique, si la propriété y a recours, soit les corrélations de différents types.

2. Caractéristiques du pétrole brut

Dans le tableau ci-dessous ; nous présentons les principales caractéristiques du pétrole brut étudié qui est un pétrole algérien de Hassi Messaoud :

Tableau 2. 1: Caractéristiques du pétrole brut

Caractéristiques	Résultats
Densité à 20°C	0,7956
Densité à 15°C	0,7992
°API	45,4
Specific gravity	0,8
Viscosité cinématiques en cSt à :	
➤ 20 °C	3,179
➤ 37,8 °C	2,355
Tension de vapeur Reid (Kg/cm²)	0,639
Teneur en eau par extraction (%Vol)	Nulle
Teneur en eau et sédiments, BSW (%Vol)	0,1
Point d'éclair, vase fermé (°C)	<5

Point de congélation (°C)	-36
Point d'écoulement (°C)	-33
Indice d'acidité (mg KOH/g)	1,133
Soufre (ppm)	703
Teneur en Mercure (ppb)	3,8
Teneur en Vanadium (ppm)	0,9
Teneur en Calcium (ppm)	0,2
Teneur en Nickel (ppm)	0,6
Facteur de caractérisation Kuop	12,35
Poids moléculaire (g/mole)	210
Pouvoir calorifique supérieur (Kcal/Kg)	11125

D'après les valeurs de la densité, le pétrole brut étudié est donc un brut léger. Il ne nécessite pas beaucoup de procédés de traitement vu les teneurs faibles en soufre et métaux voire nulle en eau et sédiments.

Sur la base de facteur de caractérisation Kuop ; ce pétrole se classe dans la catégorie des hydrocarbures mixtes à tendance paraffiniques.

D'après les valeurs du Pouvoir calorifique supérieur, la viscosité cinématique à 37.8 °C et le poids moléculaire, on peut dire que les caractéristiques de ce pétrole se rapprochent des caractéristiques d'un gas-oil.

La valeur de la tension de vapeur Reid de ce pétrole est anormalement élevée, car elle est d'un ordre de grandeur d'une essence légère. Dans le doute de la possibilité d'une erreur de manipulation ; cette valeur a été vérifiée par calcul avec la règle d'additivité en utilisant les données de la composition du brut par chromatographie gazeuse présentées dans le tableau (2.3) et les données de corps purs présentées dans l'annexe (1).

La valeur trouvée est égale à 0.252 Kg/cm² ce qui peut confirmer l'hypothèse d'une manipulation erronée

3. Distillation ASTM du pétrole brut

Une distillation ASTM a été effectuée pour le pétrole brut suivant la norme ASTM D-86, les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2. 2 : Résultats de la distillation ASTM du pétrole brut

Caractéristiques	Résultats
Point initial (°C)	32
5% vol	61
10% vol	87
20% vol	124
30% vol	158
40% vol	200
50% vol	247
60% vol	299

70% vol	347
80% vol	370
90% vol	-
95% vol	-
Point Final (°C)	383
Distillat (%vol)	94.5

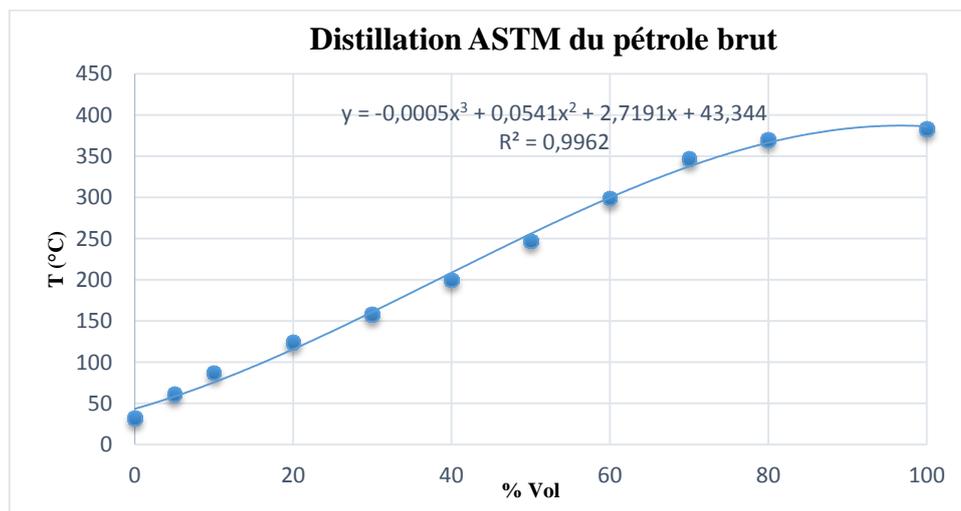


Figure 2. 1 : Courbe de la distillation ASTM du pétrole brut

Les résultats de la distillation ASTM du brut confirment que le pétrole étudié est un pétrole léger et qu'il contient une quantité importante d'essences (au moins 40%).

4. Composition du pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse

Il nous a paru intéressant de connaître aussi la composition qualitative et quantitative du pétrole. Le tableau suivant présente la composition massique du pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse. Nous n'avons pu avoir les conditions opératoires (température de colonne, de l'injecteur, type de colonne, débit...). La seule certitude est que la température était programmée de 25 à 200°C

Tableau 2. 3 : Composition du pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse

Constituants	% Poids
C ₂	0,01
C ₃	0,48
I.C ₄	0,42
n.C ₄	2,11
I.C ₅	1,93
n.C ₅	2,99
C ₆	5,56

Partie 2 : Etude expérimentale

C ₇	8,21
C ₈	5,33
C ₉	6,31
C ₁₀	5,96
C ₁₁	5,14
C ₁₂	4,42
C ₁₃	4,14
C ₁₄	3,57
C ₁₅	3,49
C ₁₆	2,96
C ₁₇	2,72
C ₁₈	5,68
C ₁₉	2,33
C ₂₀	29,3
Total	100

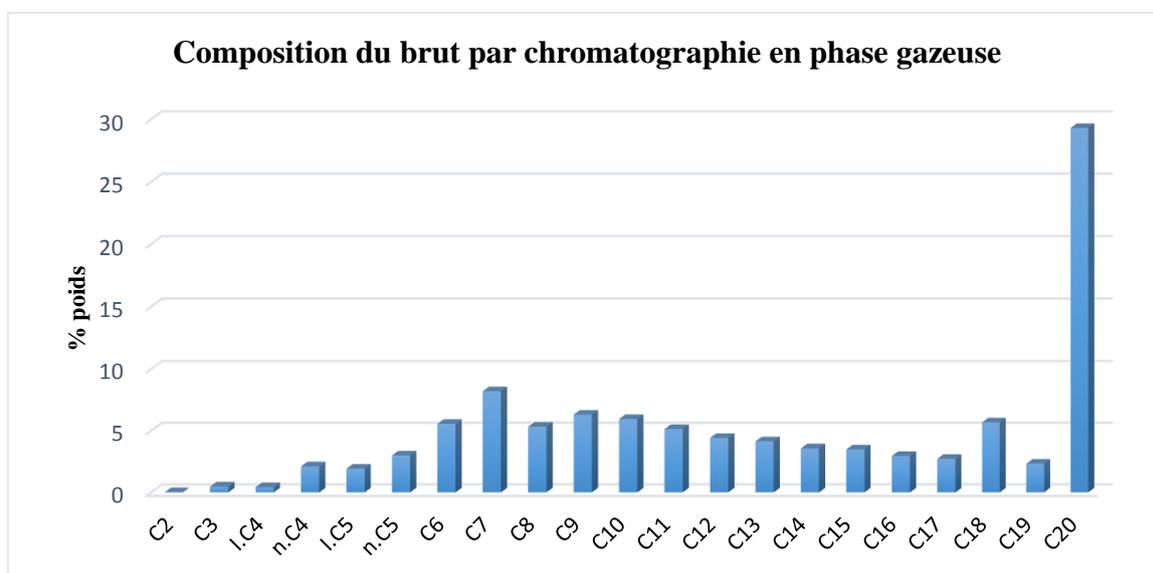


Figure 2. 2 : Composition du brut par chromatographie en phase gazeuse

Jusqu'au C₁₄ la composition est de 53.56 % en masse. C'est dire que le pétrole présente une partie essence importantes.

L'histogramme de la composition par chromatographie en phase gazeuse présente un pic important en C₂₀⁺ ce qui explique la prédominance de gas-oil et de fuel, la partie résidu étant réduite.

5. Résultats de la distillation TBP du pétrole brut

La deuxième étape a consisté en l'analyse du pétrole brut par distillation TBP .Nous présentons dans le tableau ci-dessous les résultats de cette analyse ainsi que les résultats des analyses des fractions étroites issues de cette distillation. Le Δt initial était de 14°C ensuite de 5°C

Tableau 2. 4 : Résultats de la distillation TBP du pétrole brut

N °Fractions	Température °C à 760 mm Hg	% poids	% poids cumulés	Densité à 15 °C,	% Volume	% Volumés cumulés	Indice de réfraction à 20°c	Kuop	Point de congélation (°C)	Teneur en soufre (ppm)
Légers	<18	3,15	3,15	-	4,79	4,79	-	-	-	-
1	18-32	0,89	4,04	0,6244	1,14	5,93	1,3592	13,21	-	1,7
2	32-46	0,83	4,87	0,6333	1,05	6,98	1,3631	13,4	-	3,8
3	46-60	0,65	5,52	0,6651	0,78	7,76	1,3785	12,58	-	2,2
4	60-65	0,52	6,04	0,6757	0,62	8,38	1,387	12,5	-	2,5
5	65-70	0,41	6,45	0,6803	0,48	8,86	1,3885	12,48	-	2,9
6	70-75	0,78	7,23	0,684	0,91	9,77	1,389	12,47	-	5,6
7	75-80	1,61	8,84	0,6917	1,86	11,63	1,393	12,39	-	3,85
8	80-85	1,52	10,36	0,699	1,74	13,37	1,3952	12,32	-	3,1
9	85-90	1,02	11,38	0,7046	1,16	14,53	1,3989	12,28	-	6,3
10	90-95	1,52	12,9	0,7094	1,71	16,24	1,4011	12,25	-	3,4
11	95-100	1,88	14,78	0,7148	2,1	18,34	1,4031	12,21	-	5,7
12	100-105	2,01	16,79	0,7183	2,24	20,58	1,4046	12,08	-	3,2
13	105-110	0,53	17,32	0,7294	0,58	21,16	1,4117	12,03	-	5,7
14	110-120	1,24	18,56	0,7369	1,34	22,5	1,4145	12,05	-	4,1
15	120-130	3,44	22	0,7421	3,7	26,2	1,4165	12,03	-	4,8
16	130-135	2,08	24,08	0,7445	2,23	28,43	1,418	11,97	-	5,7
17	135-150	3,37	27,45	0,758	3,55	31,98	1,4261	11,93	-	9,5
18	150-160	2,04	29,49	0,7676	2,12	34,1	1,4315	11,93	-	10,1
19	160-175	3,78	33,27	0,7752	3,9	38	1,4365	11,92	-68	11,7

Partie 2 : Etude expérimentale

20	175-180	1,98	35,25	0,7815	2,02	40,02	1,4398	11,92	-67	24
21	180-190	1,61	36,86	0,7843	1,64	41,66	1,4402	11,92	-63	26
22	190-195	1,9	38,76	0,7991	1,92	43,58	1,4436	11,94	-55	29
23	195-200	0,16	38,92	0,7902	0,16	43,74	1,4452	11,96	-53	32,5
24	200-205	0,19	39,11	0,7945	0,19	43,93	1,4458	11,92	-52	41,2
25	205-220	3,52	42,63	0,7983	3,52	47,45	1,4579	11,97	-51	50
26	220-230	2,56	45,19	0,8109	2,52	49,97	1,4538	11,88	-50	75
27	230-235	0,96	46,15	0,8116	0,95	50,92	1,4546	11,93	-40	96,5
28	235-240	1,02	47,17	0,8196	0,99	51,91	1,4602	11,85	-37	120
29	240-250	2,02	49,19	0,8215	1,97	53,88	1,4609	11,86	-35	165,2
30	250-265	3,14	52,33	0,8284	3,03	56,91	1,4649	11,88	-33	214
31	265-280	2,16	54,46	0,8349	2,07	58,98	1,4692	11,89	-24	264,5
32	280-295	3,97	58,46	0,8364	3,79	62,77	1,4699	11,98	-19	314
33	295-310	4,04	62,5	0,8384	3,85	66,62	1,4702	12,06	-14	423,5
34	310-325	2,73	65,23	0,8456	2,58	69,2	1,4737	12,06	-1	795
35	325-340	2,89	68,12	0,8557	2,7	71,9	1,4797	12,03	0	1314
36	340-355	2,73	70,85	0,8642	2,52	74,42	1,4849	12	8	1566
37	355-360	0,6	71,45	0,8652	2,7	74,97	1,4862	12,05	17	1425
38	360-365	0,68	72,13	0,8665	0,63	75,6	1,4865	12,04	18	1414
39	365-370	0,87	73,15	0,8691	0,8	76,4	1,4877	12,05	10	1407
40	370-430	5,15	78,15	0,883	4,65	81,05	1,4906	12,06	24	1381
41	430-550	12,47	90,62	0,8969	11,08	92,13	1,5003	12,38	31	1720
Résidu	550+	3,38	100	0,9502	7,87	100	-	-	20	2600

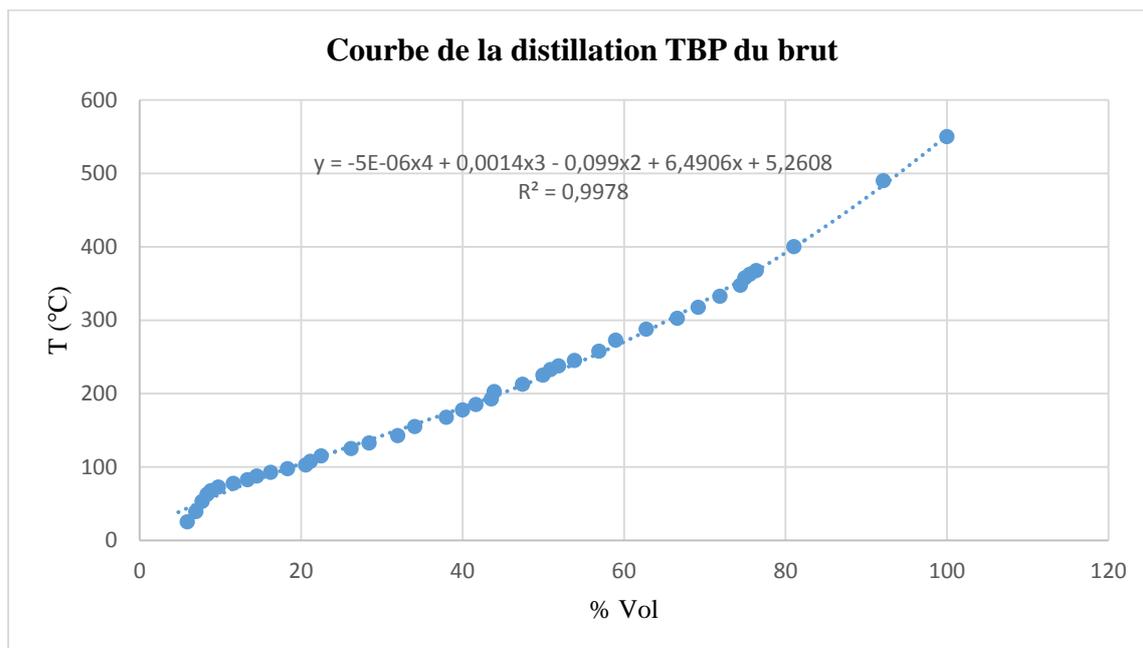


Figure 2. 3 : Courbe de la distillation TBP du pétrole brut

La distillation TBP du brut étudiée nous a permis d'obtenir les rendements des différentes coupes pétrolière :

- Légers C_5^- : 4.79 % Vol
- Essence : 38.95 % Vol
- Kérosène : 11.89 % Vol
- Gas-oils : 24.49 % Vol
- Fuel : 15.73 % Vol
- Résidu $550^+ \text{ }^\circ\text{C}$: 7.87 % Vol

Nous pouvons remarquer que ce pétrole présente un rendement très important en essences et en gas-oils. La coupe essence évaluée d'après ce tableau donne 34.88% à comparer aux 54,56% de l'histogramme par atomes et aux 40 % lus sur la courbe ASTM.

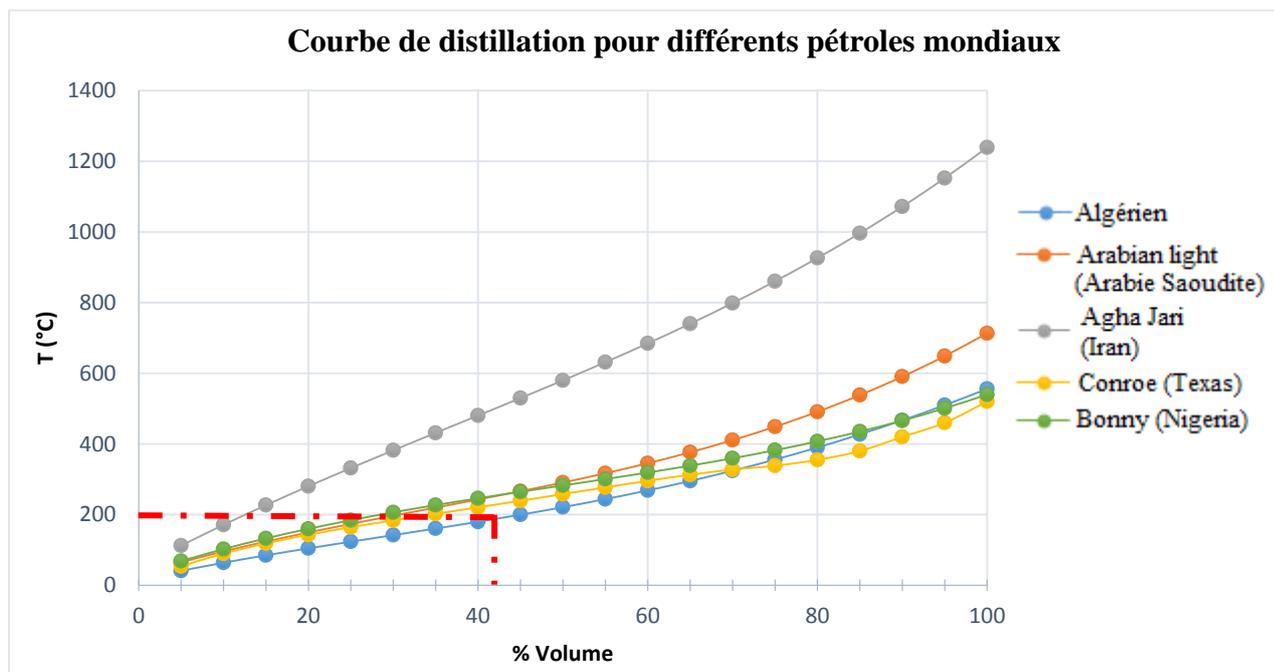


Figure 2. 4 : Courbe de distillation pour différents pétroles mondiaux

En comparant le pétrole algérien étudié avec les pétroles mondiaux, on constate que c'est l'un des meilleurs et relativement plus chers bruts au monde car son rendement en produits légers est important (38.95% en volume pour la coupe [$P_i - 200^\circ\text{C}$]) ce qui ne nécessite pas beaucoup de procédés de transformation pour les raffineurs. De plus le pétrole algérien présente peu de soufre.

6. Variation des propriétés physiques en fonction d'autres propriétés

Les courbes suivantes ont été établies pour la densité, l'indice de réfraction ainsi que pour le K_{UOP} et permettent d'extrapoler pour les fractions pétrolières dont les propriétés ne sont pas accessibles expérimentalement.

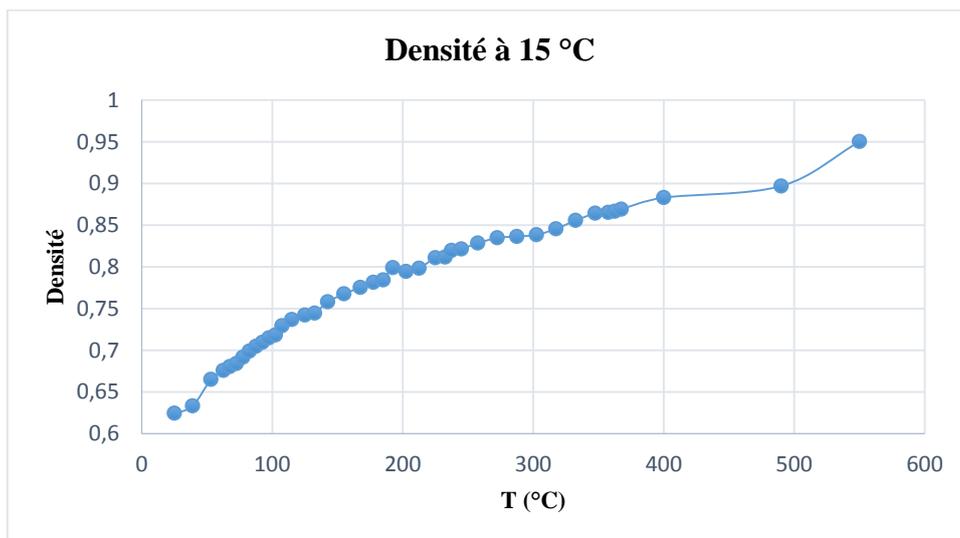


Figure 2. 5: Variation de la densité des fractions étroites en fonction de la température d'ébullition

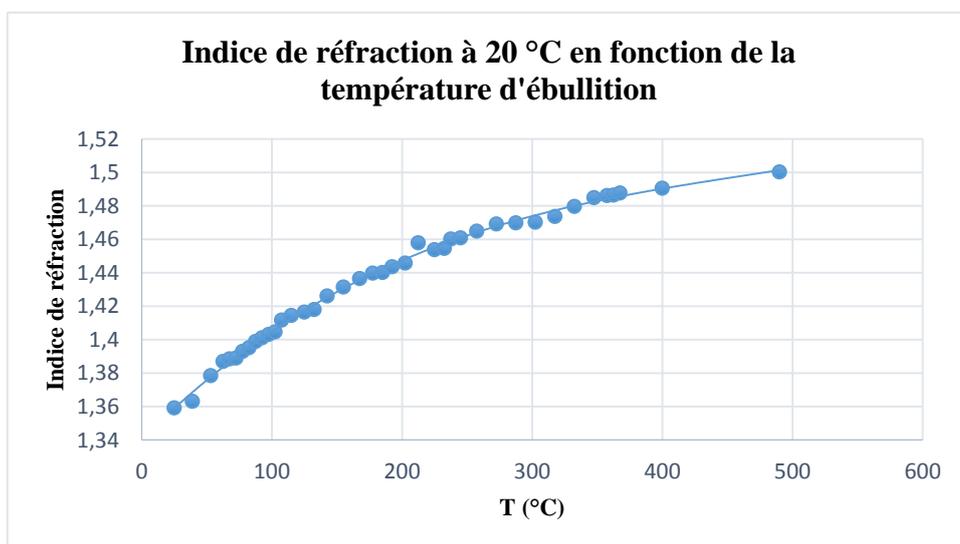


Figure 2. 6 : Variation de l'indice de réfraction à 20 °C des fractions étroites en fonction de la température d'ébullition

Nous remarquons que la densité et l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la température d'ébullition moyenne.

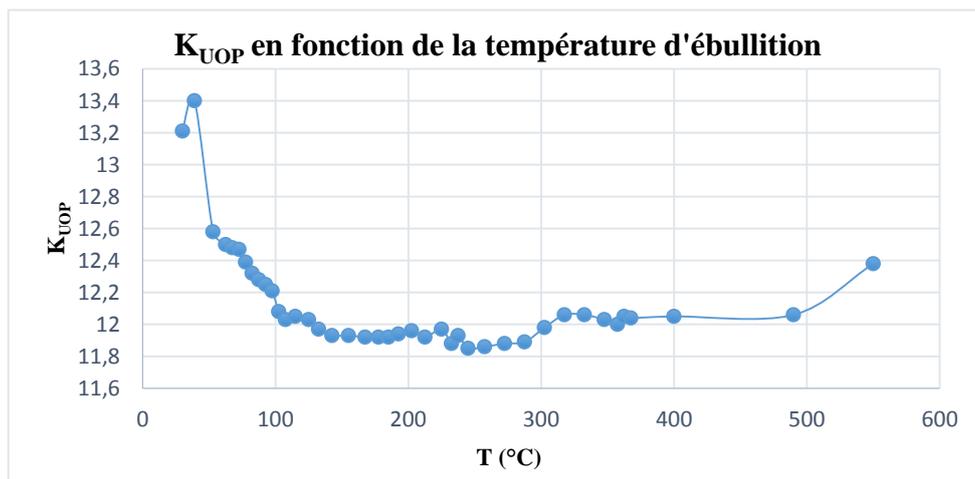


Figure 2. 7 : Variation du Kuop des fractions étroites en fonction de leurs températures d'ébullition

Nous remarquons que le K_{UOP} peut augmenter ou diminuer avec la température car il dépend de la composition de la fraction. Les fractions pétrolières du début sont paraffino-naphéténiques et tendent vers un K_{UOP} de 12 caractéristique des naphènes et en fait de la structure limite $(CH_2)_n$.

7. Bilan de valorisation des coupes larges

Pour le raffineur au-delà de la connaissance des propriétés physiques, c'est le rendement du pétrole en coupe commercialisable qui est aussi important. Aussi sur la base des résultats de la distillation et les analyses des coupes étroites issues de la TBP ; les rendements des coupes larges ont été calculés et résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2. 5 : Rendements des différentes coupes larges issues de la distillation du pétrole étudié

Coupes	% Poids	Position sur brut	Densité à 15°C	% Volume	Position sur brut	Indice de réfraction à 20 °C
Légers C5- < PI	3,15	0,00-3,15	-	4,79	0-4,79	-
Naphtas						
C5-32 °C	0,89	3,15-4,04	0,6246	1,14	4,79-5,93	1,3592
32-90 °C	7,34	4,04-11,38	0,6754	8,6	5,93-14,53	1,382
90-130 °C	10,62	11,38-22,00	0,7316	11,67	14,53-26,2	1,4115
130-180 °C	13,25	22,00-35,25	0,7641	13,82	26,2-40,02	1,43
Kérosène						
180-240 °C	11,92	32,25-47,17	0,797	11,89	40,02-51,91	1,447
Gas-oils (Diesels)						
240-340 °C	20,95	47,17-68,12	0,8369	19,99	51,91-71,9	1,469
340 -360 °C	3,33	68,12-71,45	0,8622	3,07	71,9-74,97	1,484

360-370 °C	1,55	71,45-73,00	0,8704	1,43	74,97-76,4	1,486
Gas-oils sous vide						
370-430 °C	5,15	73,00-78,15	0,883	4,65	76,40-81,05	1,4906
430-550 °C	12,47	78,15-90,62	0,8969	11,08	81,05-92,13	1,5003
Résidu 550+ °C	9,38	90,62-100,00	0,9502	7,87	92,13-100,00	-

8. Analyse des fractions pétrolières

Les coupes larges issues de la distillation du pétrole étudié ont été analysées pour déterminer leurs principales caractéristiques.

8.1. Naphtas

8.1.1. Caractéristiques physico-chimiques des naphtas

Les coupes naphtas issus de la distillation du pétrole ont été analysées pour déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau 2. 6 : Caractéristiques physico-chimiques des naphtas

Coupes	Naphta léger 32-90 °C	Naphta moyen 90-130 °C	Naphta lourd 130-180 °C
Rendement sur brut			
% pds	7,34	10,62	13,25
% Vol	8,6	11,67	13,82
Position sur brut			
% pds	4,04-11,38	11,38-22,00	22,00-35,25
% Vol	5,93-14,53	14,53-26,20	26,20-40,02
Densité à 20 °C	0,6703	0,7268	0,7596
Densité à 15 °C	0,6748	0,7309	0,7634
Specific gravity 60/60 °F	0,6754	0,7316	0,7641
°API	78	61,9	53,7
Indice de réfraction à 20 °C	1,382	1,4115	1,43
Teneur en soufre (ppm)	2,6	4,6	7,7
Tension de vapeur Reid à 100 °F (Kg/cm²)	0,531	0,194	0,029
Teneur en mercure (ppb)	1,4	1,4	1,4

A partir des résultats précédent ; nous pouvons conclure que les caractéristiques physico-chimiques du naphta léger sont proches des caractéristiques d'une essence légère. Cependant les naphtas moyen et lourd ne peuvent être valorisés comme essence qu'après des traitements d'améliorations tels que le reforming catalytique.

8.1.2. Distillations ASTM des naphtas

La distillation ASTM des coupes naphtas donne les résultats suivants :

Tableau 2. 7 : Résultats de la distillation ASTM des naphtas

Coupes	Naphta léger 32-90°C	Naphta moyen 90- 130°C	Naphta lourd 130- 180°C
Rendements sur brut			
% pds	7,34	10,62	13,25
% vol	8,6	11,67	13,82
Position sur brut			
% pds	4,04-11,38	11,38-22,00	22,00-35,25
% vol	5,93-14,53	14,53-26,20	26,20-40,02
Point initial °C	36,1	87,6	130,6
5 % Vol	47,8	95,8	134,8
10 % vol	49,6	97	139,2
20 % vol	52,5	98,8	140,9
30 % vol	54,5	100,3	143
40 % vol	57,1	101,9	145
50 % vol	59,7	103,7	147,4
60 % vol	62,9	105,6	150,2
70 % vol	66,5	108	153,3
80 % vol	70,8	111,6	157,8
90 % vol	76,7	117,3	163,9
95 % vol	84	122,3	168,9
Point final, °C	91,8	134,4	178
Distillat % Vol	97,7	99,3	98,9
Résidu % Vol	0,4	0,6	1
pertes % Vol	1,9	0,1	0,1

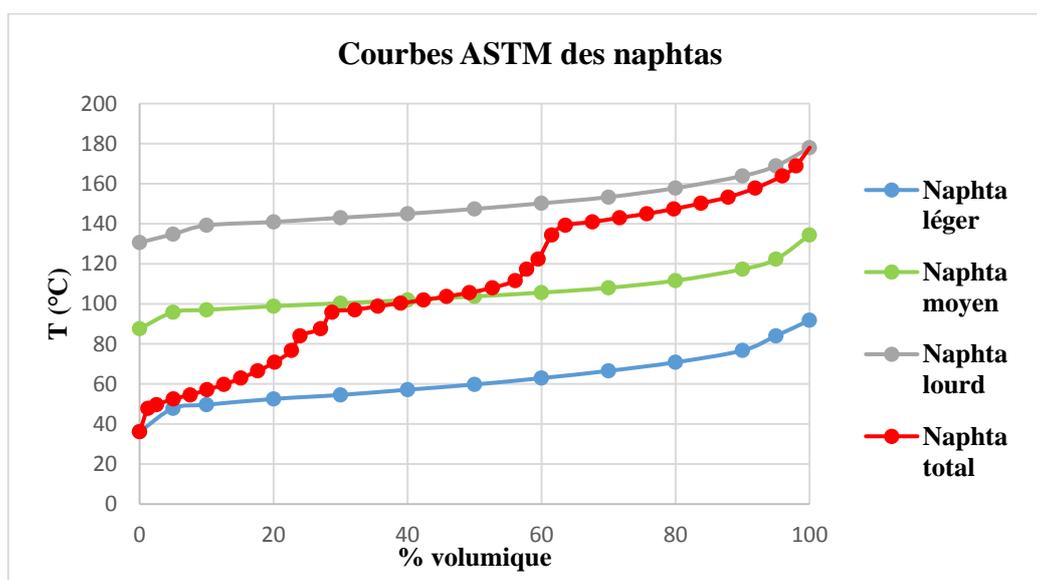


Figure 2. 8 : Courbes de la distillation ASTM des coupes naphtas

Nous avons tracé de même en utilisant l'additivité des propriétés la courbe essence qui est la « somme » des propriétés des trois courbes.

8.1.3. Résultats de l'analyse chromatographiques des coupes naphtas

Pour déterminer la composition en pourcentage massique ; les naphtas ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), suivant la norme ASTM D-5134. Cette analyse en température programmée dans les mêmes conditions que celle du pétrole brut donnera des résultats plus fins puisque les hydrocarbures ont été identifiés. Ce qui veut dire qu'il est possible de retrouver les propriétés physiques en utilisant la règle de Kay. Cette analyse donne même la composition et il est possible de comparer ces résultats aux méthodes empiriques donnant la composition.

a) Coupe 32-90 °C

Tableau 2. 8 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta léger

Constituants	% massique
Paraffiniques	83,11
n-Paraffiniques	47,85
Propane	0,06
n-Butane	1,59
n-Pentane	22,72
n-Hexane	21,41
n-Heptane	2,07
i-Paraffiniques	35,26
i-butane	0,19
i-pentane	8,70
2,2-Diméthyl Butane	0,57
2,3-Diméthyl Butane	1,51
2-Méthyl Pentane	12,10
3-Méthyl Pentane	6,91
2,2- Diméthyl Pentane	0,28
2,4- Diméthyl pentane	0,56
2,2,3-Triméthyl Butane	0,05
3,3-Diméthyl Pentane	0,09
2-Méthyl Hexane	1,89
2,3-Diméthyl Pentane	0,49
3-Méthyl Hexane	1,78
3-Ethyl Pentane	0,10
3-Méthyl Heptane	0,04
Naphténiques	13,94
CycloPentane	1,67
Méthyl CycloPentane	5,45

Partie 2 : Etude expérimentale

CycloHexane	3,69
1,1-Diméthyl Cyclopentane	0,41
1-Trans 3-Diméthyl Cyclopentane	0,42
1-Cis 3-Diméthyl Cyclopentane	0,50
1-Trans 2 Diméthyl Cyclopentane	0,71
Méthyl Cyclohexane	0,96
1,1,3-Triméthyl Cyclopentane	0,06
Ethyl Cyclopentane	0,03
1,1,2-Triméthyl Cyclopentane	0,04
Aromatiques	2,95
Benzéne	2,69
Toluéne	0,26
Total	100

La composition de cette coupe est donc :

$$P\% = 83.11, N\% = 13.94, A\% = 2.95$$

b) Coupe 90-130 °C

Tableau 2. 9 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta moyen

Constituants	% Massique
n-Paraffiniques	27,5
n-Butane	0,22
n-Pentane	0,11
n-Hexane	2,24
n-Heptane	16,24
n-Octane	8,26
n-Nonane	0,43
i-Paraffiniques	31,4
i-Butane	0,03
i-Pentane	0,09
2.3 Diméthyl Butane	0,04
2-Méthyl Pentane	0,39
3-Méthyl Pentane	0,37
2.2- Diméthyl Pentane	0,13
2.4-Diméthyl Pentane	0,3
2.2.3-Triméthyl Butane	0,03
3,3-Diméthyl pentane	0,12
2-Méthyl Hexane	4,12
2.3-Diméthyl Pentane	1,08
3-Méthyl Hexane	5,16
3-Ethyl Pentane	0,37
2.5-Diméthyl Hexane	0,71
2.4-Diméthyl Hexane	0,98
3.3-Diméthyl Hexane	0,25
2.3.4-Triméthyl Pentane	0,05

Partie 2 : Etude expérimentale

2.3-Diméthyl Hexane	0,69
2-Méthyl-3-Ethyl Pentane	0,17
2-Méthyl Heptane	5,05
4-Méthyl Heptane	1,99
3.4-Diméthyl Hexane	0,13
3-Ethyl Hexane	2,73
3-Méthyl Heptane	3,71
2.2.4- Triméthyl Hexane	0,08
2.2.3.4-Tétraméthyl Pentane	0,04
2.3.5-Triméthyl Hexane	0,09
2.2-Diméthyl Heptane	0,08
2.4-Diméthyl Heptane	0,27
4.4-Diméthyl Heptane	0,03
2-Méthyl-4-Ethyl-Hexane	0,04
2.6-Diméthyl Heptane	0,5
3.3-Diméthyl Heptane	0,32
2.5-Diméthyl Heptane	0,1
2.3-Diméthyl Héptane	0,14
3.4-Diméthyl Héptane	0,11
4-Ethyl Héptane	0,05
4-Méthyl Octane	0,23
2-Méthyl Octane	0,25
3-Ethyl Héptane	0,05
3-Méthyl Octane	0,27
Iso paraffine à 17 C non identifié	0,06
Naphténique	33,98
Méthyl Cyclopentane	1,22
CycloHexane	2,77
1.1-Diméthyl Cyclopentane	0,78
1-Trans 3-Diméthyl Cyclopentane	1,37
1-Cis 3-Diméthyl Cyclopentane	1,43
1-Trans 2-Diméthyl Cyclopentane	2,41
Méthyl Cyclohexane	12,57
1.1.3-Triméthyl Cyclopentane	1,3
Ethyl Cyclopentane	0,58
1-Cis 2-Trans 4-Triméthyl Cyclopentane	1,11
1-Trans 2-Cis 3-Triméthyl Cyclopentane	1
1.1.2-Triméthyl Cyclopentane	0,3
1-Cis 3-Diméthyl Cyclohexane	1,69
1.1-Diméthyl Cyclohexane	0,42
3-Cis Ethylméthyl Cyclopentane	0,23
3-Trans Ethylméthyl Cyclopentane	0,2
2-Trans Ethylméthyl Cyclopentane	0,37
1-Trans 2- Diméthyl Cyclohexane	1,13
1-Trans 3- Diméthyl Cyclohexane	0,71

Partie 2 : Etude expérimentale

Naphtène à 4 C non identifié	0,06
1-Cis 2-Diméthyl Cyclohexane	0,13
Ethyl Cyclohexane	1,17
1.1.3-Triméthyl Cyclohexane	0,45
Naphtène à 6 C non identifié	0,21
Naphtène à 7 C non identifié	0,05
Naphtène à 9 C non identifié	0,05
Naphtène à 10 C non identifié	0,05
Naphtène à 18 C non identifié	0,11
Naphtène à 20 C non identifié	0,05
1.1 Méthyl Ethyl CycloHexane	0,03
Naphtène à 29 C non identifié	0,03
Aromatique	7,12
Benzène	0,65
Toluène	4,84
Ethyl Benzène	0,28
1.3-Diméthyl Benzène	0,84
1.4-Diméthyl Benzène	0,24
1.2-Diméthyl Benzène	0,27
Total	100

La composition de cette coupe est donc :

$$P\% = 58.9, N\% = 33.98, A\% = 7.12$$

c) Coupe 130-180 °C

Tableau 2. 10 : Résultats de l'analyse chromatographique du naphta lourd

Constituants	% Massique
n-Paraffiniques	25,35
n-Heptane	0,3
n-Octane	6,44
n-Nonane	11,81
n-Décane	6,02
n-Undécane	0,78
i-Paraffiniques	33,43
2-Méthyl Hexane	0,03
3-Méthyl Hexane	0,05
2.5-Diméthyl Hexane	0,06
2.4-Diméthyl Hexane	0,09
3.3-Diméthyl Hexane	0,04
2.3-Diméthyl Hexane	0,15
2-Méthyl-3-Ethyl Pentane	0,03
2-Méthyl Heptane	1,34
4-Méthyl Heptane	0,56
3.4-Diméthyl Hexane	0,05
3-Ethyl Hexane	1,43

Partie 2 : Etude expérimentale

3-Méthyl Heptane	1,19
2.2.4-Triméthyl Hexane	0,04
2.2.3.4-Tétraméthyl Pentane	0,07
2.3.5-Triméthyl Hexane	0,13
2.2-Diméthyl Heptane	0,15
2.4-Diméthyl Heptane	0,57
4.4-Diméthyl Heptane	0,08
2-Méthyl-4-Ethyle Hexane	0,08
2.6-Diméthyl Heptane	1,3
3.3-Diméthyl Heptane	0,96
3.5-Diméthyl Heptane	0,33
Iso paraffine à 3 C non identifié	0,09
2.3-Diméthyl Heptane	0,82
3.4-Diméthyl Heptane	0,62
4-Ethyl Heptane	0,32
4-Méthyl Octane	1,77
2-Méthyl Octane	2,11
3-Ethyl Heptane	0,55
3-Méthyl Octane	2,73
Iso paraffine à 6 C non identifié	0,08
Iso paraffine à 8 C non identifié	0,05
Iso paraffine à 11 C non identifié	0,56
2.2-Diméthyl Octane	0,85
2.4-Diméthyl Octane	0,11
2.5-Diméthyl Octane	0,28
Iso paraffine à 13 C non identifié	0,26
Iso paraffine à 14 C non identifié	1,91
3.3-Diméthyl Octane	0,22
3.6-Diméthyl Octane	0,8
3-Méthyl-5 Ethyl Heptane	0,23
Iso paraffine à 15 C non identifié	0,29
5-Méthyl Nonane	1,94
Iso paraffine à 17 C non identifié	1,2
2-Méthyl Nonane	0,32
3-Ethyl Octane	0,28
Iso paraffine à 19 C non identifié	2,7
Iso paraffine à 20 C non identifié	0,66
Iso paraffine à 21 C non identifié	0,08
Iso paraffine à 22 C non identifié	0,1
Iso paraffine à 24 C non identifié	0,16
Iso paraffine à 25 C non identifié	0,39
Iso paraffine à 26 C non identifié	0,12
Iso paraffine à 27 C non identifié	0,13
Iso paraffine à 28 C non identifié	0,09
Iso paraffine à 29 C non identifié	0,09

Partie 2 : Etude expérimentale

Iso paraffine à 30 C non identifié	0,34
Iso paraffine à 31 C non identifié	0,19
Iso paraffine à 32 C non identifié	0,22
Iso paraffine à 33 C non identifié	0,12
Iso paraffine à 35 C non identifié	0,22
Iso paraffine à 38 C non identifié	0,2
Iso paraffine à 40 C non identifié	0,31
Iso paraffine à 41 C non identifié	0,05
Iso paraffine à 43 C non identifié	0,06
5-Méthyl Lindan	0,03
Iso paraffine à 45 C non identifié	0,05
Naphténique	27,54
1-Trans 2-Diméthyl Cyclopentane	0,05
Méthyl Cyclohexane	0,67
1.1.3-Triméthyl Cyclopentane	0,09
Ethyl Cyclopentane	0,04
1-Cis 2-Trans 4-Triméthyl Cyclopentane	0,13
1-Trans 2-Cis 3-Triméthyl Cyclopentane	0,14
1.1.2-Triméthyl Cyclopentane	0,07
1-Trans 4-Diméthyl Cyclohexane	0,77
1.1-Diméthyl Cyclohexane	0,22
3-Cis Ethylméthyl Cyclopentane	0,12
3-Trans Ethylméthyl Cyclopentane	0,11
2-Trans Ethylméthyl Cyclopentane	0,2
1-Trans 2-Diméthyl Cyclohexane	0,93
1-Trans 3-Diméthyl Cyclohexane	0,65
Naphtène à 4 C non identifié	0,09
1-Cis 2-Diméthyl Cyclohexane	0,27
Ethyl Cyclohexane	2,52
1.1.3-Triméthyl Cyclohexane	1,74
Naphtène à 6 C non identifié	0,27
Naphtène à 7 C non identifié	0,21
Naphtène à 8 C non identifié	0,09
Naphtène à 9 C non identifié	0,23
Naphtène à 10 C non identifié	1,19
Naphtène à 11 C non identifié	0,03
Naphtène à 15 C non identifié	0,06
Naphtène à 16 C non identifié	0,36
1-Cis 2-Trans 3-Triméthyl Cyclohexane	0,16
1-Cis 2-Trans 4-Cis Triméthyl Cyclohexane	0,17
Naphtène à 18 C non identifié	2,12
Naphtène à 20 C non identifié	1
Naphtène à 21 C non identifié	0,07
i-Butyl Cyclopentane	0,16
Naphtène à 22 C non identifié	0,12

Partie 2 : Etude expérimentale

Naphtène à 23 C non identifié	0,14
1.1-Méthyl Ethyl Cyclohexane	0,76
Naphtène à 25 C non identifié	0,17
Naphtène à 26 C non identifié	0,86
i-Propyl Cyclohexane	0,2
Naphtène à 28 C non identifié	0,19
Naphtène à 29 C non identifié	2,48
n-Butyl Cyclopentane	0,34
Naphtène à 30 C non identifié	0,13
Naphtène à 31 C non identifié	0,74
Naphtène à 32 C non identifié	1,29
Naphtène à 33 C non identifié	1,75
Naphtène à 34 C non identifié	0,49
Naphtène à 35 C non identifié	1,22
Naphtène à 36 C non identifié	0,09
i-Butyl Cyclohexane	0,12
Naphtène à 37 C non identifié	0,11
Naphtène à 38 C non identifié	0,08
Naphtène à 39 C non identifié	0,22
2.3 Dihydroindène	0,16
Naphtène à 40 C non identifié	0,72
Naphtène à 41 C non identifié	0,23
Aromatique	13,71
Toluène	0,45
Ethyl Benzène	0,59
1.3-Diméthyl Benzène	2,62
1.4-Diméthyl Benzène	0,72
1.2-Diméthyl Benzène	1,7
i-Propyl Benzène	0,23
n-Propyl Benzène	0,39
1.3-Méthyl Ethyl Benzène	0,52
1.4-Méthyl Ethyl Benzène	0,49
1.3.5-Triméthyl Benzène	0,58
1.2-Méthyl Ethyl Benzène	0,12
1.2.4-Triméthyl Benzène	0,52
I-Butyl Benzène	0,6
1.2.3-Triméthyl Benzène	0,78
1.3-Méthyl i-Propyl Benzène	0,25
1.2-Méthyl i-Propyl Benzène	0,75
1.3-Di-Ethyl Benzène	0,57
1.4-Di-Ethyl Benzène	0,13
n-Butyl Benzène	0,18
1.3-Diméthyl 5-Ethyl Benzène	0,05
1.2-Méthyl n-Propyl Benzène	0,49
1.4-Diméthyl 2-Ethyl Benzène	0,11

Partie 2 : Etude expérimentale

Aromatique non identifié	0,06
1.2-Diméthyl 4-Ethyl Benzène	0,06
1.4-Méthyl t-Butyl Benzène	0,41
1.2-Ethyl i-Propyl Benzène	0,05
1.2.4.5-Tétraméthyl Benzène	0,05
1.2-Méthyl n-Butyl Benzène	0,07
1.2-Méthyl t-Butyl Benzène	0,04
1.2-Ethyl n-Propyl Benzène	0,05
1.3-Méthyl n-Butyl Benzène	0,05
Aromatique non identifié	0,03
Total	100

La composition de cette coupe est donc :

$$P\% = 58.78, N\% = 27.54, A\% = 13.71$$

Comparaison avec les méthodes prédictives

Tableau 2. 11 : Comparaison de la composition expérimentale avec la méthode de Riazi-Daubert

Coupe	Expérience			Riazi-Daubert					
	P	N	A	P	Dev (%)	N	Dev (%)	A	Dev (%)
Naphta léger	83,11	13,94	2,95	78,91	5,05	11,68	16,21	9,42	68,68
Naphta moyen	58,9	33,98	7,12	64,02	8,69	20,53	39,58	15,45	53,92
Naphta lourd	58,78	27,51	13,71	55,2	6,09	25,91	5,82	18,9	27,46

Tableau 2. 12 : Comparaison de la composition expérimentale avec la méthode ndM

Coupe	Expérience			ndM					
	P	N	A	P	Dev (%)	N	Dev (%)	A	Dev (%)
Naphta léger	83,11	13,94	2,95	63,61	23,46	28,66	51,36	7,73	61,84
Naphta moyen	58,9	33,98	7,12	60,28	27,47	28,43	50,97	11,28	36,90
Naphta lourd	58,78	27,51	13,71	65,71	20,93	20,57	32,23	13,72	0,04

Les déviations les plus faibles sont celles de la méthode de Riazi-Daubert donc ça sera la méthode choisie pour le calcul et l'affichage de la composition sur le logiciel.

8.1.4. Composition des Naphtas

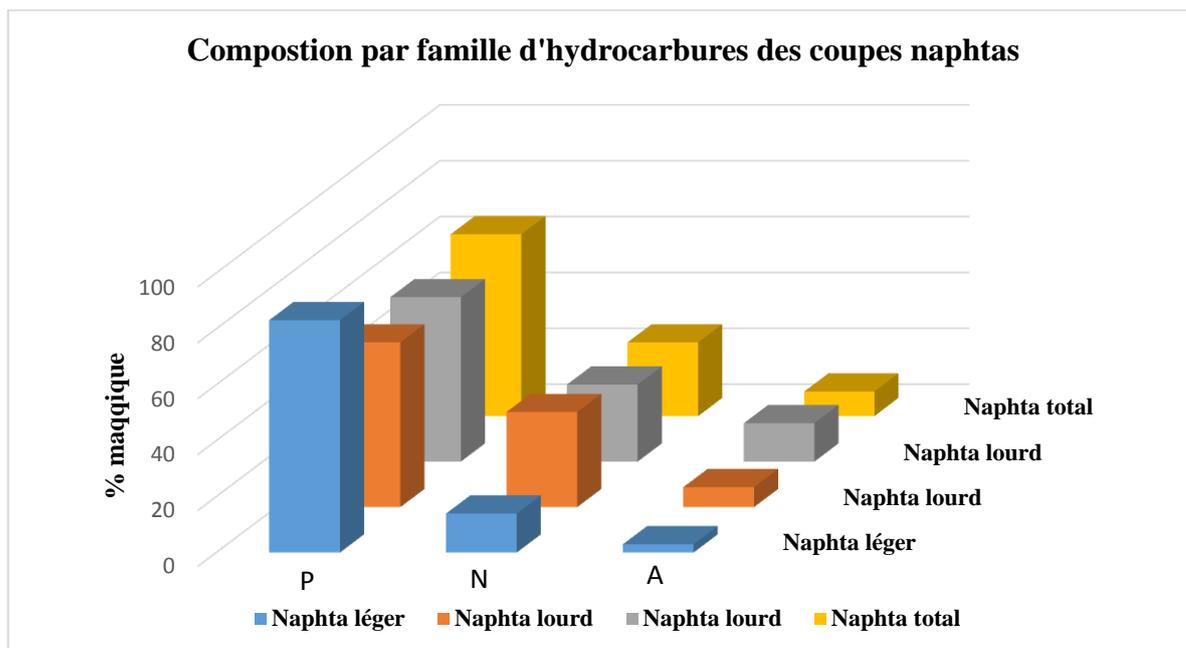


Figure 2. 9 : Histogrammes de la composition par familles d'hydrocarbures des naphtas

Ces histogrammes montrent que la composition de naphta léger est majoritairement paraffinique tandis que les naphtas moyen et lourd ont des compositions naphténo-paraffiniques.

Le naphta lourd vu la quantité d'aromatique qu'il contient peut servir comme une charge de steam-cracking pour la pétrochimie.

8.2. Kérosène

8.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau suivant présente les caractéristiques physico-chimiques de la coupe kérosène issue de la distillation du pétrole étudié :

Tableau 2. 13 : Caractéristiques physico-chimiques de la coupe kérosène

Coupe	180-240°C
Rendement sur brut :	
% Pds	11,92
% Vol	11,89
Position sur brut	
% Pds	35,25 - 47,14
% Vol	40,02 - 51,91
Densité à 20 °C	0,7934
Densité à 15 °C	0,797
Specific gravity 60/60°F	0,7978
°API	45,9
Indice de réfraction à 20°C	1,447
Viscosité cinématique en Cst à :	
37,8°C/100°F	1,451
50°C/122°F	1,157
98,9°C/210°F	0,7

Corrosion à la lame de cuivre, 2H à 100°C	1b
Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,044
Point d'écoulement (°C)	-54
Point de congélation (°C)	-57
Point de trouble (°C)	-55,8
Indice de cétane	<35

La densité du kérosène est de l'ordre de grandeur de celle du pétrole.

8.2.2. Distillation ASTM du Kérosène

Tableau 2. 14 : Résultats de la distillation ASTM du kérosène

Coupe	180-240°C
Rendement sur brut :	
% Pds	11,92
% Vol	11,89
Position sur brut	
% Pds	35,25 - 47,14
% Vol	40,02 - 51,91
Point initial (°C)	182,3
5 %Vol	189,4
10 % vol	189,9
20 % vol	192,7
30 % vol	195,3
40 % vol	198,1
50 % vol	201,1
60 % vol	204,5
70 % vol	208,6
80 % vol	213,3
90 % vol	219,7
95 % vol	224,8
Point final (°C)	235,3
Distillat %vol	98,6
Résidu "	1,3
Pertes "	0,1

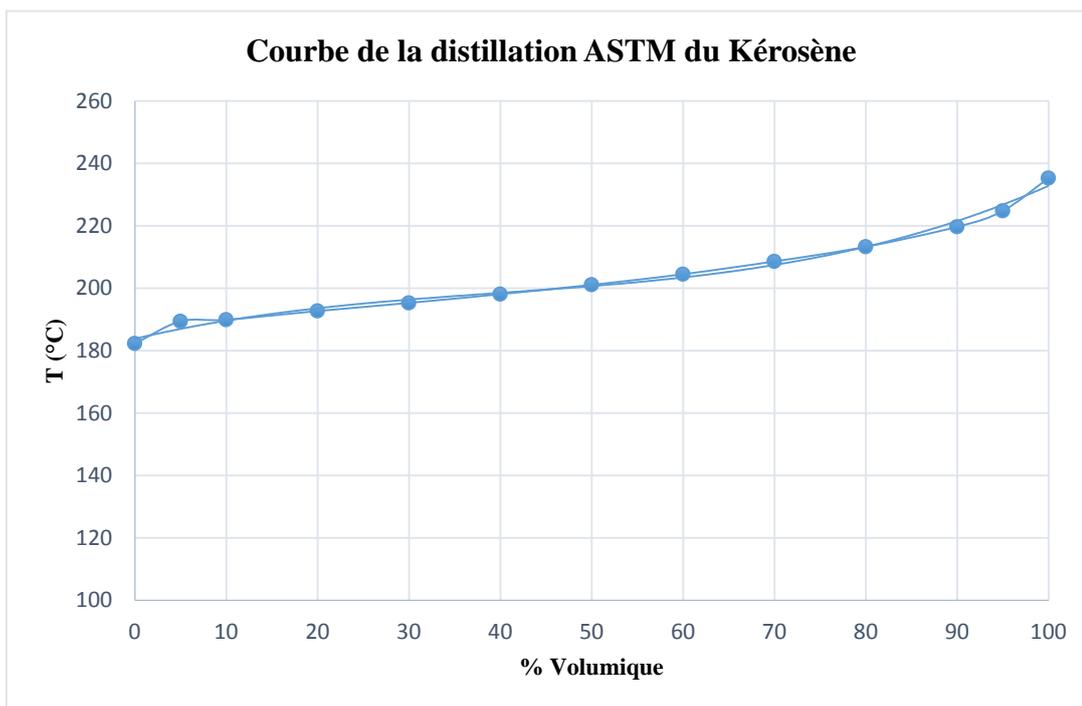


Figure 2. 10 : Courbe de la distillation ASTM du kérosène

8.3. Gas-oils (diesels)

8.3.1. Caractéristique physico-chimique gas-oils (diesels)

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques physico-chimiques des coupes gas-oils :

Tableau 2. 15 : Caractéristiques physico-chimiques des coupes gas-oils

Coupe	240-340 °C	340-360 °C	360-370 °C
Rendement sur brut			
% Pds	20,95	3,33	1,55
% Vol	19,99	3,07	1,43
Position sur brut			
% Pds	47,17-68,12	68,12-71,45	71,45-73
% Vol	51,91-71,9	71,9-74,97	74,97-76,4
Densité à 20 °C	0,8335	0,8589	0,8671
Densité à 15 °C	0,8369	0,8622	0,8704
Specific gravity 60/60 °F	0,8377	0,863	0,8712
°API	37,4	32,5	30,9
Indice de réfraction à 20 °C	1,469	1,484	1,486
Viscosité cinématique en Cst à:			
37,8°C/100°F	3,594	9,432	12,14
50°C/122°F	2,792	6,391	8,227
98,9°C/210°F	1,317	2,4	2,878
Indice de Cétane	55,5	56,9	57,9

Partie 2 : Etude expérimentale

Corrosion à la lame de cuivre (3H à 50°C)	Négatif	Négatif	Négatif
Couleur ASTM	0,5L	1L	1L
Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,082	0,089	0,092
Teneur en soufre (ppm)	428	1589	1464
Point d'écoulement (°C)	-19	8	14
Point de congélation (°C)	-22	5	11
Point de trouble (°C)	-14,9	12,3	17,7

8.3.2. Distillation ASTM des gas-oils (diesels)

Tableau 2. 16 : Résultats de la distillation ASTM des gas-oils

Coupe	240-340 °C	340-360 °C	360-370 °C
Rendement sur brut			
% Pds	20,95	3,33	1,55
% Vol	19,99	3,07	1,43
Position sur brut			
% Pds	47,17-68,12	68,12-71,45	71,45-73
% Vol	51,91-71,9	71,9-74,97	74,97-76,4
Point initial °C	256,6	329,4	336,6
5 % Vol	262,8	335,5	349
10 % vol	264,4	336,5	350,5
20 % vol	267,5	337	351,1
30 % vol	270,5	337	351,3
40 % vol	274,2	337,9	351,8
50 % vol	278,8	338,2	352,1
60 % vol	283,6	338,9	352,5
70 % vol	290,1	339,5	353,2
80 % vol	297,4	340,5	354
90 % vol	306,5	342,4	355,2
95 % vol	312,5	344,4	356,8
Point final °C	319,2	346,2	358,4
Distillat %Vol	98,5	98,3	98,2
Résidu "	1,5	1,7	1,8
Pertes "	0	0	0

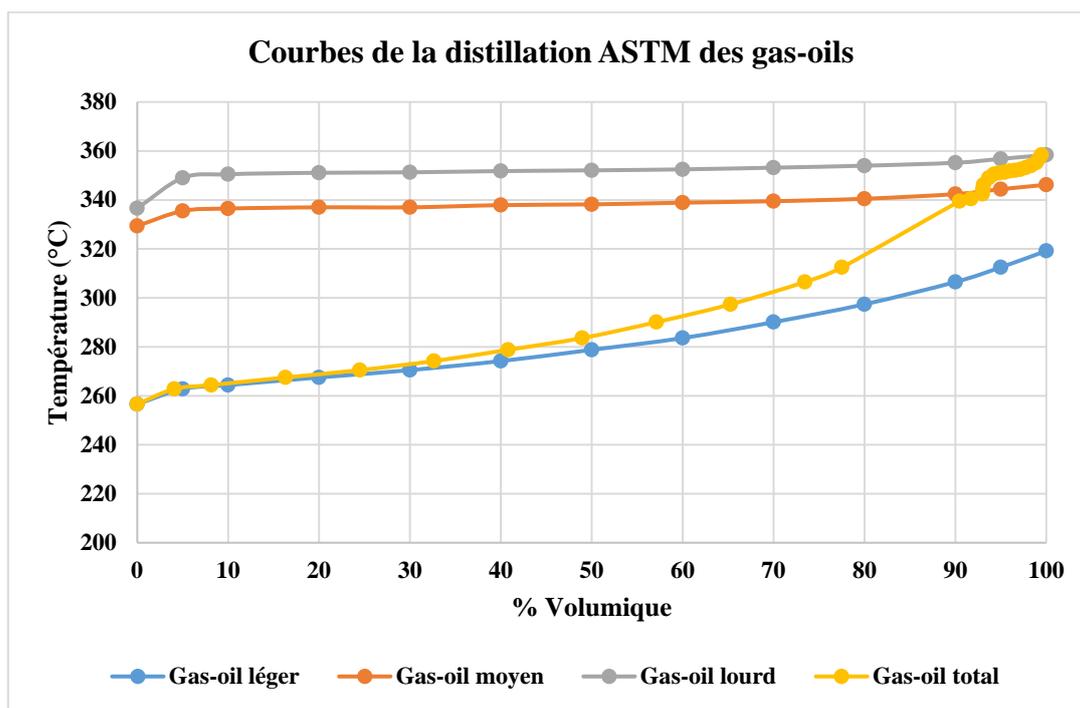


Figure 2. 11 : Courbes de la distillation ASTM des gas-oils

8.4. Gas-oils sous vide

8.4.1. Caractéristique physico-chimique gas-oils sous vide

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des gas-oils sous vide sont présentés dans le tableau suivant :

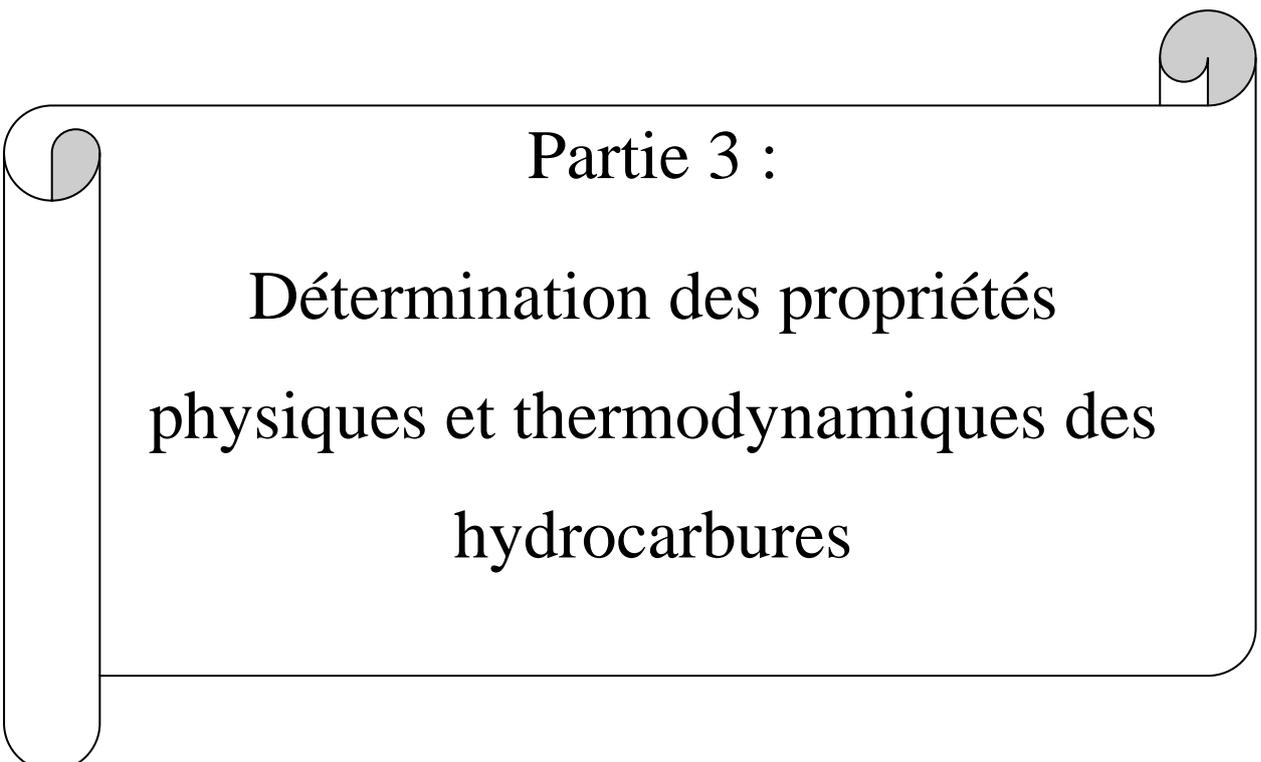
Tableau 2. 17 : Caractéristique physico-chimique gas-oils sous vide

Coupe	370-430 °C	430-550 °C
Rendement sur brut		
% Pds	5,15	12,47
% Vol	4,65	11,08
Position sur brut		
% Pds	73,00-78,15	78,15-90,62
% Vol	76,4-81,05	81,05-92,13
Densité à 20 °C	0,8798	0,8937
Densité à 15 °C	0,883	0,8969
Specific gravity 60/60 °F	0,8838	0,8978
°API	28,6	26,1
Indice de réfraction à 20 °C	1,4906	1,5003
Teneur en Carbone Conradson %Pds	0	0,053

Partie 2 : Etude expérimentale

Viscosité cinématique en Cst à :		
50°C/122°F	17,11	47,57
70°C/158°F	9,133	21,38
98,9°C/210°F	4,641	9,157
Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,127	0,153
Teneur en soufre (ppm)	1381	1720
Point d'écoulement (°C)	27	34
Point de congélation (°C)	24	31

Ces caractéristiques sont celles d'un fuel léger et d'un fuel lourd.

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The scroll is outlined in black and has a light gray shadow on the right side.

Partie 3 :

Détermination des propriétés
physiques et thermodynamiques des
hydrocarbures

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder la problématique de ce travail qui est la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures plus particulièrement des fractions pétrolières.

Pour chaque propriété étudiée la démarche adoptée est la suivante : Nous donnerons d'abord la définition de la propriété. Après nous présenterons son fondement thermodynamique et nous décrirons sa mesure expérimentale s'ils existent. Ensuite nous traiterons pour chaque propriété les différentes méthodes d'estimation qui existent dans la littérature, tout d'abord le cas des hydrocarbures purs, des mélanges dont la composition est connue et enfin les fractions pétrolières où la composition est plus complexe en donnant pour chaque cas des exemples de calcul permettant de sélectionner les meilleures corrélations. Ce choix des corrélations est basé sur le calcul des déviations par rapport à des valeurs de référence elle est calculée de la manière suivante :

$$Dev (\%) = \frac{|Valeur\ calculée - Valeur\ expérimentale|}{Min (Valeur\ calculée , Valeur\ expérimentale)} \quad (2.1)$$

Dans le cas des corps purs, les données sont présentes dans la banque de données de l'API (annexe 1) et pour les fractions pétrolières nos références sont : les fractions issues de notre étude expérimentale (Partie 2) ainsi que les résultats de l'analyse du pétrole brut 31 (annexe 2).

Les propriétés étudiées sont classées dans 4 grandes familles :

- Propriétés liées au transport :
 - Densité ;
 - Masse molaire ;
 - Viscosité à 100 °F ;
 - Viscosité à 210 °F.
- Propriétés thermiques :
 - Température d'ébullition ;
 - Température de congélation.
- Propriétés thermodynamiques :
 - Facteur acentrique ;
 - Enthalpie normale de vaporisation ;
 - Tension de vapeur.
- Propriétés spécifiques :
 - Facteur de caractérisation de Watson K_{UOP} ;
- Propriétés optiques
 - Indice de réfraction.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Cette démarche est dans le but de sélectionner les meilleures corrélations qui permettent de donner de bonnes estimations des propriétés précédentes pour les implémenter dans le logiciel de calcul.

2. Les propriétés de transport

2.1. La densité

2.1.1. Définition

La densité est un paramètre très important dans la plupart des calculs de dimensionnement des équipements tels que : capacité de stockage, hauteur des colonnes, compresseurs et dimensions des pipes.

Elle intervient également dans les calculs d'équilibre liquide-vapeur et comme paramètre pour estimer d'autres propriétés physiques.

La densité est une propriété physique sans dimension. C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et le poids du même volume d'eau à une température de référence(généralement 4°C) ; elle est notée d_4^t .

$$d_4^t = \frac{\text{Masse d'un volume de produit à } t}{\text{Masse du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} \quad (2.2)$$

La densité est mesurée à 20 °C et à 15 °C dans le système francophone.

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific gravity, définie pour deux température standards identiques, soit 60°F elle est notée (SpGr 60/60 °F).

Dans le système Américain, les densités des bruts sont souvent exprimées en degré API (American Petroleum Institute). C'est une fonction hyperbolique de la specific gravity²⁴:

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{\text{SpGr}_{60}^{60}} - 131.5 \quad (2.3)$$

La densité des hydrocarbures purs croît des paraffines aux aromatiques, les naphènes ont des densités intermédiaires. Elle augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans le cas des hydrocarbures paraffiniques et naphéniques et décroît dans le cas des hydrocarbures aromatiques comme montre la figure 3.1.

²⁴Wuithier.P : « Le pétrole : raffinage et génie chimique ». Tome 1. Ed. Technip, 1972.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

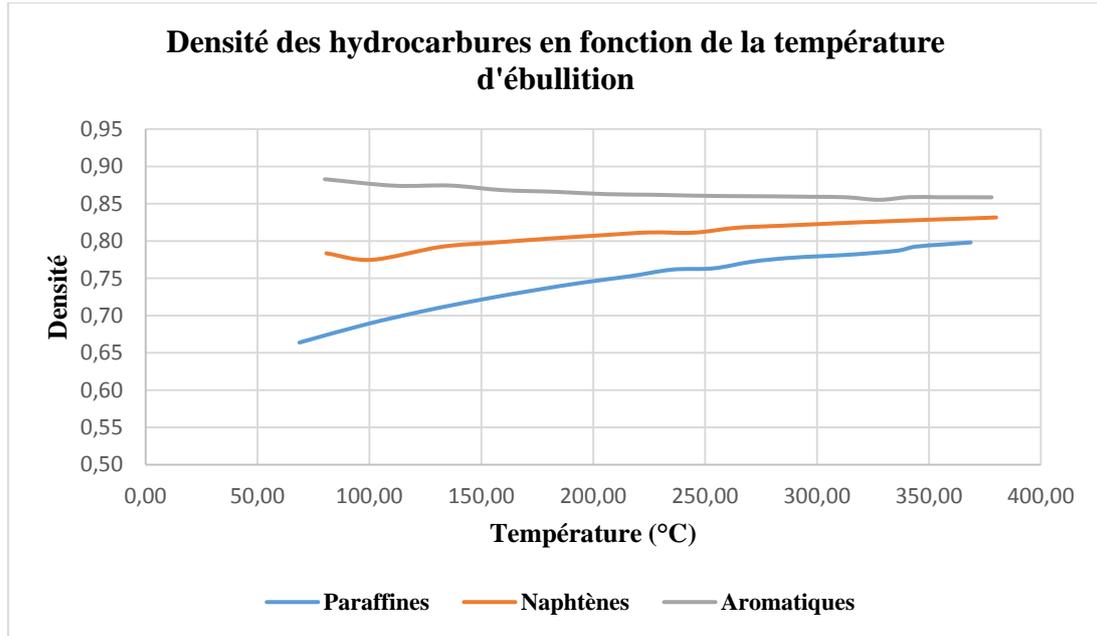


Figure 3. 1 : Variation de la densité des hydrocarbures purs en fonction de leurs températures d'ébullition

Les densités des trois familles tendent vers une valeur limite qui correspond à la densité du groupement $-CH_2-$ qui a été fixée à 0,856.

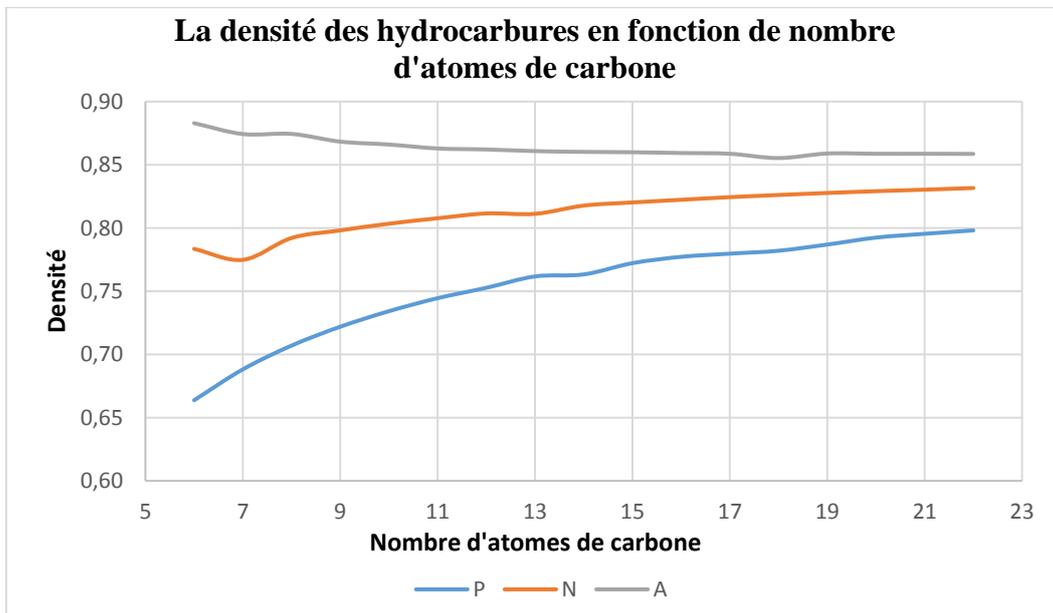


Figure 3. 2 : Variation de la densité des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone

La relation liant la densité à une température T et celle à 20 °C est la suivante :

$$d_4^{20} = d_4^T \pm K(T - 20) \quad (2.4)$$

K : est une constante dont les valeurs sont tabulées en fonction de la valeur de la densité d_4^{20} .

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Tableau 3. 1 : Constantes de l'équation liant la densité à 20 °C à une température T

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	0.00090	0.00085	0.00080	0.00075	0.00065	0.00062

2.1.2. Mesure expérimentale

La mesure expérimentale de la densité est régie par différentes normes. Ainsi, il est possible de la mesurer en utilisant des aéromètres (NF T60- 101, ASTM D 1298), ou encore des pycnomètres (NF T66-007, ASTM D 1217 et ASTM D 1480). Une méthode très précise et sensible consiste à utiliser un densimètre électronique (ASTM D 4052) dont le principe de mesure est basé sur la variation de la fréquence d'oscillation d'un tube capillaire suite à la variation de sa masse. Cet essai est applicable uniquement dans le cas des liquides dont les tensions de vapeur n'excèdent pas 80 kPa, soit pour des densités comprises entre 0.68 et 0.97.

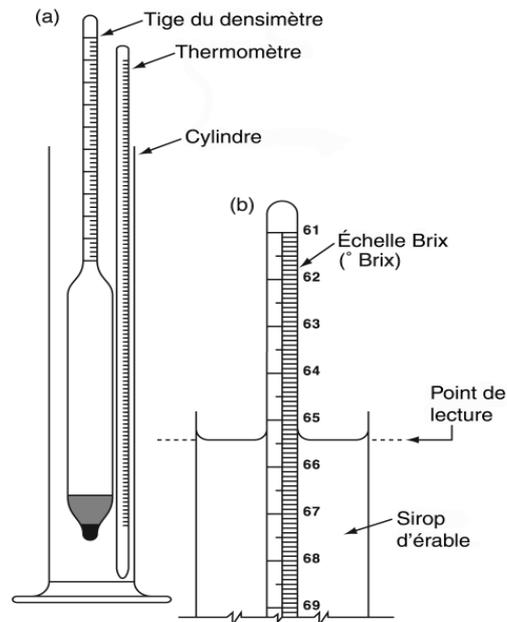


Figure 3. 3 : Mesure de la densité par aéromètre

Intérêt

Dans le domaine pétrolier, la densité permet de classer approximativement les pétroles bruts en :

- Brut léger : $0,76 \leq d \leq 0,82$;
- Brut moyen : $0,82 < d < 0,86$;
- Brut moyennement lourd : $0,86 \leq d < 0,90$;

- Brut lourd : $d > 0,90$.

2.1.3. Estimation de la densité des corps purs liquides

a) Equation de Yen-Woods (1966)

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + A (1 - T_r)^{1/3} + B (1 - T_r)^{2/3} + (0.93 - B)(1 - T_r)^{2/3} \quad (2.5)$$

Avec :

- $A = 17.4425 - 214.578 Z_c + 989.625 Z_c^2 - 1522.06 Z_c^3$ (2.6);

- Pour ($Z_c \leq 0.26$) :

$$B = -3.28257 + 13.6377 Z_c + 107.4844 Z_c^2 - 384.211 Z_c^3 \quad (2.7).$$

- Pour ($Z_c \geq 0.26$) :

$$B = 60.2091 - 402.063 Z_c + 501 Z_c^2 + 641.030 Z_c^3 \quad (2.8).$$

- ρ_s : La masse volumique du liquide saturée (g/cm^3) ;
- ρ_c : La masse volumique critique du liquide (g/cm^3) ;
- Z_c : Facteur de compressibilité critique.²⁵

b) Equation de Rackett (1970)

Elle est utilisée pour estimer la densité du liquide saturé, elle est de la forme :

$$\frac{1}{\rho_s} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = \left(R \frac{T_c}{P_c} \right) Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (2.9)$$

Avec :

- ρ_s : La masse volumique du liquide saturée (g/cm^3) ;
- V_c : Volume critique (cm^3/g) ;
- P_c : Pression critique (atm) ;
- T_r : Température réduite.²⁶

²⁵ **Yen, L and Woods, S:** A generalized equation for computer calculation of liquid densities. AIChE Journal, 12(1), pp.95-99, 1966.

²⁶ **Rackett, H:** Equation of state for saturated liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 15(4), pp.514-517, 1970.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

c) Equation de Gun-Yamada (1971)

Cette équation basée sur la loi des états correspondants est utilisé pour estimer la densité du liquide saturé pour T_r compris entre 0.2 et 0.1, elle est de la forme :

$$V_R = V_R^{(0)} + \omega V_R^{(1)} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{\rho_s} = V_s = \left[V_R^{(0)} (1.0 - \omega V_R^{(1)}) \right] - \left[V_R^{(0)} (1.0 - \omega V \delta) \right] V_{sc} \quad (2.11)$$

V_{sc} : Volume de l'échelle (scaling volume) et qui a pour expression :

$$V_{sc} = - \frac{V_{0.6}}{0.3862 - 0.0866 \omega} \quad (2.12)$$

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

$$V_R^{(0)} = 0.33593 - 0.33593 T_r - 1.51941 T_r^2 - 2.02512 T_r^3 + 1.11422 T_r^4 \quad (2.13)$$

Pour T_r compris entre 0.2 et 0.8.

$$V_R^{(1)} = 1.0 + 1.3(1 - T_r)^{1/2} \log(1 - T_r) - 0.50879 (1 - T_r) - 0.91534 (1 - T_r)^2 \quad (2.14)$$

Pour T_r compris entre 0.8 et 1.0.

$$\delta = 0.29607 - 0.09045 T_r - 0.04842 T_r^2 \quad (2.15)$$

Pour T_r compris entre 0.2 et 1.0.

Si $V_{0.6}$ n'est disponible, il est possible de prendre $V_{sc} = V_c$ (le volume critique).²⁷

d) Corrélations de Dermoune-Chitour (1990)

$$d_p = 7.75 \cdot 10^{-4} M + 3.835 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0.5613 \quad (2.16)$$

$$d_N = 1.887 \cdot 10^{-4} M + 1.044 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0.7469 \quad (2.17)$$

$$d_A = -1.889 \cdot 10^{-4} M - 1.005 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0.8965 \quad (2.18)$$

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

- Paraffines : $35 < T_{eb} < 175$ °C ;

²⁷ **Gunn.R and Yamada.T:** A corresponding states correlation of saturated liquid volumes. AIChE Journal, 17(6), pp.1341-1345, 1971.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

- Naphtènes : $50 < T_{eb} < 185$ °C ;
- Aromatiques : $80 < T_{eb} < 185$ °C.²⁸

e) Corrélations de Bouamra-Chitour (1991)

$$d_p = -14.3 \cdot 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.73 \cdot 10^{-8} T_{eb}^2 + 49.44 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 0.840 \quad (2.19)$$

$$d_o = 76.6 \cdot 10^{-11} T_{eb}^3 - 1.8 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 15.53 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0.341 \quad (2.20)$$

$$d_N = 29.86 \cdot 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.72 \cdot 10^{-7} T_{eb}^2 + 72.65 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 0.5995 \quad (2.21)$$

$$d_A = -1.457 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 + 2.86 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 1.87 \cdot 10^{-2} T_{eb} + 0.490 \quad (2.22)$$

Ces corrélations sont valables pour les fractions pétrolières lourdes à partir de 200°C.²⁹

f) Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Ces auteurs proposent une corrélation de la forme suivante :

$$d_4^{20} = a + \frac{b}{[1 + (N/C)^d]} \quad (2.23)$$

- Les coefficients a, b, c et d sont données dans le tableau ci-dessous ;
- N est le nombre d'atome de carbone.³⁰

Tableau 3. 2 : Coefficients de l'équation de Skander-Chitour pour la densité

Famille	a	b	c	d
Paraffines	0.069565408	0.77788982	2.1733177	-1.1293013
Naphtènes	0.74856893	0.091408515	9.3554691	-2.2602122
Aromatique	0.85429415	1.290834	1.6227784	3.0424987

2.1.4. Exemples de calcul pour les corps purs

²⁸ **Dermoune.O** : Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut Algérien par diverses méthodes numériques. Thèse de magister sous la direction du Professeur C.E Chitour, Dpt Génie Chimique, Ecole nationale polytechnique, Alger, 1990.

²⁹ **Bouamra.F** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes ». Thèse de Magister génie chimique. Dirigé par : C.E Chitour. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Ecole nationale Polytechnique, Alger, 1991.

³⁰ **Skander.N** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Géniechimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Tableau 3. 3 : Exemples de calcul de la densité pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience	Théorie	Skander-Chitour	Dev (%)	Dermoune-Chitour	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	0,6638	0,66	0,59	0,65	1,43
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	0,6882	0,68	0,68	0,68	1,70
	n-Octane	C ₈ H ₁₈	0,707	0,70	0,68	0,70	1,29
	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,7219	0,72	0,64	0,72	0,47
	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,7342	0,73	0,62	0,74	0,57
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0,7835	0,77	1,35	0,77	1,59
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	0,7748	0,78	0,65	0,78	0,15
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	0,7921	0,79	0,74	0,78	1,31
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0,7981	0,79	0,74	0,79	1,40
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0,8034	0,80	0,71	0,79	1,41
A	Benzène	C ₆ H ₆	0,8829	0,88	0,56	0,87	1,05
	Toluène	C ₇ H ₈	0,8743	0,87	0,58	0,87	0,73
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	0,8849	0,86	2,39	0,86	2,67
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	0,8683	0,86	0,81	0,86	1,23
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,866	0,86	0,77	0,85	1,56

2.1.5. Densité des mélanges de corps purs

La densité est une propriété additive à l'état liquide. Pour les mélanges de corps purs de composition connue, la règle d'additivité suivante est généralement utilisée :

$$d_{mél} = \sum d_i x_i \quad (2.24)$$

2.1.6. Densité des fractions pétrolières

a) Loi d'additivité classique

Cette méthode est applicable en considérant que la densité est une propriété additive et la fraction pétrolière comme une paraffines, puis un naphène et enfin un aromatique, elle est sous la forme :

$$d = x_P d_P + x_N d_N + x_A d_A \quad (2.25)$$

b) Corrélation de Riazi-Daubert (2005)

Pour : $70 \leq M \leq 300$ et $80 \leq T_{eb} \leq 650$ °F

$$d_{20} = 0.982554 (T_{eb})^{0.002016} (SpGr)^{1.0055} \quad (2.26)$$

- d_{20} : Densité à 20 °C (g/cm³) ;
- T_{eb} : Température d'ébullition en °R.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Pour : $300 \leq M \leq 600$ et $650 \leq T_{eb} \leq 1000$ °F

$$d_{20} = 2.83086 (M)^{0.03975} (I)^{1.13543} \quad (2.27)$$

- M : Masse molaire ;
- I : indice de corrélation ;

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.28)$$

n : indice de réfraction.³¹

2.1.7. Exemples de calcul pour les mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 4 : Exemples de calcul de la densité de quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Expérience	Type	Composé	x _i	d _i	Additivité	Dev (%)	Skander-chitour	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)
Mél1	0,7988	P	C ₈ H ₁₈	0.2	0,707	0,8035	0,59	0,8004	0,2	0,8021	0,4
		N	C ₇ H ₁₄	0.2	0,7748						
			C ₈ H ₁₆	0.2	0,7921						
		A	C ₇ H ₈	0.2	0,8743						
			C ₈ H ₁₀	0.2	0,8694						
Mél2	0,754	P	C ₆ H ₁₄	0.2	0,6638	0,7586	0,61	0,7549	0,11	0,757	0,4
			C ₇ H ₁₆	0.2	0,6882						
		N	C ₆ H ₁₂	0.2	0,7835						
			C ₇ H ₁₄	0.2	0,7748						
		A	C ₆ H ₆	0.2	0,8829						
Mél3	0,7772	P	C ₇ H ₁₆	0,3	0,6882	0,7821	0,63	0,7782	0,12	0,7797	0,3
		N	C ₆ H ₁₂	0,2	0,7835						
			C ₇ H ₁₄	0,2	0,7748						
		A	C ₆ H ₆	0,2	0,8829						
			C ₇ H ₈	0,1	0,8743						

2.1.8. Exemples de calcul pour les fractions pétrolières

³¹ **Riazi.M.R:** «Characterization and Properties of Petroleum Fractions »,ASTM stock number, First edition, USA, 2005.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Tableau 3. 5 : Exemples de calcul de la densité des fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Expérience	Riazi-Daubert	Dev (%)
Naphtas			
32-90 °C	0,6703	0,6708	0,08
90-130 °C	0,7268	0,7271	0,04
130-180 °C	0,7596	0,7597	0,02
Kérosène			
180-240 °C	0,7934	0,7928	0,07
Gas-oils			
240-340 °C	0,8335	0,8338	0,04
340-360 °C	0,8589	0,8593	0,05
360-370 °C	0,8671	0,8676	0,05
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	0,8798	0,8802	0,05
430-550 °C	0,8937	0,8944	0,08

Nous remarquons que la corrélation de Riazi-Daubert a donné de bonne estimation de la densité mais ce calcul n'aura aucune importance en ce qui concerne le logiciel car la densité ne sera pas calculée mais elle sera plutôt une entrée pour la détermination d'autres propriétés.

2.2. La masse molaire

2.2.1. Définition

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. Cette caractéristique physico-chimique très importante.

Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur «moyenne » de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière.

La variation de la masse molaire des différentes familles d'hydrocarbures en fonction du nombre d'atome de carbone est représentée dans la figure ci-dessous :

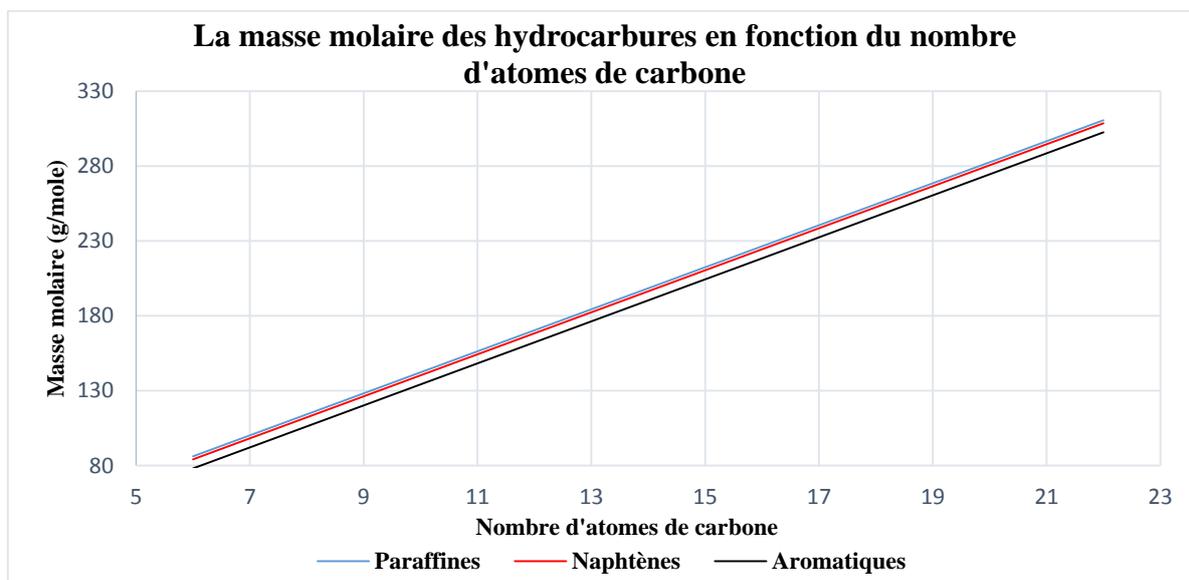


Figure 3. 4 : Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

La variation de la masse molaire des différentes familles d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition est représenté dans la figure suivante :

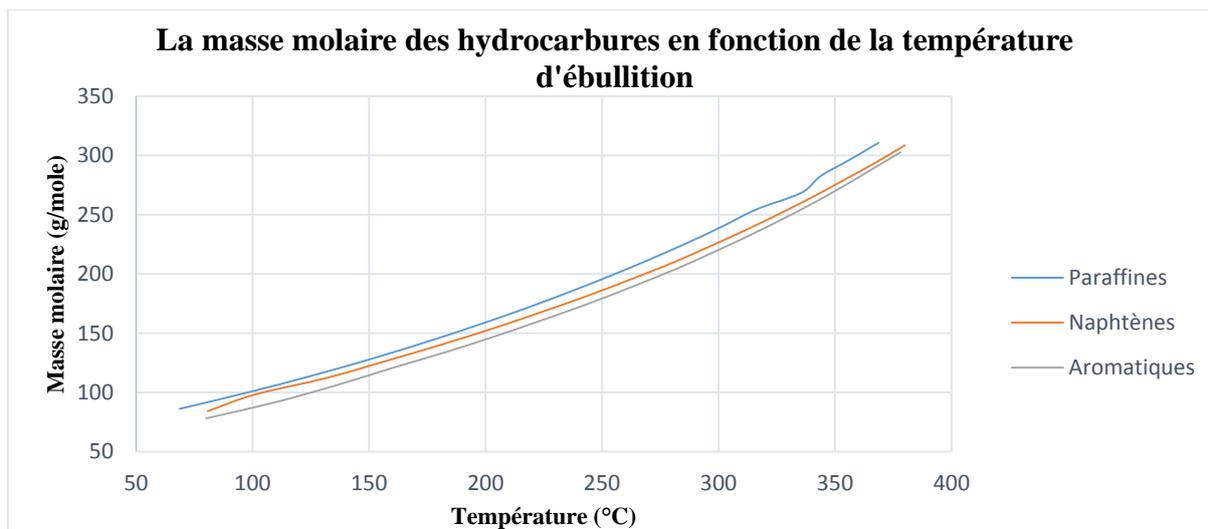


Figure 3. 5 : Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

2.2.2. Intérêt

La connaissance de la masse molaire est importante :

- Pour la détermination du bilan massique ;
- Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction ;
- C'est un indice important de la composition des produits pétroliers.

2.2.3. Mesure expérimentale

La masse molaire est accessible expérimentalement moyennant différentes méthodes : cryoscopie, ébullioscopie, osmomètre ou spectrométrie de masse.

a) Ebulliométrie

Nous savons que la température reste constante toute la durée de l'ébullition des corps purs.

Tout corps dissous (soluté) dans un liquide (solvant)élève la température d'ébullition, la méthode ébulliométrique est basée sur ce principe, suivant la loi de Raoult.⁷

b) Cryoscopie

Le point de congélation d'un solvant est proportionnel au nombre de moles de soluté qu'il contient. Ce phénomène a été découvert par le chimiste Raoult qui a établi une loi de

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

proportionnalité et il permet de déterminer la masse molaire d'un composé inconnu. Cette technique s'appelle la cryoscopie.

Loi de Raoult : cryoscopie

Elle s'écrit :

$$\Delta\theta = \frac{K n_i}{m_s} \quad (2.29)$$

En remplaçant le nombre de mole n_i par l'expression de la masse molaire M du soluté i : $n_i = m_i/M$ la relation devient :

$$\Delta\theta = \frac{K m_i}{M m_s} \Leftrightarrow M = \frac{K m_i}{\Delta\theta m_s} \quad (2.30)$$

Avec :

- $\Delta\theta$: la variation de température ;
- K : la constante cryoscopique du solvant ;
- n_i : le nombre de mole du soluté i ;
- m_s : la masse de solvant en Kg ;
- m_i : la masse du soluté i en g.

Remarque :

- Le rapport n_i/m_s s'appelle la molalité ;
- Cette propriété est utilisée pour la réalisation de mélanges réfrigérants.³²

c) Tonométrie

Pour déterminer la masse du litre normal d'une vapeur non saturante d'un liquide volatil, on utilise la méthode de Meyer.

³²Lachimie.fr. (2016) :Cryoscopie, loi de raoult et abaissement du point de congélation. Disponible sur: <http://www.lachimie.fr/definitions/cryoscopie.php>.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

On mesure le volume V d'air dégagé sous une pression p (pression atmosphérique diminuée de la pression due à la hauteur de la colonne d'eau restant dans l'éprouvette ainsi que la tension maximale de vapeur de l'eau à la température de l'eau de l'éprouvette).

$$V_0 = V \cdot \frac{P_{at} - \left(\frac{h}{13,6} + P \right)}{76 * (1 + \alpha\theta)} \quad (2.31)$$

Avec : $L_0 = M_V / V_0$

Cette relation est la combinaison de la loi de Boyle- Mariotte et Gay-Lussac.

d) Osmométrie

La pression osmotique des solutions diluées obéit approximativement aux lois des gaz parfaits.

A température constante la pression osmotique d'une solution est :

- Directement proportionnelle à la concentration massique C ;
- Inversement proportionnelle à la masse moléculaire de la substance dissoute.

$$\pi = \frac{K \cdot C}{Mm} \quad (2.32)$$

2.2.4. Détermination de la masse molaire des corps purs

a) Corrélation de Huang

Pour $M < 200$ g/mole :

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2.1197} I^{-2.089} d_4^{20} \quad (2.33)$$

Pour $M > 200$ g/mole :

$$M = 6.8654 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2.7359} I^{-2.510} d_4^{20} \quad (2.34)$$

Avec :

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

T_{eb} : Température d'ébullition en °C. ³³

b) Corrélation de Hersh (1950)

$$\log M = 0.0019764 T_{eb} + 1.99936 + \log(2.1500 - d_4^{20}) \quad (2.35)$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en °C. ³⁴

c) Corrélation de Robert

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} + 40553 PA - 3287 \quad (2.36)$$

Avec :

- d_4^{20} : densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C ;
- PA : point d'aniline. ³⁵

2.2.5. Exemples de calcul pour les hydrocarbures purs

Tableau 3. 6 : Exemples de calcul de la masse molaire de quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Formule	M	Aspen	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86,18	91,84	6,17
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	100,2	99,10	1,10
	N-Octane	C ₈ H ₁₈	114,23	106,27	6,97
	N-Nonane	C ₉ H ₂₀	128,26	113,34	11,64
	N-Decane	C ₁₀ H ₂₂	142,28	120,32	15,44
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,16	94,71	11,14
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	98,19	99,74	1,56
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	112,21	107,94	3,80
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	126,24	115,06	8,85
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	140,27	122,43	12,72
A	Benzène	C ₆ H ₆	78,11	94,56	17,39
	Toluène	C ₇ H ₈	92,14	102,25	9,89
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	106,17	111,50	4,78
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	120,19	115,81	3,65
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	134,22	123,16	8,24

³³Huang cité dans **Chitour.C.E** : « Raffinage du pétrole Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.

³⁴Hersh.K.E et col : Journal of the Institute of Petroleum, 1950.

³⁵Robert : cité dans **Chitour.C.E** : « Raffinage du pétrole Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

2.2.6. Cas des mélanges d'hydrocarbures

La détermination de la masse molaire d'un mélange de corps purs est simple et se fait par la règle d'additivité en pondérant en moles les masses molaires des différents constituants de mélange :

$$M = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} \quad (2.37)$$

2.2.7. Exemples de calcul pour les mélanges d'hydrocarbures

Tableau 3. 7 : Exemples de calcul de la masse molaire de quelques mélanges hydrocarbures

Mél	Type	Composé	x_i	M	Additivité
Mél1	P	C ₈ H ₁₈	0.2	86,18	114,23
	N	C ₇ H ₁₄	0.2	100,2	
		C ₈ H ₁₆	0.2	114,23	
	A	C ₇ H ₈	0.2	128,26	
		C ₈ H ₁₀	0.2	142,28	
Mél2	P	C ₆ H ₁₄	0.2	84,16	112,214
		C ₇ H ₁₆	0.2	98,19	
	N	C ₆ H ₁₂	0.2	112,21	
		C ₇ H ₁₄	0.2	126,24	
	A	C ₆ H ₆	0.2	140,27	
Mél3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	78,11	100,55
	N	C ₆ H ₁₄	0,2	92,14	
		C ₇ H ₁₆	0,2	106,17	
	A	C ₆ H ₆	0,2	120,19	
		C ₇ H ₈	0,1	134,22	

2.2.8. Cas des fractions pétrolières

a) La règle d'additivité

Il est possible de déterminer la masse molaire d'une fraction pétrolière, si la composition en paraffines, naphènes et aromatiques est disponible, en appliquant la règle d'additivité en moles :

$$M = x_P M_P + x_N M_N + x_A M_A \quad (2.38)$$

b) Corrélations proposées dans le projet ASPEN (1977) ³⁶

Projet ASPEN (1)

$$M = \exp(0.001423 T_{eb} + 3.6444) \quad (2.39)$$

Avec :

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

Projet ASPEN (2)

$$M = -48.16 + 0.1366 T_{eb} + 0.6705 \cdot 10^{-3} T_{eb}^2 + 0.4827 \cdot 10^{-2} API T_{eb} - 0.8078 \cdot 10^{-7} API^2 T_{eb}^2 - 0.1315 \cdot 10^{-10} API^2 T_{eb}^3 \quad (2.40)$$

T_{eb} : Température d'ébullition en K.

c) Corrélation de Kuppou-Bardon

$$M = \left(\frac{T_{eb}}{A} \right)^B \quad (2.41)$$

Avec :

- T_{eb} : Température d'ébullition en K ;
- $A = 22.31 + 1.68 K_{uop}$;
- $B = 1.27 + 0.071 K_{uop}$;
- K_{uop} : facteur de caractérisation.³⁷

d) Corrélation de l'API (1980)

$$M = 204.38 (T_{eb})^{0.118} SpGr^{1.88} \exp(0.00218 T_{eb}) \exp(-3.07 SpGr) \quad (2.42)$$

- T_{eb} : Température d'ébullition en °R ;
- SpGr: Specificgravity 60/60°F.³⁸

e) Corrélation de Riazi – Daubert ³¹

$$M = 1.6607 \cdot 10^{-4} (T_{eb})^{2.1962} SpGr^{-1.0164} \quad (2.43)$$

³⁶ASPEN: «Molecularweight of viscoushydrocarbonoilscorrelation of densitywithdensities », J.institute.petrol, 1977.

³⁷Kuppou-Bardon cité C.E.Chitour: Raffinage du pétrole, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières .Ed. OPU 1999.

³⁸API(American Petroleum Institute) : “ Technical Data Book “,1980

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Cette corrélation permet de calculer la masse molaire des hydrocarbures et des fractions pétrolières dont le nombre de carbone < 25.

Pour les hydrocarbures plus lourds ayant une masse moléculaire atteindre les 700 g/mole :

$$M = 42.965[\exp(2.097 \cdot 10^{-4} T_{eb} - 7.78712 \text{ SpGr} + 2.08476 \cdot 10^{-3} T_{eb} \text{ SpGr}) T_{eb}^{1.26007} \text{ SpGr}^{4.98308}] \quad (2.44)$$

T_{eb} : Température d'ébullition en °R ;

SpGr : Specificgravity 60/60°F.

Pour les fractions pétrolières lourdes dont le point d'ébullition ne peut être estimé, Riazi et Daubert ont développé une équation à trois paramètres incluant la viscosité cinématique basée sur la masse moléculaire des fractions lourdes dans l'intervalle 200-800 g/mole :

$$M = 223.56 \left[v_{100}^{(-1.2435 + 1.1228 \text{ SpGr})} v_{210}^{(3.4758 - 3.038 \text{ SpGr})} \right] \text{SpGr}^{-0.6665} \quad (2.45)$$

Cette équation est seulement recommandée dans le cas où la température d'ébullition n'est pas disponible et les trois paramètres d'entrée sont les viscosités cinématiques en (cSt) à 38 °C (100 °F) et 98.9 °C (210 °F) ainsi que la SpGr .

f) Corrélation de Pederson et al ³¹

$$M = \left(\frac{K_{uop}}{4.5579} \right)^{6.588} \text{SpGr}^{5.5721} \quad (2.46)$$

g) Corrélation de Penn-State ³¹

$$M = 1.435 \cdot 10^{-5} \left[\frac{(T_{eb})^{2.3776}}{\text{SpGr}^{0.9371}} \right] \quad (2.47)$$

T_{eb} : Température d'ébullition en °R ;

SpGr : Specificgravity 60/60°F.

**Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et
thermodynamiques des hydrocarbures**

2.2.9. Exemple de calcul pour les fractions pétrolières

**Tableau 3. 8 : Exemples de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières du
pétrole étudié**

Coupe	Aspen 1	Aspen 2	Kuppu- Bardon
Brut	134,27	244,10	185,20
Naphtas			
32-90 °C	91,67	144,54	86,31
90-130 °C	100,27	164,00	102,35
130-180 °C	112,52	193,31	129,37
Kérosène			
180-240 °C	129,54	232,81	167,62
Gas-oils			
240-340 °C	156,97	292,89	228,21
340-360 °C	188,77	358,59	300,04
360-370 °C	196,16	372,57	314,91
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	203,84	386,08	327,94
430-550 °C	237,71	448,87	402,91

**Tableau 3. 9 : Exemples de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières du
pétrole étudié (suite)**

Coupe	API	Pederson et al	Penn-State
Brut	175,59	205,10	178,29
Naphtas			
32-90 °C	99,97	90,16	88,27
90-130 °C	113,47	103,13	103,31
130-180 °C	134,74	126,43	129,76
Kérosène			
180-240 °C	166	159,03	167,00
Gas-oils			
240-340 °C	219,68	208,74	225,68
340-360 °C	289,30	264,64	293,88
360-370 °C	305,43	275,93	308,23
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	321,07	286,04	321,39
430-550 °C	405,06	342,70	390,28

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Vu l'absence des données expérimentales de la masse molaire, les corrélations ont été comparé entre-elles.

Les calculs précédents ont permis de choisir les méthodes de l'API, Pederson et al, Penn-State et Kuppou-Bardon pour l'affichage sur le logiciel.

2.3. La viscosité

2.3.1. Définition

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres.

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinerie, ainsi que la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tous les bruts. La viscosité est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée, c'est la viscosité cinématique, exprimée en mm^2/s . celle-ci est définie par les normes NF T60-100 ou ASTM D445.

Elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré: norme ASTM D88. Elle est exprimée alors en secondes Saybolt (S.S.U).

Deux types de viscosités sont définis:

La viscosité dynamique ou absolue qui caractérise les frictions internes entre les particules dans un même fluide. Elle est exprimée en Pa.s, remplaçant le Poise (P) ou son sous-multiple le centipoise (cP);

La viscosité cinématique qui tient compte des frictions internes entre particules et de la densité du fluide. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique et s'exprime dans le système international en stokes (St) ou centistokes (cSt). Sa mesure expérimentale consiste, le plus souvent, à déterminer le temps d'écoulement d'une quantité donnée de fluide à travers un orifice ou un tube capillaire.¹⁵

La viscosité est très sensible aux variations de température. Pour cela, il est toujours nécessaire d'indiquer la température de l'essai. Les viscosités dynamiques des liquides à 100°F et 210°F servent à caractériser les fractions pétrolières, et notamment les fractions lourdes.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Les courbes de la figure suivante montrent, qu'à nombre d'atomes de carbone constant, les viscosités des hydrocarbures liquides augmentent des paraffines aux naphthènes. De plus, l'écart entre les différentes familles s'accroît à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

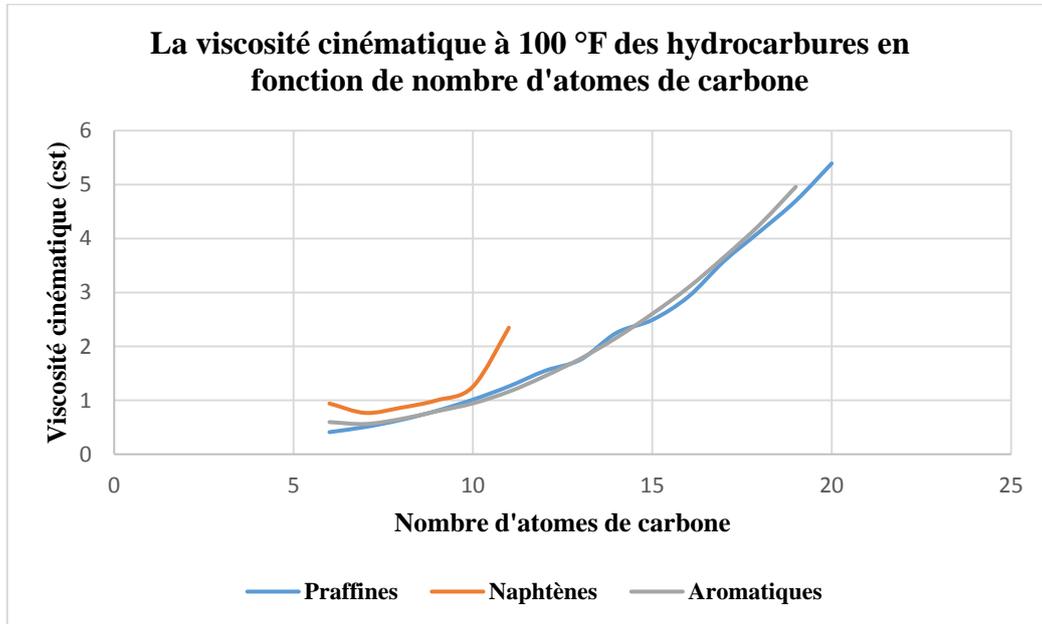


Figure 3. 6 : Variation de la viscosité à 100 °F des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

En général, la viscosité des liquides varie très rapidement avec la température, d'où la nécessité d'effectuer la mesure à une température donnée parfaitement contrôlée.

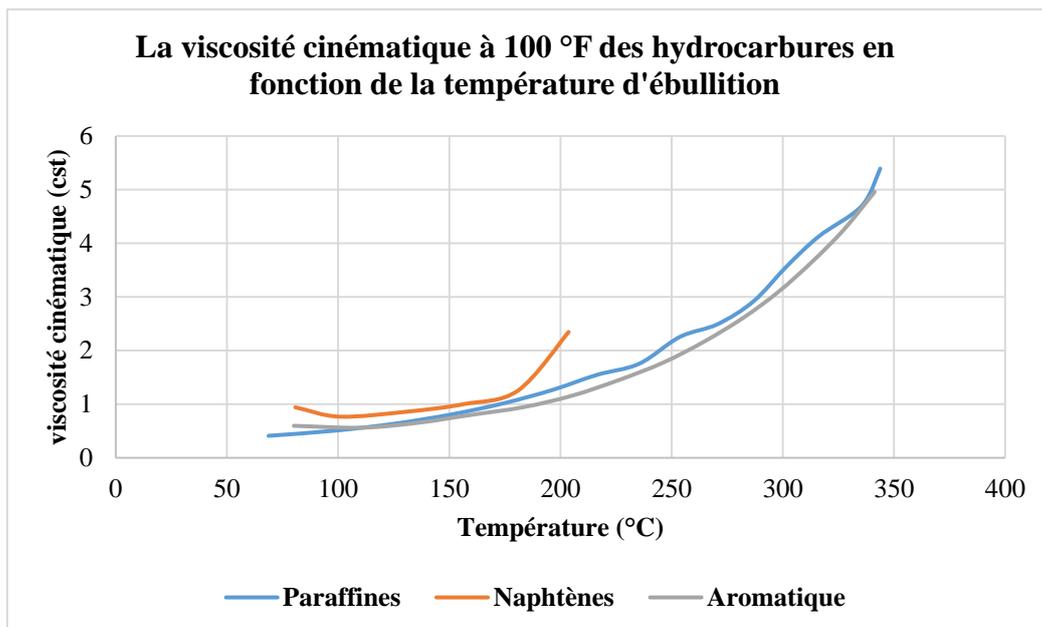


Figure 3. 7 : Variation de la viscosité à 100 °F des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

2.3.2. Intérêt :

Pour une raffinerie, la connaissance de la viscosité des pétroles bruts permet :

- La détermination du débit des fluides à travers les pipelines et les tubes des échangeurs et donc leur dimensionnement ;
- De prévoir leurs qualités de pompabilité ;
- De définir le type d'écoulement dans les canalisations ;
- Sa connaissance est nécessaire pour le calcul des débits et le choix des pompes.

2.3.3. Méthode d'analyse:

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré et cela à une température bien déterminée. Le viscosimètre le plus utilisé est le viscosimètre d'Oswald.

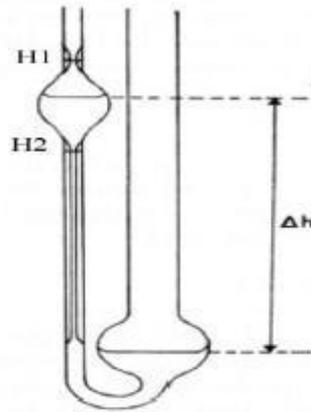


Figure 3. 8 : Viscosimètre d'Oswald

Différentes méthodes normalisées ont été élaborées pour la mesure de la viscosité cinématique des produits pétroliers :

- Viscosimètres Ubbelohde pour les produits transparents et Cannon- Fenske pour les produits opaques (ASTM D 445- 65, NF T60- 100 et IP 71/66) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un tube capillaire ;
- Viscosimètres Saybolt (ASTM D88- 56) et Engler (ASTM D 1665-61) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un orifice calibré.

2.3.4. Estimation de la viscosité dans le cas des corps purs

Parmi les méthodes de calcul des viscosités des corps purs nous pouvons citer les suivantes :

a) Equation de Souders

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$\text{Log} (\text{Log} (10 \eta)) = \frac{1 * \rho_1}{M - 2.900} (2.48)$$

Avec :

- η : viscosité absolue (cP) ;
- I : facteur de contribution ;
- ρ_1 : densité du liquide (g/cm³) ;
- M : masse moléculaire.³⁹

b) Equation d'Orrick-Erbar :

La méthode d'Orrick-Erbar relie la viscosité à la densité, la température et la masse moléculaire ; elle est dérivée de l'équation d'Antoine :

$$\ln \left(\frac{\eta}{\rho * M} \right) = A + B/T (2.49)$$

$$A = (- 6.95 + 0.21 n) + CG$$

$$B = (275 + 99n) + CG$$

Avec :

- η : viscosité liquide, (cP) ;
 - ρ : masse volumique (g/cm³) ;
 - M : masse moléculaire ;
 - T : température (K) ;
 - CG : contribution de groupe ;
 - n : nombre d'atome de carbone, autre que ceux données dans le tableau
- Cette méthode est valable pour les liquides purs à température modérée.⁴⁰

c) Equation de Mehotra

Cet auteur propose une équation assez fiable et qui peut être extrapolée aux hydrocarbures lourds.

$$\text{Log} (\eta + 0.8) = 100 * (0.01 * T)^b (2.50)$$

- η : viscosité absolue (mPa.s)
- T : température absolue (K)
- b : paramètre déterminé en fonction du nombre d'atomes effectifs (ECN)
- $b = -5.745 + 0.616 * \text{Ln}(\text{ECN}) - 40.468 * (\text{ECN})^{-1.5}$

³⁹Souders Cité dans :Chitour.C.E :« Raffinage Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Edition OPU, (1999).

⁴⁰Orrick.C and Erbar.J.H : Private communication , Dec 1974.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

L'ECN est l'Equivalent Carbon Number, c'est à dire le nombre d'atomes de carbone moyen qui représente un mélange ou une fraction pétrolière.⁴¹

Il est donné par les formules suivantes

- $ECN_p = (M - 2.016) / 14.027$ (2.51)
- $ECN_N = M / 14.027$ (2.52)
- $ECN_A = (M + 6.048) / 14.027$ (2.53)

d) Corrélation de Zidelkheir-Chitour

$$\eta = \eta(6) - P(1 - K^{(N-6)}) \quad (2.54)$$

p et k constants dépendant de la famille

$\eta(6)$: viscosité de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone.⁴²

2.3.5. Exemple de calcul

Tableau 3. 10 : Exemples de calculs de la viscosité à 100 °F pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience à 100°F (cSt)	Souders	Dev (%)	Zidelkheir -Chitour	Dev (%)
P	C ₆ H ₁₄	0,9407	0,5901	29,80	0,5059	51,41
	C ₇ H ₁₆	0,766	0,7392	16,80	0,6302	37,00
	C ₈ H ₁₈	0,8634	0,8355	19,81	0,7863	27,30
	C ₉ H ₂₀	1,001	1,0002	25,36	0,9768	28,37
	C ₁₀ H ₂₂	1,2539	0,5878	16,39	0,7508	48,68
N	C ₆ H ₁₂	0,4095	0,7760	21,78	0,8290	30,10
	C ₇ H ₁₄	0,505	0,9206	14,08	0,9896	22,63
	C ₈ H ₁₆	0,6372	1,0989	8,48	1,2210	20,54
	C ₉ H ₁₈	0,807	0,6382	13,87	0,5452	2,80
	C ₁₀ H ₂₀	1,013	0,8760	18,15	0,6256	18,53
A	C ₆ H ₆	0,5959	0,9717	21,99	0,7673	3,82
	C ₇ H ₈	0,5605	1,1804	25,14	0,9422	0,12
	C ₈ H ₁₀	0,7415	0,5901	29,80	0,5059	51,41
	C ₉ H ₁₂	0,7966	0,7392	16,80	0,6302	37,00
	C ₁₀ H ₁₄	0,9433	0,8355	19,81	0,7863	27,30

⁴¹**Mehotra.A.K** : «correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbon», The Canadian Journal Of Chemical Engineering, vol 72, June, 1994.

⁴²**Zidelkheir.B** : « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes », Thèse de Magister, dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.

**Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et
thermodynamiques des hydrocarbures**

**Tableau 3. 11 : Exemples de calculs de la viscosité à 210 °F pour quelques
hydrocarbures purs**

Type	Composé	Expérience à 210°F (cSt)	Souders	Dev (%)	Zidelkheir -Chitour	Dev (%)
P	C ₆ H ₁₄	0,4343	0,4877	12,30	0,3059	41,97
	C ₇ H ₁₆	0,5123	0,5570	8,73	0,3622	41,45
	C ₈ H ₁₈	0,5759	0,5991	4,03	0,4285	34,40
	C ₉ H ₂₀	0,6881	0,6657	3,26	0,5045	36,39
	C ₁₀ H ₂₂	0,3521	0,4916	39,62	0,3956	12,35
N	C ₆ H ₁₂	0,3995	0,5768	44,38	0,4591	14,93
	C ₇ H ₁₄	0,4697	0,6362	35,45	0,5366	14,25
	C ₈ H ₁₆	0,5525	0,7043	27,48	0,6233	12,82
	C ₉ H ₁₈	0,3429	0,5129	49,58	0,3197	7,25
	C ₁₀ H ₂₀	0,4238	0,6129	44,62	0,3570	18,71
A	C ₆ H ₆	0,4524	0,6519	44,10	0,4208	7,51
	C ₇ H ₈	0,5165	0,7284	41,03	0,4930	4,77
	C ₈ H ₁₀	0,4343	0,4877	12,30	0,3059	41,97
	C ₉ H ₁₂	0,5123	0,5570	8,73	0,3622	41,45
	C ₁₀ H ₁₄	0,5759	0,5991	4,03	0,4285	34,40

2.3.6. Estimation de la viscosité dans le cas des mélanges de corps purs

La viscosité est une propriété non additive, cependant certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité du Log.Log de la viscosité des différents composés d'un mélange :

$$\text{Log(Log}(\eta_{\text{mel}})) = \sum x_i(\text{Log(Log}(\eta_i))) \quad (2.55)$$

Différentes méthodes ont été proposées pour estimer la viscosité d'un mélange de composition qualitative et quantitative connue, nous citerons les équations les plus courantes.

2.3.7. Estimation de la viscosité dans le cas des fractions pétrolières

a) Additivité

En admettant la règle d'additivité énoncée, auparavant, et connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphtènes et aromatiques, nous pourrions écrire

$$\text{Log(Log}(\eta)) = X_P(\text{Log(Log}(\eta_P))) + X_N(\text{Log(Log}(\eta_N))) + X_A(\text{Log(Log}(\eta_A))) \quad (2.56)$$

$\eta_P, \eta_N, \eta_A, X_P, X_N, X_A$ viscosités dynamiques et fractions molaires respectivement des paraffines, des naphtènes et des aromatiques.

b) Corrélation de Beg- Amin- Hussein (1988)

Cette corrélation fait appel à la connaissance de deux grandeurs : la densité et la température. Elle est donnée par :

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2.57)$$

Avec :

- η : viscosité cinématique (centistokes)
- T : température (K)
- A, B : constantes données par les relations suivantes :
 $A = -0.0339 (\text{API})^{0.188} + 0.241 (T_{\text{eb}}/B)$
 $B = \exp(5.471 + 0.00342 T_{\text{eb}})$
- T_{eb} : température d'ébullition à 50% vol, en K
- API : densité en °API.⁴³

c) Corrélation d'Abbott-Kaufman-Domash⁴⁴

Abbot, Kaufman et Domash ont développé de nouvelles corrélations aux deux températures d'études 100 et 210°F qui font appel à la densité API et au facteur Kuop

$$\begin{aligned} \text{Log } \mu_{100^\circ\text{F}} &= 4,39371 - 1,94733 \text{ Kuop} + 0,12769 \text{ Kuop}^2 + 3,2629 \cdot 10^{-4} \text{ API}^2 \\ &- 1,18246 \cdot 10^{-2} \text{ Kuop API} \\ &+ \frac{0,171617 \text{ Kuop}^2 + 10,9943 \text{ API} + 9,50663 \cdot 10^{-2} \text{ API}^2 - 0,860218 \text{ Kuop API}}{\text{API} + 50,3642 - 4,78213 \text{ Kuop}} \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \text{Log } \mu_{210^\circ\text{F}} &= -0,463634 + 0,166532 \text{ API} + 5,13447 \cdot 10^{-4} \text{ API}^2 \\ &- 8,48995 \cdot 10^{-3} \text{ Kuop API} \\ &+ \frac{8,0325 \cdot 10^{-2} \text{ Kuop} + 1,24899 \text{ API} + 0,19768 \text{ API}^2}{\text{API} + 26,786 - 2,6296 \text{ Kuop}} \end{aligned} \quad (2.59)$$

La viscosité cinématique est une propriété nécessaire pour le calcul de paramètres tels que VCG pour la détermination des compositions des fractions pétrolières. Elle est donnée à deux températures de référence (37.38°C et 98.89°C), pour plus de simplicité dans l'écriture, la référence des températures est à 38 et 99°C (100 et 210°F). La viscosité cinématique diminue avec la température.

La viscosité des fractions pétrolières est l'un des paramètres les plus difficiles à prédire, en particulier pour les fractions très lourdes⁴⁵

⁴³Beg, S.A, Amin.B.M, and Hussain.I: "Generalized Kinematic Viscosity—Temperature Correlation For Undefined Petroleum Fractions". The Chemical Engineering Journal 38.2, 1988.

⁴⁴Abbott.M. M, Kaufmann.T.G and Domash.L: "A Correlation For Predicting Liquid Viscosities Of Petroleum Fractions". Can. J. Chem. Eng. 49.3,1971.

⁴⁵C.E.Chitour, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières », Tome2, édition OPU, Alger, (1983).

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

d) Corrélations de l'API³⁸

$$\begin{aligned} \log v_{(100^{\circ}F)} = & -1.2926 + 9.461 * 10^{-3} * K_{UOP} \\ & + \frac{9.9538 * 10^{-2} * K_{UOP}^2 + 3.0522 * K_{UOP}}{API + 113.74 - 10.216 * K_{UOP}} \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\log v_{(210^{\circ}F)} = -0.878 + \frac{3.0952 K_{UOP} - 5.8946}{API + 121.12 - 10.725 K_{UOP}} \quad (2.61)$$

v : viscosité dynamique à 100 et 210°F.

2.3.8. Exemples de calcul

Tableau 3. 12 : Exemples de calcul de la viscosité pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x_i	Beg.Amin et Hussein	Dev (%)	API	Dev (%)	Abbott et coll	Dev (%)
Mél1	0,544	P	C ₈ H ₁₈	0.2	0,518	5	0,545	0,18	0,58	6,2
		N	C ₇ H ₁₄	0.2						
			C ₈ H ₁₆	0.2						
		A	C ₇ H ₈	0.2						
			C ₈ H ₁₀	0.2						
Mél2	0,486	P	C ₆ H ₁₄	0.2	0,35	27,9	0,396	18,5	0,409	15,84
			C ₇ H ₁₆	0.2						
		N	C ₆ H ₁₂	0.2						
			C ₇ H ₁₄	0.2						
		A	C ₆ H ₆	0.2						
Mél3	0,516	P	C ₇ H ₁₆	0,3	0,395	23,4	0,429	16,8	0,463	10,3
		N	C ₆ H ₁₂	0,2						
			C ₇ H ₁₄	0,2						
		A	C ₆ H ₆	0,2						
			C ₇ H ₈	0,1						

Tableau 3. 13 : Exemples de calculs de la viscosité à 100 °F pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	V ₁₀₀ expérimentale	V ₁₀₀ (API)	Dev (%)	V ₁₀₀ A-K-D	Dev (%)
Brut	2,355	2,678	12,07	2,356	0,08
Kérosène					

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

180-240 °C	1,451	1,427	1,63	1,350	6,90
Gas-oils					
240-340 °C	3,594	3,410	5,09	3,3	8,17
340-360 °C	9,432	10,556	10,64	8,901	5,62
360-370 °C	12,14	14,422	15,82	11,605	4,39
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	23,58	20,284	13,97	15,733	33,27
430-550 °C	70,75	104,620	32,37	48,019	32,12

Tableau 3. 14 : Exemples de calculs de la viscosité à 210 °F pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	V ₂₁₀ expérimental	V ₂₁₀ (API)	Dev %	V ₂₁₀ A-K-D	Dev %
Kérosène					
180-240 °C	0,7	0,818	14,52	0,650	7,09
Gas-oils					
240-340 °C	1,317	1,342	1,91	1,281	2,70
340-360 °C	2,4	2,528	5,09	2,551	5,94
360-370 °C	2,878	2,999	4,05	3,034	5,16
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	4,641	3,596	22,51	3,663	21,06
430-550 °C	9,157	8,783	4,07	7,103	22,42

Malgré les déviations relativement importantes pour les fractions lourdes ; les corrélations de l'API et de Abbott, Kaufmann et Domash ont été prises pour l'affichage sur le logiciel vu l'insuffisance des corrélations pour la prédiction de la viscosité.

3. Propriétés thermiques

3.1. La température d'ébullition

La température d'ébullition est une caractéristique propre à chaque substance. Elle est définie comme étant la température à laquelle s'effectue la vaporisation d'un liquide à une pression donnée. Dans le diagramme de phases P-T, l'ébullition est représentée par la courbe de tension de vapeur. La température d'ébullition est dite normale lorsque la pression est égale à 1 atmosphère.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Contrairement aux corps purs, la vaporisation d'un mélange s'effectue suivant un intervalle de températures. Ainsi, en chauffant un mélange, les constituants se vaporiseront un par un dès que leur température d'ébullition respective est atteinte.

En pondérant les températures d'ébullition des constituants contenus dans le mélange, trois températures moyennes sont définies selon que [es fractions considérées sont molaires, volumiques ou massiques. La moyenne de ces trois températures est appelée température moyenne pondérée « T_{mav} » ou mean average température. Lorsque les constituants du mélange ont des points d'ébullition proches, les températures moyennes molaires, volumique et massique convergent toutes vers une même valeur, soit celle de la température mean average T_{mav} .³⁰

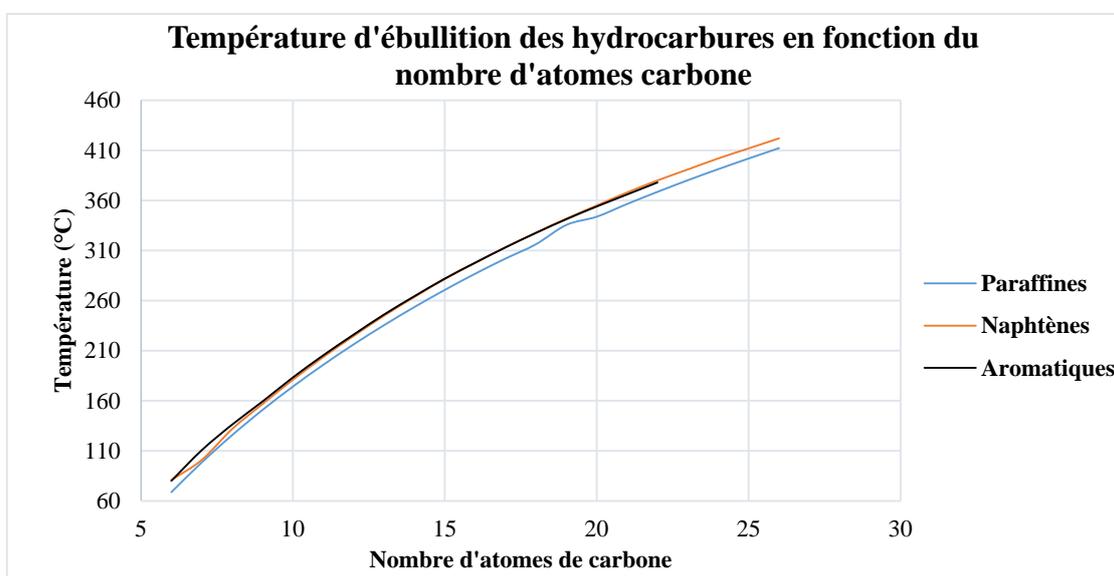


Figure 3. 9: Température d'ébullition des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

On remarque que la température d'ébullition des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone, ceci est dû à l'augmentation des forces intermoléculaires lorsque la longueur de la chaîne augmente.

La ramification sur le squelette de la chaîne carbonée principale réduit le point d'ébullition, car sa présence éloigne les chaînes principales et diminue donc les forces d'attraction entre elles.

Concernant les naphthènes, les tensions des cycles résultent un point d'ébullition supérieur à celui des paraffines pour un même nombre d'atomes de carbone. Il en est de même pour les aromatiques.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Pour un même nombre d'atomes de carbone, la température d'ébullition croît du paraffines aux aromatiques.

3.1.1. Méthodes d'estimation de la température d'ébullition pour les hydrocarbures purs

a) Equation de Stiel et Thodos (1962)

Elle est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_{eb} = 1209 - \frac{1163}{1 + 0.0742 N^{0.85}} \quad (2.62)$$

- T_{eb} : température d'ébullition normale (K)
- N : nombre d'atome de carbone dans le composé.⁴⁶

b) Equation de Kreglewski-Zwolinski (1973)

Cette équation est valable pour la famille des alcanes.

$$\ln(1071.28 - T_{eb}) = 6.97596 - 0.116307 N^{2/3} \quad (2.63)$$

- T_{eb} : température d'ébullition normale.
- N : nombre d'atomes de carbone.⁴⁷

c) Corrélation de Zidelkheir- Chitour⁴²

Ces auteurs ont proposé deux types de corrélations basées sur la contribution de groupement CH₂ à pression atmosphérique.

Corrélation de type I

$$T_{eb} = (T_{eb})_6 + P[1 - K^{(N-6)}] \quad (2.64)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en °C
- N : nombre d'atome de carbone N>6
- P, K : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures.

Tableau 3. 15: Valeurs des constantes P et K de l'équation de Zidelkheir-Chitour pour les différentes familles d'hydrocarbures

Famille	Paraffine	Naphtène	Aromatique
K	0.9489519	0.945127	0.9462879
P	535.3766	523.1084	508.363

⁴⁶Stiel.L and Thodos.G : The normal boiling points and critical constants of saturated aliphatic hydrocarbons. AIChE Journal, 8(4), pp.527-529, 1962

⁴⁷Kreglewski.A, Wilhoit.R and Zwolinski.B : Thermodynamic properties of conformational mixtures calculated from the hard-sphere equation of state. The Journal of Physical Chemistry, 77(18), pp.2212-2217, 1973.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Corrélation de type II

C'est une corrélation polynomiale dont la variable est le nombre d'atome de carbone.

$$T_{eb} = A + B N + C N^2 + D N^3 + E N^4 \quad (2.65)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en °C ;
- N : nombre d'atomes de carbone $N > 6$;
- A, B, C, D, E : constantes dépendantes des familles d'hydrocarbures.

Tableau 3. 16 : Les valeurs des constantes A, B, C, D et E de Zidelkhier-Chitour pour les différentes familles d'hydrocarbures

Famille	Paraffine	Naphtène	Aromatique
A	158.708	-159.169	-129.48
B	47.0	47.219	41.8418
C	-1.74186	-1.60583	-1.25282
D	0.0400437	0.030206	0.0217178
E	-0.000392	-0.0002	-0.0001609

d) Corrélation de Riazi-Daubert

$$T_{eb} = 3.76587[\exp(3.7741 \cdot 10^{-3} M + 2.98404 SpGr - 4.25288 \cdot 10^{-3} M SpGr)]M^{0.40167}SpGr^{-1.58262} \quad (2.66)$$

- T_{eb} : Température d'ébullition en K.
- M : masse molaire ;
- SpGr : Specific gravity 60/60 °F.

Cette corrélation est applicable pour les hydrocarbures et les fractions pétrolières avec : $M = [70-300]$.³¹

3.1.2.Exemples de calcul

Tableau 3. 17 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques hydrocarbures purs

Type	Formule	N _C	Expérience (°C)	Stiel-Thodos	Dev (%)	Kreglewski-Zwolinski	Dev (%)	Zidelkheir - Chitour I	Dev(%)
P	C ₆ H ₁₄	6	68,73	68,12	0,90	68,95	0,32	68,73	0,00
	C ₇ H ₁₆	7	98,42	97,90	0,53	98,64	0,22	96,06	2,46
	C ₈ H ₁₈	8	125,67	125,14	0,43	125,81	0,11	121,99	3,01
	C ₉ H ₂₀	9	150,82	150,20	0,41	150,88	0,04	146,61	2,87
	C ₁₀ H ₂₂	10	174,16	173,37	0,45	174,15	0,00	169,96	2,47
N	C ₆ H ₁₂	6	80,74	68,12	18,53	68,95	17,10	80,74	0,00

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

	C ₇ H ₁₄	7	100,93	97,90	3,10	98,64	2,33	109,44	8,43
	C ₈ H ₁₆	8	131,78	125,14	5,31	125,81	4,75	136,57	3,64
	C ₉ H ₁₈	9	156,72	150,20	4,34	150,88	3,87	162,21	3,50
	C ₁₀ H ₂₀	10	180,94	173,37	4,37	174,15	3,90	186,45	3,04
A	C ₆ H ₆	6	80,10	68,12	17,5 9	68,95	16,1 7	80,10	0,00
	C ₇ H ₈	7	110,62	97,90	12,9 9	98,64	12,1 5	107,41	3,00
	C ₈ H ₁₀	8	144,43	125,14	15,4 2	125,81	14,8 0	133,24	8,39
	C ₉ H ₁₂	9	159,24	150,20	6,02	150,88	5,54	157,69	0,98
	C ₁₀ H ₁₄	10	183,27	173,37	5,71	174,15	5,24	180,83	1,35

Tableau 3. 18 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Formule	N _C	Expérience (°C)	Riazi-Daubert	Dev(%)	Zidelkheir-Chitour II	Dev(%)
P	C ₆ H ₁₄	6	68,73	66,28	3,69	68,73	0,01
	C ₇ H ₁₆	7	98,42	94,25	4,43	97,73	0,70
	C ₈ H ₁₈	8	125,67	120,43	4,35	124,71	0,77
	C ₉ H ₂₀	9	150,82	145,03	4,00	149,82	0,67
	C ₁₀ H ₂₂	10	174,16	168,25	3,51	173,23	0,54
N	C ₆ H ₁₂	6	80,74	80,32	0,52	72,60	11,21
	C ₇ H ₁₄	7	100,93	103,48	2,53	102,56	1,61
	C ₈ H ₁₆	8	131,78	130,29	1,15	130,46	1,02
	C ₉ H ₁₈	9	156,72	153,42	2,16	156,44	0,18
	C ₁₀ H ₂₀	10	180,94	175,21	3,27	180,64	0,17
A	C ₆ H ₆	6	80,10	95,45	19,17	80,95	1,06
	C ₇ H ₈	7	110,62	118,18	6,83	109,09	1,41
	C ₈ H ₁₀	8	144,43	144,66	0,16	135,53	6,56
	C ₉ H ₁₂	9	159,24	161,23	1,25	160,39	0,72
	C ₁₀ H ₁₄	10	183,27	180,83	1,35	183,76	0,27

3.1.3. Cas des mélanges d'hydrocarbures

La température d'ébullition n'est pas une propriété additive, mais on peut appliquer la règle d'additivité comme première approximation si les constituants du mélange ont des points d'ébullition voisins. Dans ce cas, la température moyenne est calculée de la manière suivante :

$$T_{eb} = \frac{\sum T_{ebi} x_i}{\sum x_i} \quad (2.67)$$

- T_{eb} : température d'ébullition du mélange.
- x_i, T_{ebi} : fraction molaire et température d'ébullition du constituant i

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

3.1.4. Exemple de calcul

Tableau 3. 19 : Exemples de calcul de la température d'ébullition pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Expérience (K)	Type	Composé	x_i	$(T_{eb})_i$	additivité	Dev (%)
Mél1	394,36	P	C ₈ H ₁₈	0.2	394,36	394,19	0,04
		N	C ₇ H ₁₄	0.2	394,36		
			C ₈ H ₁₆	0.2	394,36		
		A	C ₇ H ₈	0.2	394,36		
			C ₈ H ₁₀	0.2	394,36		
Mél2	358,88	P	C ₆ H ₁₄	0.2	341,88	358,93	0,02
			C ₇ H ₁₆	0.2	371,57		
		N	C ₆ H ₁₂	0.2	353,89		
			C ₇ H ₁₄	0.2	374,08		
		A	C ₆ H ₆	0.2	353,25		
Mél3	358,88	P	C ₇ H ₁₆	0,3	371,57	366,09	2,01
		N	C ₆ H ₁₂	0,2	353,89		
			C ₇ H ₁₄	0,2	374,08		
		A	C ₆ H ₆	0,2	353,25		
			C ₇ H ₈	0,1	383,77		

On remarque que la règle d'additivité donne une bonne estimation de la température d'ébullition moyenne d'un mélange d'hydrocarbures que si les points d'ébullition sont voisins.

L'erreur est d'autant plus importante quand l'écart entre les points d'ébullition des composés est important.

3.1.5. Cas des fractions pétrolières

Pour les fractions pétrolières étroites ou l'intervalle de température est autour d'une dizaine de degrés, la température moyenne d'ébullition est prise comme la moyenne arithmétique de températures initiale et finale de la coupe :

$$T_{mav} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (2.69)$$

a) La règle d'additivité

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Il est possible d'estimer la température moyenne d'ébullition d'une fraction pétrolière si la composition par familles chimiques est disponible. Dans ce cas, on admet que la fraction est constituée de trois hydrocarbures purs appartenant aux trois familles de référence, et on détermine les températures d'ébullition de ces composés à partir des corrélations des corps purs puis on estime la température moyenne de la fraction en appliquant l'additivité :

$$T_{mav} = T_{mav P}X_P + T_{mav N}X_N + T_{mav A}X_A \quad (2.70)$$

b) Détermination graphique à partir d'abaques

Pour les fractions pétrolières, nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition correspondant à la température du point 50% de la distillation. Celle-ci est déterminée à partir des courbes de distillation TBP et ASTM en rajoutant des incréments à la température moyenne pondérée T_{mav} .

Selon les différents pourcentages des fractions recueillies, on obtient trois températures moyennes d'ébullition, correspondant au point 50% ; volumétrique(T_V), pondérale(T_P), et molaire(T_m). La valeur moyenne pondérée des trois valeurs précédentes est appelée la température moyenne pondérée ou température mean-average (T_{mav}). La température mean-average est déterminée par des abaques.

La détermination de la T_{mav} à partir des abaques nécessite la connaissance des points de la distillation TBP ou ASTM suivants : T (10%), T (50%), T (70%), T (90%) et T (100%).

La température volumétrique pour un pétrole brut s'écrit, à partir de la TBP :

$$T_V = \frac{T(10\%) + 4 * T(50\%) + T(100\%)}{6} \quad (2.71)$$

A partir de la courbe ASTM on peut déduire la température volumétrique pour les fractions pétrolières :

$$T_V = \frac{T(10\%) + 2 * T(50\%) + T(90\%)}{4} \quad (2.72)$$

La pente S s'écrit :

$$S = \frac{T(70\%) - T(10\%)}{60} \quad (2.73)$$

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Il est nécessaire de définir alors les incréments nécessaires pour atteindre les autres températures, la température moléculaire T_m , la température pondérale T_P et enfin la température pondérée T_{mav} .

- $T_v = T_p + \beta$
- $T_v = T_m + \gamma$
- $T_v = T_{mav} + \alpha$

α , β et γ sont des incréments lus sur des abaques, on porte l'incrément en fonction de la pente, pour les températures volumétriques considérées.⁴⁸

⁴⁸C.E. Chitour : « Raffinage Tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, (1999).

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

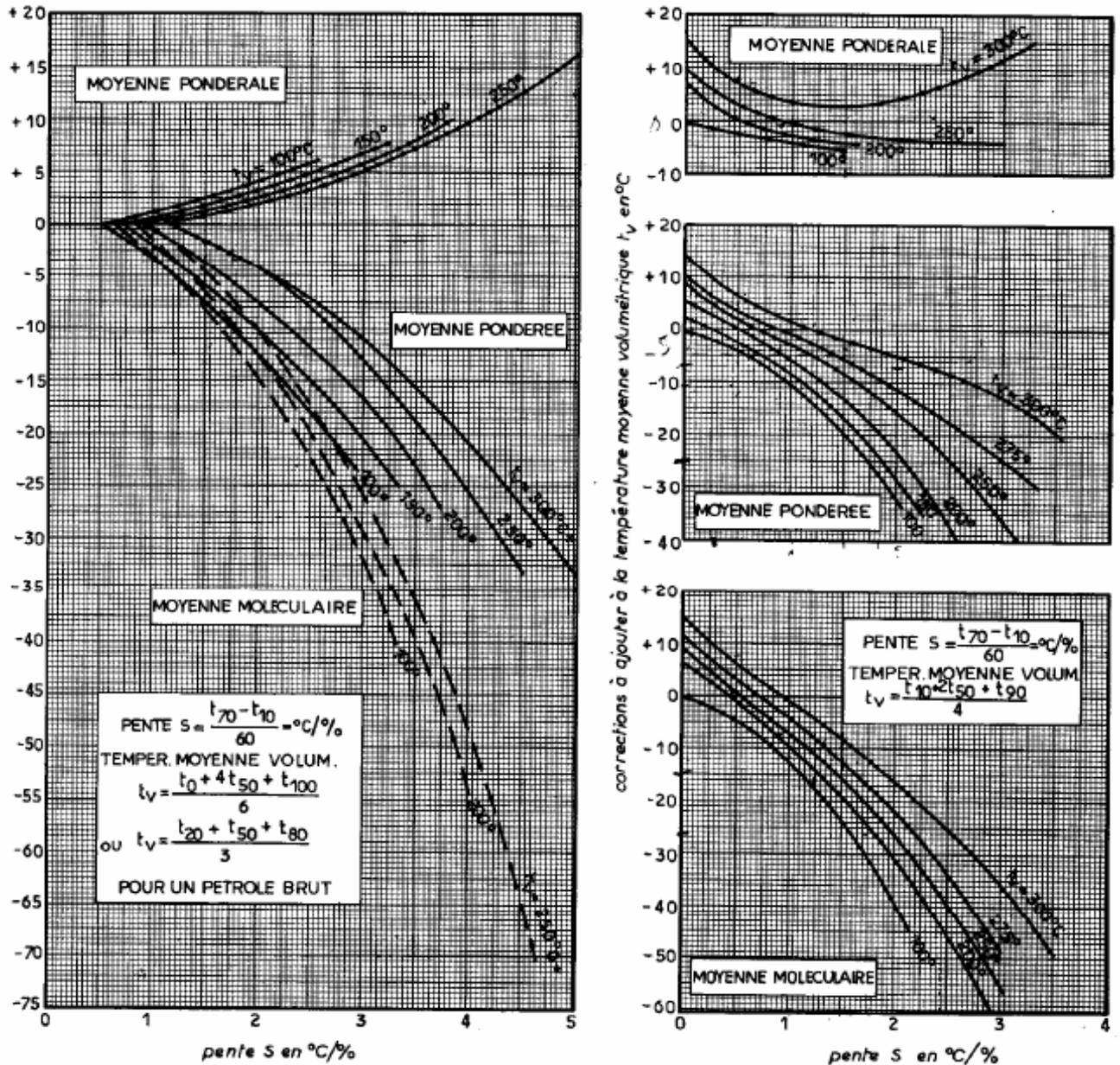


Figure 3. 10 : Détermination de la température moyenne d'ébullition des pétroles bruts et des fractions pétrolières à partir de la TBP (figure de gauche) et à partir de l'ASTM (figure de droite)²⁴

c) A partir du facteur de caractérisation Kuop

$$T_{mav} = (Kuop SpGr)^3 \quad (2.74)$$

T_{mav} : en °R

d) A partir de la courbe de la distillation TBP par balancement des aires

Pour les fractions pétrolières larges et si la courbe de la distillation TBP est disponible, la température d'ébullition moyenne peut être considéré comme étant le point d'intersection

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

de la courbe avec une horizontale pour laquelle les aire délimitées par la courbe et l'horizontale sont presque égales.

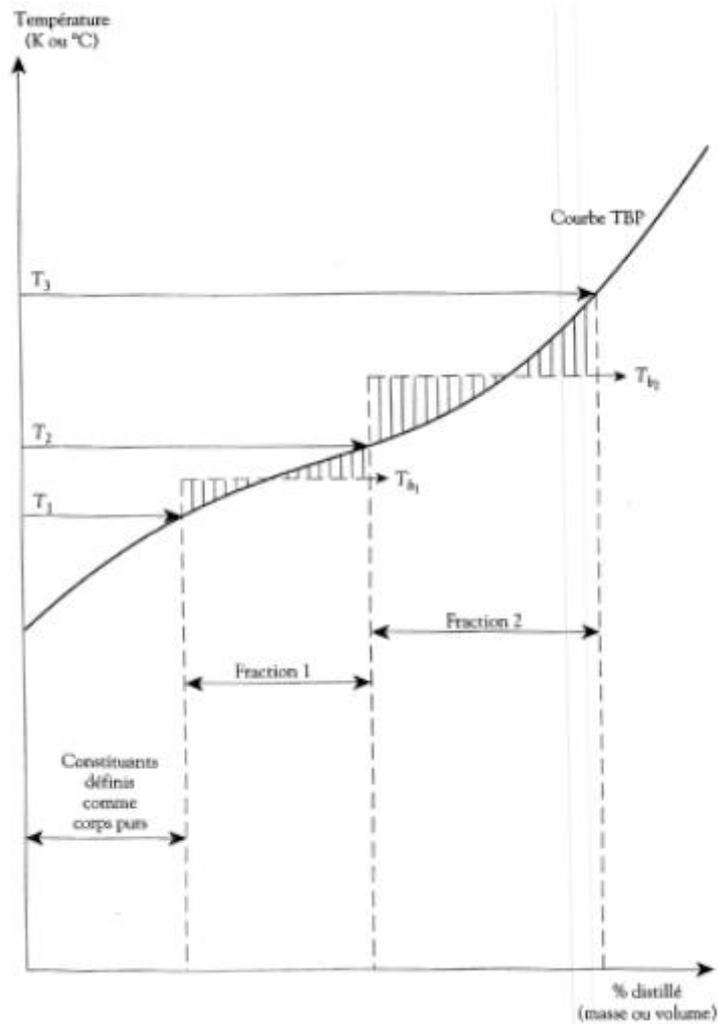


Figure 3. 11 : Détermination de la température d'ébullition des fractions pétrolières larges à partir de la courbe TBP par balancement des aires⁶

3.1.6. Exemples de calcul

Le pétrole brut pris comme exemples est celui cité dans la partie 2 (partie expérimentale), la température d'ébullition moyenne a été calculée pour les fractions larges par les différentes méthodes citées précédemment.

**Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et
thermodynamiques des hydrocarbures**

**Tableau 3. 20 : Exemples de calcul de la température moyenne d'ébullition pour les
fractions larges du pétrole étudié**

Coupe	T_{mav} (à partir d'abaques) °C	T_{mav} (balancement des aires) °C	T_{mav} (à partir du Kuop)
Brut	217	**	262
Naphtas			
32-90 °C	*	68	***
90-130 °C	105	103	***
130-180 °C	149	148	***
Kérosène			
180-240 °C	205	203	***
Gas-oils			
240-340 °C	280	278	***
340-360 °C	*	350	***
360-370 °C	*	365	***
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	*	380	***
430-550 °C	*	440	***

* : La détermination de la température d'ébullition de ces fractions n'est pas possible à partir des abaques car leurs T_v n'est pas dans le domaine des températures fixé dans les abaques.

** : La méthode de balancement des aires n'est applicable que pour des fractions pétrolières.

*** : La détermination à partir du Kuop n'est pas applicable pour les fractions à cause de l'indisponibilité des valeurs du Kuop.

3.2. Température de congélation

3.2.1. Définition

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

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

Les températures de congélation des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone. Les n-paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les naphthéniques ont, quant à eux, des températures intermédiaires entre les deux autres familles comme le montre les courbes de la figure suivante :

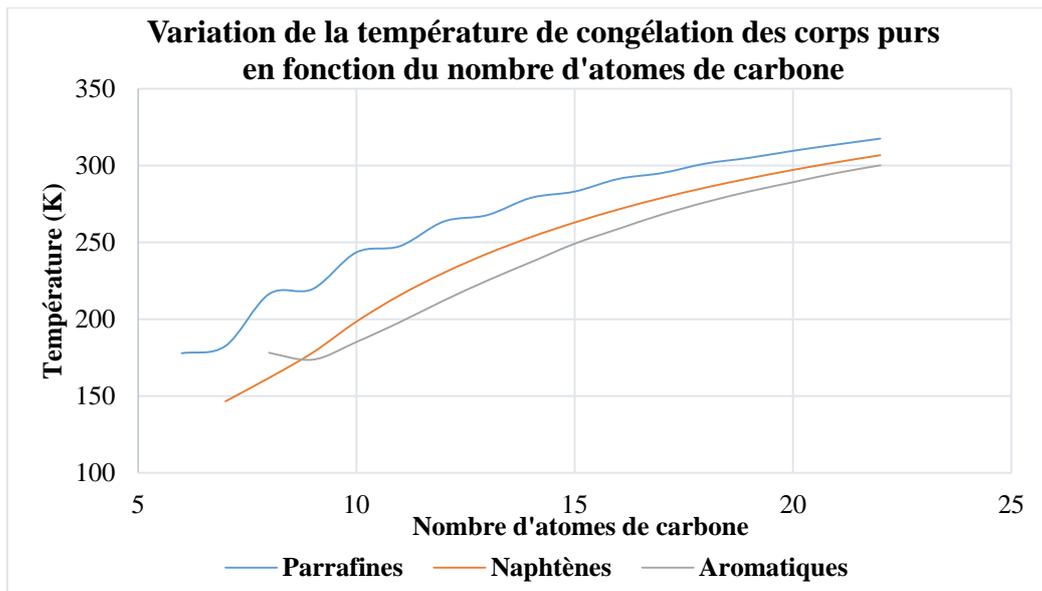
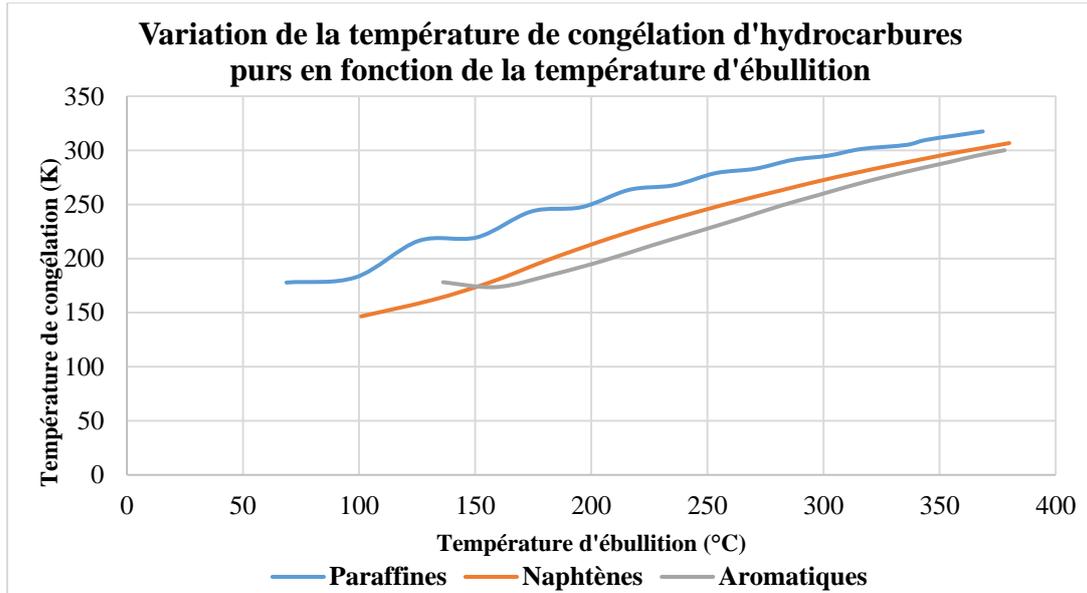


Figure 3. 12 : Température de congélation des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes du carbone



**Figure 3. 13 : Température de congélation des hydrocarbures purs en fonction de la
température d'ébullition**

3.2.2. Détermination expérimentale

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

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

3.2.3. Estimation de la température de congélation des hydrocarbures purs

a) Corrélation de Skander-Chitour (1997)

$$T_{cg} = a + \frac{b}{\left[1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d\right]} \quad (2.75)$$

- T_{cg} : est la température de congélation en K ;
- N_c : est le nombre d'atome de carbone de la substance ;
- a, b, c et d sont des constantes données par chaque familles d'hydrocarbures.³⁰

**Tableau 3. 21 : Constantes de la corrélation de Skander-Chitour de la température de
congélation pour les différentes familles d'hydrocarbures**

Familles	a	b	c	d
n-Paraffines	-770.53861	1180.7893	1.3256327	-0.876837
i-Paraffines	-243.74027	675.15745	4.8971251	-0.95684496

**Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et
thermodynamiques des hydrocarbures**

Naphtènes	42.738796	321.49759	10.277102	-2.0254526
Aromatiques	162.20484	177.82081	15.485925	-3.7735526

b) Corrélation de Dermoune-Chitour (1990)

Paraffines : $35 < T_{eb} < 175$ °C :

$$T_{cg} = 1.24325772359 \cdot 10^{-7} T_{eb}^5 - 6.7176192338 \cdot 10^{-5} T_{eb}^4 + 0.013784265017 T_{eb}^3 - 1.32801564887 T_{eb}^2 + 59.8154375964 T_{eb} - 826.990282224 \quad (2.76)$$

Naphtènes : $50 < T_{eb} < 185$ °C :

$$T_{cg} = 5.42335360079 \cdot 10^{-7} T_{eb}^5 - 0.000335273453169 T_{eb}^4 + 0.0800058889636 T_{eb}^3 - 9.1314287506 T_{eb}^2 + 492.144165066 T_{eb} - 9651.996291 \quad (2.77)$$

Aromatiques : $80 < T_{eb} < 185$ °C :

$$T_{cg} = 1.01318179426 \cdot 10^{-5} T_{eb}^4 - 0.00571829253388 T_{eb}^3 + 1.1981994297 T_{eb}^2 - 110.525004762 T_{eb} + 3965.68569807 \quad (2.78)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en °C.
- T_{cg} : température de congélation en °C. ²⁸

c) Corrélation de Riazi-Al Sahhaf (1995)

$$(T_{cg})_P = 397 - \exp(6.5096 - 0.14187 M^{0.47}) \quad (2.79)$$

$$(T_{cg})_N = 370 - \exp\left(6.52504 - 0.04945 M^{\frac{2}{3}}\right) \quad (2.80)$$

$$(T_{cg})_A = 395 - \exp(6.53599 - 0.04912 M^{2/3}) \quad (2.81)$$

- T_{cg} : température de congélation en K ;
- M : la masse moléculaire. ⁴⁹

d) Corrélation de Bouamra-Chitour (1991)

Pour les hydrocarbures purs lourds, Bouamra et Chitour proposent une corrélation pour calculer la température de congélation pour chaque famille d'hydrocarbures, paraffines, naphtènes et aromatiques ayant une température d'ébullition comprise entre 200 et 350°C.

⁴⁹Riazi, M. and Al-Sahhaf, T:Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(11), pp.4145-4148, 1995.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$(T_{cg})_P = 140.433 + 0.2755 T_{eb} - 1.3946 \cdot 10^{-3} d_4^{20} \quad (2.82)$$

$$(T_{cg})_N = 3734.382 + 0.2755 T_{eb} - 4775.7 d_4^{20} \quad (2.83)$$

$$(T_{cg})_A = 484.34 + 0.404 T_{eb} - 523.696 d_4^{20} \quad (2.84)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- T_{cg} : température de congélation en K ;
- d_4^{20} : densité à 20 °C. ²⁹

3.2.4.Exemples de calcul

Tableau 3. 22 : Exemples de calcul de la température de congélation pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	N _C	Expérience (K)	Skander-Chitour	Dev (%)	Dermoune -Chitour	Dev (%)	Riazi-El sahhaf	Dev(%)
P	C ₆ H ₁₄	6	177,83	162,09	9,71	177,81	0,01	184,83	3,94
	C ₇ H ₁₆	7	182,57	187,54	2,72	182,46	0,06	202,04	10,66
	C ₈ H ₁₈	8	216,38	207,93	4,06	216,36	0,01	216,77	0,18
	C ₉ H ₂₀	9	219,66	224,67	2,28	219,64	0,01	229,56	4,51
	C ₁₀ H ₂₂	10	243,51	238,66	2,03	243,54	0,01	240,79	1,13
N	C ₆ H ₁₂	6	279,71	123,63	126,24	279,56	0,05	106,15	163,50
	C ₇ H ₁₄	7	146,56	143,95	1,81	146,55	0,00	131,93	11,09
	C ₈ H ₁₆	8	161,83	163,56	1,07	161,80	0,02	154,14	4,99
	C ₉ H ₁₈	9	178,25	182,01	2,11	178,29	0,02	173,51	2,73
	C ₁₀ H ₂₀	10	198,43	199,04	0,31	198,16	0,14	190,52	4,15
A	C ₆ H ₆	6	278,68	167,04	66,84	278,61	0,03	113,98	144,51
	C ₇ H ₈	7	178,16	170,67	4,39	178,17	0,01	141,86	25,59
	C ₈ H ₁₀	8	247,98	175,79	41,07	177,65	39,59	165,79	49,58
	C ₉ H ₁₂	9	173,67	182,52	5,10	173,66	0,01	186,55	7,42
	C ₁₀ H ₁₄	10	185,18	190,84	3,06	185,12	0,03	204,75	10,57

On remarque que la corrélation de Dermoune-Chitour donne de meilleures approximations pour les températures de congélation des hydrocarbures purs légers, la corrélation de Riazi –El Sahhaf donne des bonnes valeurs pour les paraffines et les naphènes mais les erreurs sont trop importantes pour les aromatiques. La corrélation de Skander-Chitour donne des valeurs appréciables pour les corps purs ayant un nombre d'atomes de carbone > 6.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

3.2.5. Estimation de la température de congélation des mélanges d'hydrocarbures

La température de congélation est une propriété non additive. Cependant, nous pouvons, en première approximation, estimer la température de congélation moyenné'un mélange en effectuant une pondération des températures de congélation des constituants en pourcentages molaires.

3.2.6. Exemples de calcul

Tableau 3. 23 : Exemples de calcul de la température de congélation pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Famille	Composé	x_i	$(T_{cg})_i$	additivité
Mél1	P	C ₈ H ₁₈	0.2	394,36	176,22
	N	C ₇ H ₁₄	0.2	394,36	
		C ₈ H ₁₆	0.2	394,36	
	A	C ₇ H ₈	0.2	394,36	
		C ₈ H ₁₀	0.2	394,36	
Mél2	P	C ₆ H ₁₄	0.2	341,88	213,07
		C ₇ H ₁₆	0.2	371,57	
	N	C ₆ H ₁₂	0.2	353,89	
		C ₇ H ₁₄	0.2	374,08	
	A	C ₆ H ₆	0.2	353,25	
Mél3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	371,57	213,58
	N	C ₆ H ₁₂	0,2	353,89	
		C ₇ H ₁₄	0,2	374,08	
	A	C ₆ H ₆	0,2	353,25	
		C ₇ H ₈	0,1	383,77	

3.2.7. Estimation de la température de congélation pour les fractions pétrolières

a) Corrélation de Riazi-Daubert

Ces auteurs ont proposé une corrélation en fonction de la specific gravity, la masse molaire et la viscosité cinématique à 100 °F. Elle est de la forme :

$$T_{cg} + 3 = 130.47 SpGr^{2.971} M^{0.612-0.474 SpGr} \mu_{100\text{ }^\circ F}^{0.31-0.333 SpGr} \quad (2.85)$$

- Tcg : Température de congélation en K ;
- SpGr : Specific gravity ;
- M : Masse molaire ;
- $\mu_{100\text{ }^\circ F}$: Viscosité cinématique à 100 °F en cSt.³¹

b) Corrélation de Won & Pan

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Ces auteurs proposent une corrélation simple donnant la température de congélation en K en fonction de la masse molaire. Elle s'écrit :

$$T_{cg} = 374.5 + 0.02617 M - \frac{20172}{M} \quad (2.86)$$

- T_{cg} : température de congélation en K ;
- M : Masse molaire ;³¹

c) Corrélation de Pan-Firrozabadi-Fotland (1997)

Ces auteurs proposent aussi une corrélation en fonction de la masse molaire, elle s'écrit :

$$T_{cg} = 333.45 - 419 * \exp(-0.00855 M) \quad (2.87)$$

T_{cg} : température de congélation en K.⁵⁰

Tableau 3. 24 : Exemples de calcul de la température de congélation pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Expérimentale	Riazi-Daubert	Dev (%)	Won-Pan	Dev (%)	Pan-Firrozabadi et Fotland	Dev (%)
Brut	237,15	239,34	0,92	283,94	19,73	263,88	11,27
Kérosène							
180-240 °C	216,15	220,82	2,16	257,25	19,01	232,01	7,34
Gas-oils							
240-340 °C	251,15	254,30	1,26	291,39	16,02	273,05	8,72
340-360 °C	278,15	277,51	0,23	313,22	12,61	299,12	7,54
360-370 °C	284,15	284,72	0,20	320,78	12,89	307,26	8,13
Gas-oils sous vide							
370-430 °C	297,15	290,52	2,23	325,04	9,38	311,49	4,83
430-550 °C	304,15	305,92	0,58	340,30	11,89	323,80	6,46

4. Propriétés thermodynamiques

4.1. Le facteur acentrique

4.1.1. Définition

⁵⁰Pan, H, Firoozabadi, A, and Fotland, E : "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results," Society of Petroleum Engineers Production and Facilities, Vol. 12, No. 4, 1997.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Le facteur acentrique a été proposé par Pitzer pour caractériser la non-sphéricité de la molécule, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini conventionnellement au point $Tr = 0.7$ sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante :

$$\omega = -\log\left(\frac{P^{vap}}{P_c}\right)_{Tr=0.7} - 1 \quad (2.88)$$

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

Ce facteur est rarement calculé à partir de sa définition, tant que la valeur de la pression de vapeur à $Tr = 0.7$, ou la courbe de la pression de vapeur en fonction des points critiques, sont souvent indisponibles.⁵¹

Les facteurs acentriques des séries homologues augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les aromatiques possèdent quant à eux, des facteurs intermédiaires :

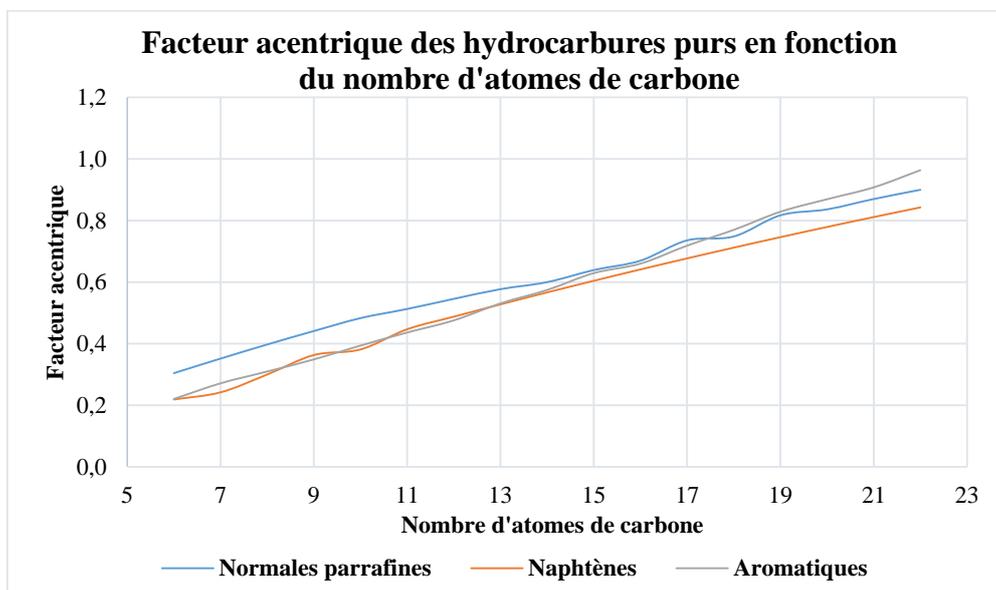


Figure 3. 14 : Le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes du carbone

⁵¹ C.E.CHITOUR : « Raffinage tome 2 : Thermodynamique des fluides réels », Edition OPU, 1999.

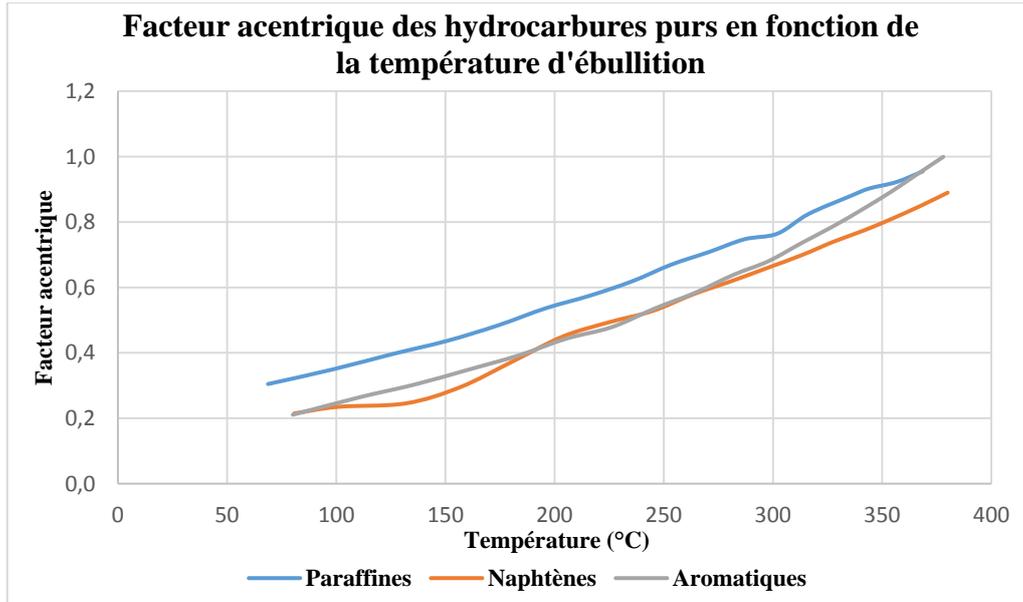


Figure 3. 15 : Le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

4.1.2. Intérêt

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

4.1.3. Méthodes de détermination du facteur acentrique dans le cas des corps purs

a) Equation d'Edmister (1945)

Edmister propose une équation qui donne le facteur acentrique d'un corps pur en fonction des propriétés critiques, elle est de la forme :

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log P_c}{T_c/T_b - 1} \right] - 1 \quad (2.89)$$

- P_c : Pression critique en atm ;
- T_c, T_b : Température critique et température d'ébullition en K. ⁵²

b) Equation de Korsten (2000)

⁵²Edmister.W :Applications of thermodynamics to the process industries. J. Chem. Educ., 22(1), p.13, 1945.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Korsten a modifié l'équation d'Edmister et propose l'équation suivante :

$$\omega = 0.5899 \left(\frac{T_c/T_b^{1.3}}{1 - T_c/T_b^{1.3}} \right) [\log P_c] - 1 \quad (2.90)$$

- P_c : Pression critique en atm ;
- T_c, T_b : Température critique et température d'ébullition en K. ⁵³

c) Equation de Lee-Kesler (1975)

Lee et Kesler ont proposé une corrélation basée sur la température d'ébullition et les propriétés critiques, elle est de la forme suivante :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92414 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6} \quad (2.91)$$

Avec :

- $\theta = T_b/T_c$;
- P_c : Pression critique en atm ;
- T_c, T_b : Température critique et température d'ébullition en K. ⁵⁴

d) Corrélation de Lin-Chao (1984)

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur la connaissance de la masse molaire et la température critique, elle est de la forme :

$$\omega T_c = C_1 + C_2 M + C_3 M^2 + C_4 M^4 + \frac{C_5}{M} \quad (2.92)$$

- C_1 : -15.6752 ;
- C_2 : 1.22751 ;
- C_3 : 9.96848 10^{-3} ;
- C_4 : -2.047042 10^{-5} ;

⁵³**Korsten.H** : "Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties," Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp. 813-820, 2000.

⁵⁴**Lee.B and Kesler.M** : A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal, 21(3), pp.510-527, 1975.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

▪ C_5 : -69.0883. ⁵⁵

e) Corrélation de Skander, Souahi , Chitour

Ces auteurs proposent une corrélation donnant le facteur acentrique d'un hydrocarbure pur en fonction de son nombre d'atomes de carbone, elle s'écrit :

$$\omega = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4 \quad (2.93)$$

Où a, b, c, d et e : sont des constantes données pour différentes familles d'hydrocarbures.⁵¹

Tableau 3. 25 : Coefficients de l'équation de Skander, Souahi et Chitour du facteur acentrique pour les différentes familles d'hydrocarbures

Familles	a	b	c	d	e
Paraffine	-0.079527	0.07968735	-0.0034314	0.0001272	-1.72808 10 ⁻⁶
Naphtène	0.31242039	-0.0583234	0.0085567	-0.000302	3.7675247 10 ⁻⁶
Aromatique	-0.064026	0.046877	-0.0001817	2.7727 10 ⁻⁶	-7.227731 10 ⁻⁸

4.1.4.Exemples de calcul pour les hydrocarbures purs

Tableau 3. 26 : Exemples de calcul du facteur acnetrique pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Formule	Théorie	Edmister	Dev (%)	Lee-Kesler	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	0,3047	0,3043	0,13	0,2971	2,55
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	0,3494	0,3516	0,64	0,3472	0,65
	n-Octane	C ₈ H ₁₈	0,3962	0,3974	0,31	0,3965	0,07
	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,4368	0,4412	1,00	0,4441	1,68
	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,4842	0,4831	0,22	0,4905	1,29
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0,2149	0,2188	1,81	0,2076	3,50
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	0,235	0,2421	3,00	0,2326	1,05
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	0,2455	0,2553	3,97	0,2475	0,81

⁵⁵LIN.H.M and CHAO.K.C: AIChE Journal, 1984.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0,2595	0,2698	3,99	0,2633	1,45
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0,2743	0,2836	3,38	0,2784	1,51
A	Benzène	C ₆ H ₆	0,2108	0,2206	4,64	0,2071	1,81
	Toluène	C ₇ H ₈	0,2641	0,2714	2,76	0,2593	1,86
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	0,3127	0,3174	1,51	0,3068	1,91
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	0,3462	0,3489	0,79	0,3416	1,35
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,3917	0,3940	0,58	0,3900	0,44

Tableau 3. 27 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Composé	Formule	Théorie	Lin-Chao	Dev (%)	Skander-Souahi-Chitour	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	0,3047	0,2961	2,90	0,3003	1,47
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	0,3494	0,3445	1,41	0,3496	0,06
	N-Octane	C ₈ H ₁₈	0,3962	0,3929	0,84	0,3964	0,05
	N-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,4368	0,4406	0,88	0,4411	0,98
	N-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,4842	0,4879	0,77	0,4841	0,02
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0,2149	0,2623	22,07	0,2102	2,25
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	0,235	0,3161	34,52	0,2289	2,67
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	0,2455	0,3579	45,80	0,2543	3,57
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0,2595	0,4012	54,60	0,2852	9,89
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0,2743	0,4433	61,60	0,3205	16,85
A	Benzène	C ₆ H ₆	0,2108	0,2319	10,03	0,2112	0,19
	Toluène	C ₇ H ₈	0,2641	0,2793	5,76	0,2560	3,17
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	0,3127	0,3202	2,41	0,3005	4,07
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	0,3462	0,3756	8,48	0,3447	0,44
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,3917	0,4218	7,70	0,3886	0,79

4.1.5. Cas des mélanges d'hydrocarbures

Pour les mélanges à nombre fini de constituants et de composition connue on peut, en première approximation utiliser l'additivité :

$$\omega = \sum x_i \omega_i \quad (2.94)$$

4.1.6. Cas des fractions pétrolières

Règle d'additivité

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

De la même façon, Cette méthode peut être appliquée si la composition de la fraction est connue en assimilant la fraction à un corps pur et on détermine le facteur acentrique pour chaque famille :

$$\omega = x_P \omega_P + x_A \omega_A + x_N \omega_N \quad (2.95)$$

Exemples de calcul pour des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières

Tableau 3. 28 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x_i	ω_i	Additivité	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Lee-Kesler	Dev (%)
Mél1	0,286	P	C ₈ H ₁₈	0,2	0,3962	0,289	1,00	0,332	13,86	0,324	11,73
		N	C ₇ H ₁₄	0,2	0,2350						
			C ₈ H ₁₆	0,2	0,2455						
		A	C ₇ H ₈	0,2	0,2641						
			C ₈ H ₁₀	0,2	0,3036						
Mél2	0,261	P	C ₆ H ₁₄	0,2	0,3047	0,263	0,75	0,292	10,62	0,283	7,77
			C ₇ H ₁₆	0,2	0,3494						
		N	C ₆ H ₁₂	0,2	0,2149						
			C ₇ H ₁₄	0,2	0,2350						
		A	C ₆ H ₆	0,2	0,2108						
Mél3	0,262	P	C ₇ H ₁₆	0,3	0,3494	0,263	0,52	0,294	10,88	0,284	7,75
		N	C ₆ H ₁₂	0,2	0,2149						
			C ₇ H ₁₄	0,2	0,2350						
		A	C ₆ H ₆	0,2	0,2108						
			C ₇ H ₈	0,1	0,2641						

Tableau 3. 29 : Exemples de calcul du facteur acentrique pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Moyenne	Edmister	Dev %	Lee-Kesler	Dev %	Skander-Souahi-Chitour	Dev %
Brut	0,52	0,47	9,49	0,46	10,77	0,62	16,85
Naphtas							
32-90 °C	0,29	0,29	0,12	0,28	1,52	0,29	1,61

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

90-130 °C	0,31	0,31	0,32	0,31	1,92	0,32	2,19
130-180 °C	0,37	0,37	1,42	0,36	2,76	0,39	4,02
Kérosène							
180-240 °C	0,45	0,44	0,82	0,44	2,16	0,46	2,90
Gas-oils							
240-340 °C	0,57	0,55	3,80	0,54	5,03	0,62	8,12
340-360 °C	0,71	0,67	5,28	0,66	6,41	0,79	10,46
360-370 °C	0,74	0,69	5,84	0,69	6,93	0,83	11,33

Comme les valeurs expérimentales du facteur acentrique des fractions pétrolières n'existent pas, les valeurs des corrélations ont été comparées à leur moyenne.

Les corrélations sont proches entre elles sur tout pour le cas des fractions pétrolières lourdes donc elles seront implémenter sur le logiciel.

4.2. La Chaleur de Vaporisation

4.2.1. Définition

La chaleur de vaporisation ΔH_v d'une substance est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à température et à pression constantes une unité de poids ou une mole de cette substance. Elle correspond à la différence des enthalpies de la vapeur et du liquide saturés à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en joules par gramme ou par mole.

La figure suivante illustre les variations des enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction de nombre d'atomes de carbone. La figure montre que la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour vaporiser un hydrocarbure lourd est plus importante que pour un hydrocarbure léger. Elle montre aussi qu'à même nombre de carbone, l'enthalpie de vaporisation augmente des n-paraffines aux aromatiques.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

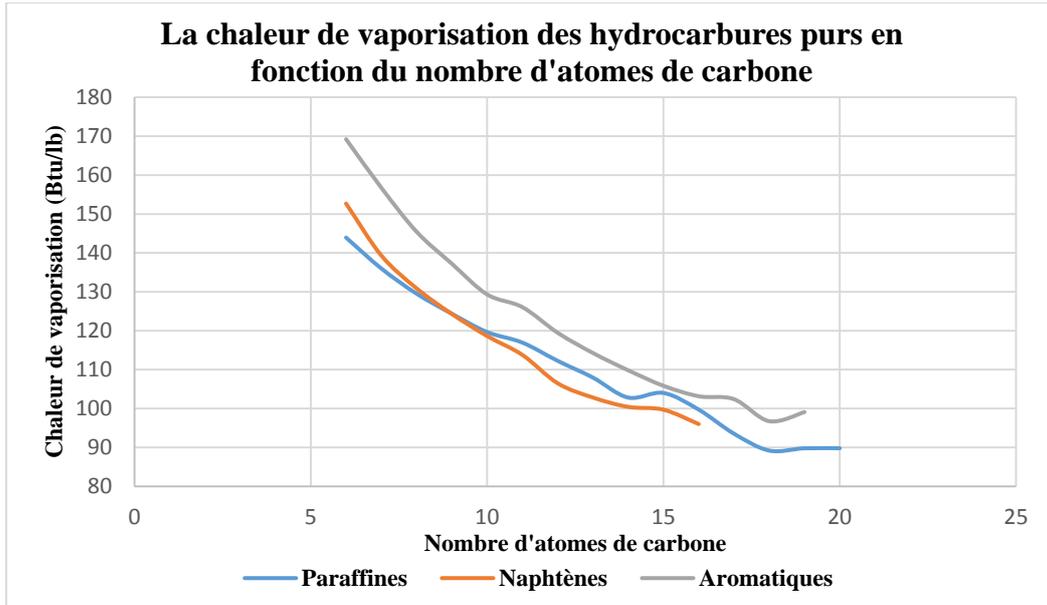


Figure 3. 16 : La chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone

De même que pour le nombre d'atomes de carbone, la chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs diminue avec la température d'ébullition.

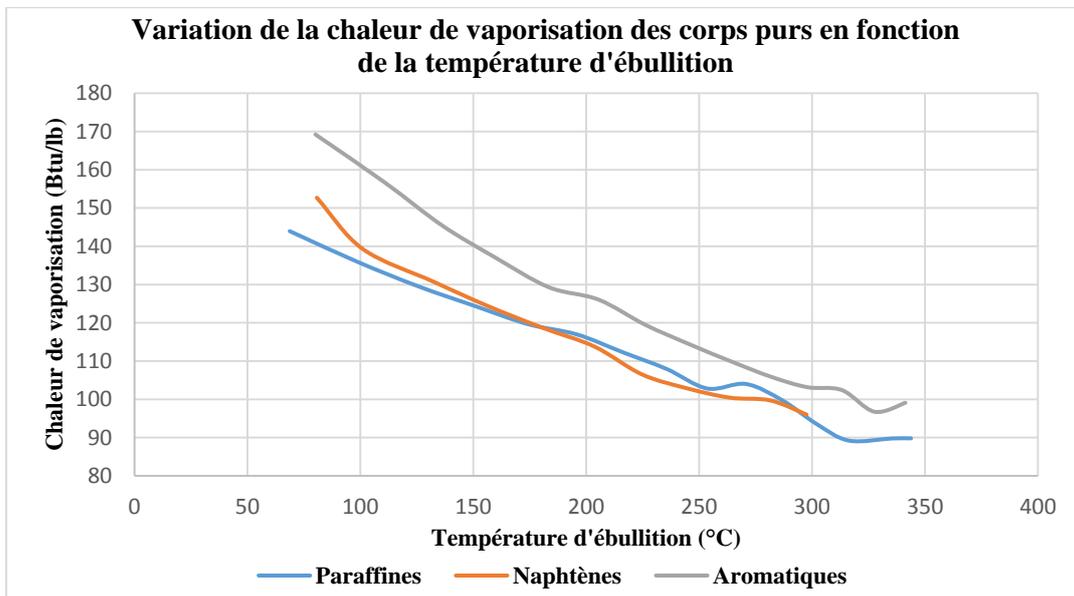


Figure 3. 17 : La chaleur de vaporisation des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

4.2.2. Fondement thermodynamique

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à température constante alors que pour les mélanges, elle peut se réaliser de deux façons :

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

- Soit à pression constante et à température variable.
- Soit à température constante et pression variable.

A partir de l'équilibre liquide vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température.

De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de Clapeyron :

$$\Delta H_v = RT(-\ln P_{vap}) + Cste \quad (2.96)$$

L'équation de Clapeyron peut s'écrire :

$$\ln P^{vap} = A - \frac{\Delta H_v}{RT} \Delta Z_v \quad (2.97)$$

Avec :

$$\Delta Z_v = Z_{sv} - Z_{sl} = \frac{P}{RT} (V_{sv} - V_{sl}) \quad (2.98)$$

On prend généralement $\Delta Z_v = 1$ mais Haggemacher a donné une valeur plus correcte et propose :

$$\Delta Z_v = \left(1 - \frac{P_r}{T_r^3}\right)^{1/2} \quad (2.99)$$

Avec une température assez loin du point critique.⁴⁶

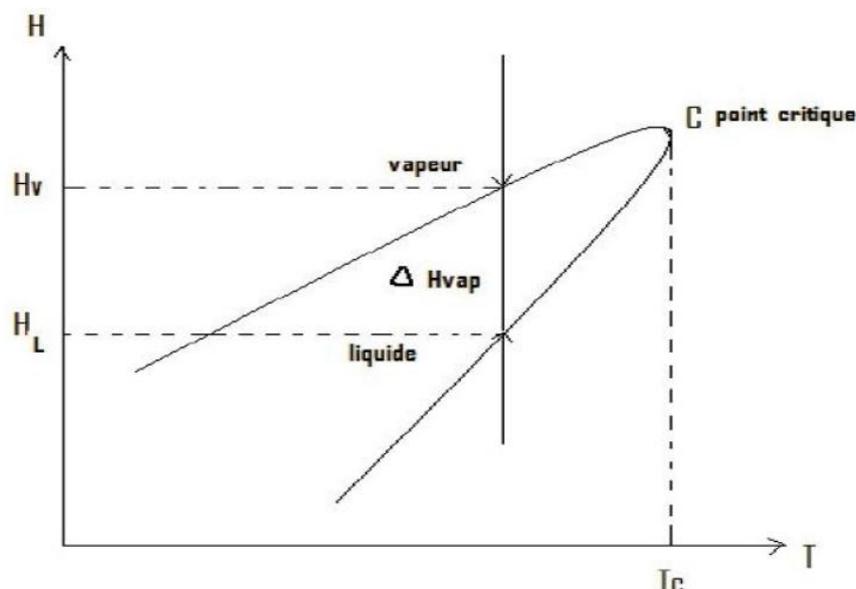


Figure 3. 18 : Détermination de la chaleur de vaporisation

4.2.3. Corrélations pour l'estimation de la chaleur de vaporisation des corps purs

a) Equation de Kistiakowsky (1923)

Cette équation permet de calculer la chaleur de vaporisation et l'entropie de vaporisation pour un corps pur, elle est de la forme :

$$\frac{\Delta H_v}{T_{eb}} = \Delta S_v = 8.75 + R \ln(T_{eb}) \quad (2.100)$$

- T_{eb} : Température d'ébullition en K ;
- R : constante des gaz parfait = 1.98 cal/g.mole ;
- $\Delta H_v, \Delta S_v$: Sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de vaporisation en cal/g.mole et cal/g.mole.K respectivement.⁵⁶

b) Equation de Veter (1991)

Veter a modifié l'équation de Kistiakowsky et propose l'équation suivante :

$$\Delta H_v = 4.1868 T_{eb} \left(9.08 + 4.36 \log T_{eb} + \frac{0.0068 T_{eb}}{M} + \frac{0.0009 T_{eb}^2}{M} \right) \quad (2.101)$$

- T_{eb} : Température d'ébullition en K ;
- M : la masse molaire ;
- ΔH_v : L'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition en J/mole.K.⁵⁷

⁵⁶KISTIAKOWSKY.W:Methods of Chemical Reactions. Nature, 112(2826), pp.936-937, 1923.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

c) Corrélation de Pitzer(1955)

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique et la température réduite T_r .

Le facteur acentrique ω est supposé représenter l'acentricité ou la non sphéricité de la molécule. L'application de la loi des états correspondants permet d'écrire :

$$d \ln(P^{vap}) = \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} d\left(\frac{1}{T_r}\right) \quad (2.102)$$

A partir de cette équation ; Pitzer propose la corrélation suivante :

$$\frac{\Delta H_v}{R T_c} = 7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.456} \quad (2.103)$$

Avec :

- T_c : la température critique (K) ;
- T_r : la température réduite (K) ;
- ω : le facteur acentrique ;
- R : la constante des gaz parfaits.⁵⁸

d) Règle de Trouton, équation de Smith et Van Ness (1959)

Trouton propose une relation empirique donnant la chaleur de vaporisation molaire à la température d'ébullition :

$$\frac{\Delta H_v}{T_{eb}} = 21 \quad (2.104)$$

- ΔH_v : l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition en cal/mole.K ;
- T_{eb} : Température d'ébullition en K.⁵⁹

Une autre équation de la même forme a été proposée par Smith et Van Ness⁵ :

⁵⁷**Vetere.A** :Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the wagner equation. Fluid Phase Equilibria, 62(1-2), pp.1-10, 1991.

⁵⁸**K.S.PITZER et al** : J.Am.Chem.Soc, 1955.

⁵⁹**SMITH.S.M and H.C VAN NESS.H.C**: "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Edition Mc Graw Hill, 1959.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$\frac{\Delta H_v}{T_{eb}} = 13.176 \ln T_{eb} + 2.931 \quad (2.105)$$

e) Corrélation de Riedel (1954)

Riedel propose une corrélation basée sur la température critique, la pression critique et la température d'ébullition réduite. Elle est de la forme :

$$\Delta H_v = 1.093 R T_c \left[T_{br} \frac{\ln P_c - 1.013}{0.930 - T_{br}} \right] \quad (2.106)$$

- T_c : Température critique en K ;
- T_{br} : Température d'ébullition réduite ;
- P_c : Pression critique en atm. ⁶⁰

f) Equation de Chen (1967)

Chen propose une corrélation faisant appel uniquement aux paramètres critiques. Elle est de la forme :

$$\Delta H_v = R T_c T_{br} \frac{3.978 T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}} \quad (2.107)$$

- T_c : Température d'ébullition en K ;
- T_{br} : Température d'ébullition réduite ;
- P_c : Pression critique en atm. ⁶¹

g) Corrélation de Dermoune-Chitour (1990)

Ces deux auteurs ont proposé des corrélations pour les 3 familles d'hydrocarbures légers ($T_{eb} < 200$ °C), Elles donnent la chaleur de vaporisation en cal/g en fonction de la température d'ébullition en °C et la masse molaire²⁸ :

Pour les paraffines :

$$\Delta H_v = -0.1459 M - 0.0704 T_{eb} + 97.1884 \quad (2.108)$$

Pour les naphènes :

$$\Delta H_v = -0.1994 M - 0.1104 T_{eb} + 110.7674 \quad (2.109)$$

Pour les aromatiques :

⁶⁰RIEDEL.L: Chem Ing Tech, 1954.

⁶¹CHEN.N.H: Journal of chemical engineering data, 1967.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$\Delta H_v = -0.2154 M - 0.1145 T_{eb} + 120.1306 \quad (2.110)$$

h) Corrélation de Bouamra-Chitour (1991)

Pour les fractions lourdes, ces auteurs proposent le système d'équation suivant, donnant la chaleur de vaporisation en cal/g en fonction de la température d'ébullition en K ²⁹ :

$$(\Delta H_v)_P = -89.01 \cdot 10^{-6} T_{eb}^3 + 8.3710 \cdot 10^{-2} T_{eb}^2 + 15.88 T_{eb} - 7032 \quad (2.111)$$

$$(\Delta H_v)_N = 33.86 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 - 4.43 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 + 0.2469 T_{eb} - 40.55 \quad (2.112)$$

$$(\Delta H_v)_A = -1.86 \cdot 10^{-4} T_{eb}^3 + 0.44 T_{eb}^2 - 290.46 T_{eb} + 71470.85 \quad (2.1)$$

4.2.4. Exemples de calcul

Tableau 3. 30 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience (cal/mole K)	Kistiakowsky	Dev (%)	Veter	Dev (%)	Pitzer	Dev (%)
P	C ₆ H ₁₄	6896,13	6940,93	0,65	7312,68	5,08	6825,45	1,66
	C ₇ H ₁₆	7575,73	7604,97	0,38	8012,96	5,09	7421,60	2,41
	C ₈ H ₁₈	8224,98	8218,58	0,08	8658,73	5,08	8017,05	2,45
	C ₉ H ₂₀	8867,26	8788,19	0,89	9256,79	5,06	8545,83	2,76
	C ₁₀ H ₂₂	9463,99	9319,45	1,53	9813,26	5,03	9089,91	2,46
N	C ₆ H ₁₂	7143,41	7208,92	0,91	7635,29	5,58	7028,37	2,50
	C ₇ H ₁₄	7606,08	7661,40	0,72	8088,13	5,28	7307,59	4,62
	C ₈ H ₁₆	8164,99	8356,76	2,29	8828,56	5,34	7769,46	7,03
	C ₉ H ₁₈	8723,40	8922,30	2,23	9421,34	5,30	8195,97	8,14
	C ₁₀ H ₂₀	9250,75	9474,34	2,36	10001,41	5,27	8597,69	9,25
A	C ₆ H ₆	7348,12	7194,65	2,09	7655,89	6,02	7187,02	0,11
	C ₇ H ₈	8029,22	7879,26	1,87	8377,02	5,94	7833,19	0,58
	C ₈ H ₁₀	8844,56	8643,13	2,28	9197,59	6,03	8620,97	0,26
	C ₉ H ₁₂	9168,61	8979,66	2,06	9517,72	5,65	8856,91	1,37
	C ₁₀ H ₁₄	9650,15	9527,53	1,27	10091,34	5,59	9394,11	1,40

Tableau 3. 31 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Composé	Expérience (cal/mole K)	Trouton	Dev (%)	Smith-Van Ness	Dev (%)
P	C ₆ H ₁₄	6896,13	7179,48	3,95	6521,04	5,44
	C ₇ H ₁₆	7575,73	7802,97	2,91	7184,80	5,16
	C ₈ H ₁₈	8224,98	8375,22	1,79	7800,60	5,16
	C ₉ H ₂₀	8867,26	8903,37	0,41	8374,16	5,56
	C ₁₀ H ₂₂	9463,99	9393,51	0,74	8910,66	5,85
N	C ₆ H ₁₂	7143,41	7431,67	3,88	6788,58	4,97

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

	C ₇ H ₁₄	7606,08	7855,75	3,18	7241,34	4,80
	C ₈ H ₁₆	8164,99	8503,60	3,98	7939,57	2,76
	C ₉ H ₁₈	8723,40	9027,32	3,37	8509,46	2,45
	C ₁₀ H ₂₀	9250,75	9535,98	2,99	9067,33	1,98
A	C ₆ H ₆	7348,12	7418,25	0,95	6774,31	7,81
	C ₇ H ₈	8029,22	8059,22	0,37	7459,80	7,09
	C ₈ H ₁₀	8844,56	8769,13	0,85	8227,93	6,97
	C ₉ H ₁₂	9168,61	9080,28	0,96	8567,35	6,56
	C ₁₀ H ₁₄	9650,15	9584,87	0,68	9121,16	5,48

Tableau 3. 32 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Composé	Expérience (cal/mole K)	Riedel	Dev (%)	Chen	Dev (%)
P	C ₆ H ₁₄	6896,13	6731,8	2,38	6700,56	2,84
	C ₇ H ₁₆	7575,73	7580,3	0,06	7514,10	0,81
	C ₈ H ₁₈	8224,98	8249,1	0,29	8151,55	0,89
	C ₉ H ₂₀	8867,26	8895,6	0,32	8759,09	1,22
	C ₁₀ H ₂₂	9463,99	9507,1	0,45	9325,26	1,47
N	C ₆ H ₁₂	7143,41	7064,4	1,11	7044,38	1,39
	C ₇ H ₁₄	7606,08	7388,6	2,86	7363,80	3,19
	C ₈ H ₁₆	8164,99	7890,2	3,37	7864,87	3,68
	C ₉ H ₁₈	8723,40	8342,2	4,37	8314,44	4,69
	C ₁₀ H ₂₀	9250,75	8756,0	5,35	8727,89	5,65
A	C ₆ H ₆	7348,12	7262,2	1,17	7241,68	1,45
	C ₇ H ₈	8029,22	7935,0	1,17	7894,44	1,68
	C ₈ H ₁₀	8844,56	8760,9	0,95	8694,60	1,70
	C ₉ H ₁₂	9168,61	9034,9	1,46	8950,48	2,38
	C ₁₀ H ₁₄	9650,15	9655,7	0,06	9535,45	1,19

Nous remarquons que la modification apportée par Veter donne des erreurs plus importantes que celles de l'équation de base (Kistiakowsky).

La corrélation de Pitzer donne des erreurs faibles pour les paraffines et les aromatiques mais dans le cas des naphènes les erreurs sont relativement importantes.

4.2.5. Chaleur latente de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures

Les règles d'additivité applicables au calcul des enthalpies des mélanges sont similaires à celle du calcul de l'enthalpie de vaporisation de mélange d'hydrocarbures donc elle est égale à la somme des produits des chaleurs de vaporisation des constituants par leurs fractions molaires :

$$(\Delta H_v) = \sum x_i (\Delta H_v)_i \quad (2.114)$$

4.2.6. Estimation de la chaleur de vaporisation des fractions pétrolières

a) Corrélations de Riazi-Daubert (1987)

Type 1

Pour des fractions pétrolières légères ($100 < T_{eb} < 850^\circ\text{F}$). Ces auteurs proposent des corrélations donnant la chaleur de vaporisation (en Btu/Lb.mole) en fonction de la température d'ébullition (en K) et de la specific gravity : ⁶²

$$\Delta H_v = 8.48585 (T_{eb})^{1.1347} (SpGr)^{0.0214} \quad (2.115)$$

Type 2

Un autre type de corrélations a été proposé par ces deux auteurs, pour $M = [70 - 300]$ et $T_{eb} = [80 - 650^\circ\text{F}]$: ¹⁰

$$\Delta H_v = 8.20613 (T_{eb})^{1.14086} (SpGr)^{9.77089 \cdot 10^{-3}} \quad (2.116)$$

b) Corrélation de Nerst-Bingham

Cette équation donne la chaleur de vaporisation en cal/g en fonction de la température en K et de la masse molaire : ⁶³

$$\Delta H_v = (17 + 0.011 T_{eb}) \frac{T_{eb}}{M} \quad (2.117)$$

c) La règle d'additivité

Si la composition de la fraction pétrolière est disponible, on peut estimer la chaleur de vaporisation par additivité en considérant la fraction comme étant un corps pur paraffinique, puis naphénique et à la fin aromatique, et on détermine par des équations donnant les chaleurs de vaporisation pour les différentes familles telles que la corrélation de Dermoune – Chitour et Bouamra – Chitour.

$$\Delta H_v = (\Delta H_v)_P x_P + (\Delta H_v)_N x_N + (\Delta H_v)_A x_A \quad (2.118)$$

4.2.7. Exemples de calcul pour des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières

⁶²Riazi.M.R and Daubert.T.E:Characterization parameters for petroleum fractions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(4), pp.755-759, 1987.

⁶³Nerst-Bingham cité dans : C.E. Chitour : « Raffinage Tome 3 : les propriétés thermiques », édition OPU, (1999).

**Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et
thermodynamiques des hydrocarbures**

**Tableau 3. 33 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour quelques
mélanges d'hydrocarbures**

Mél	Type	Composé	x_i	ΔH_i (Kj/mole)	additivité	Riazi- Daubert	Dev (%)	Nerst- Bingham	Dev (%)
Mél1	P	C ₈ H ₁₈	0.2	34,41	33,98	34,1	1,17	35,2	4,26
	N	C ₇ H ₁₄	0.2	31,82					
		C ₈ H ₁₆	0.2	34,16					
	A	C ₇ H ₈	0.2	33,59					
		C ₈ H ₁₀	0.2	35,92					
Mél2	P	C ₆ H ₁₄	0.2	28,85	30,60	30,6	0,33	31,5	3,17
		C ₇ H ₁₆	0.2	31,70					
	N	C ₆ H ₁₂	0.2	29,89					
		C ₇ H ₁₄	0.2	31,82					
	A	C ₆ H ₆	0.2	30,74					
Mél3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	31,70	31,36	31,3	0,32	32,2	3,11
	N	C ₆ H ₁₂	0,2	29,89					
		C ₇ H ₁₄	0,2	31,82					
	A	C ₆ H ₆	0,2	30,74					
		C ₇ H ₈	0,1	33,59					

**Tableau 3. 34 : Exemples de calcul de la chaleur de vaporisation pour les fractions larges
du pétrole étudié**

Coupe	Moyenne Kcal/mole	Riazi- Daubert	Dev %	Nerst- Bingham	Dev %	Trouton	Dev %	Riedel	Dev %
Brut	12174	9895	19	12275	1	13376	9	13148	7
Naphtas									
32-90 °C	7707	6534	15	7686	0	8376	8	8233	6
90-130 °C	9046	7309	19	9135	1	9954	9	9784	8
130-180 °C	9702	8320	14	9646	1	10512	8	10332	6
Kérosène									
180-240 °C	10938	9575	12	10813	1	11783	7	11581	6
Gas-oils									
240-340 °C	12180	11317	7	11833	3	12895	6	12675	4
340-360 °C	12809	13023	2	12089	6	13173	3	12948	1
360-370 °C	14626	13382	9	14276	2	15556	6	15291	4
Gas-oils sous vide									
370-430 °C	14793	13745	7	14371	3	15661	6	15393	4

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

430-550 °C	16600	15196	8	16200	2	17653	6	17352	4
------------	-------	-------	---	-------	---	-------	---	-------	---

Vu la non disponibilité des valeurs expérimentales de la chaleur de vaporisation, nous avons comparé les corrélations à leur moyenne, cette comparaison a permis de déduire qu'elles sont assez proches entre-elles et qu'elles sont bonnes pour l'affichage sur le logiciel.

4.3. La tension de vapeur

4.3.1. Tension de vapeur d'un corps pur

Dans un récipient fermé, la pression de vapeur d'un corps pur est la force exercée, par unité de surface, par sa phase vapeur. La pression de vapeur est une propriété très importante, elle mesure la volatilité du fluide. Un composé ayant la plus grande tendance à se volatiliser aura la tension de vapeur la plus élevée. En d'autres termes, elle mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique Une des grandes applications de la tension de vapeur, est le calcul du facteur d'équilibre chimique.²⁴

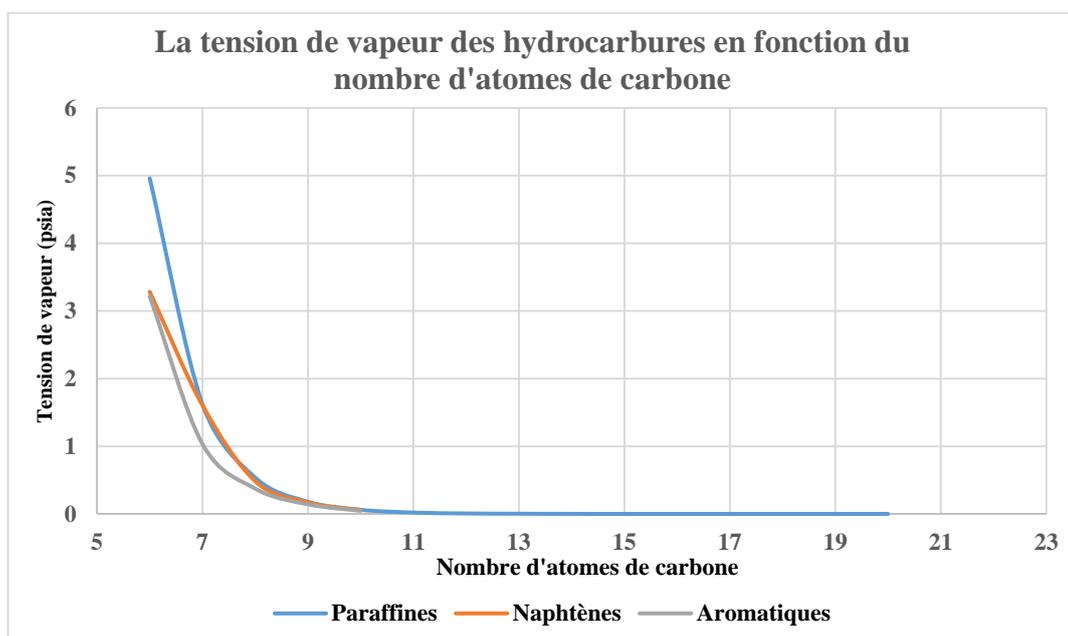


Figure 3. 19 : Tension de vapeur des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone

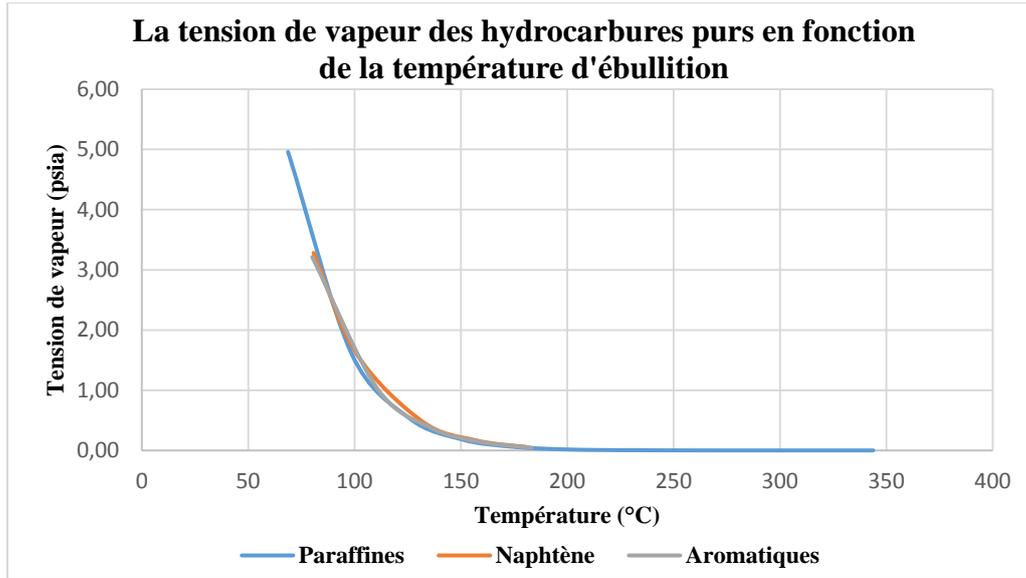


Figure 3. 20 : Tension de vapeur des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition

4.3.2. Fondement thermodynamique

La relation thermodynamique entre la tension de vapeur d'un corps purs et la température est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP^{vap}}{dt} = \frac{\Delta H_v}{T(V_G - V_L)} \quad (2.119)$$

Où P est la tension de vapeur, T est la température, V_G et V_L sont respectivement les volumes du gaz et du liquide et ΔH_v est la chaleur latente de vaporisation à la température T.

A partir de la connaissance de la tension de vapeur à une température T donnée, il est possible de déduire la tension de vapeur à une autre température et vis-versa. Souvent, on utilise la température d'ébullition normale à la pression de 1 atmosphère.

En faisant les approximations suivantes :

- $V_G \gg V_L$;
- Le gaz est parfait ;
- La chaleur de vaporisation constante dans l'intervalle de température considéré.

L'équation différentielle précédente pourrait être et donne une relation entre la tension de vapeur, la température et la chaleur latente de vaporisation :

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$\ln P^{vap} = \frac{\Delta H_v}{RT} + Cste \quad (2.120)$$

On supposera que la tension de vapeur ne varie pas avec température si cet intervalle est faible (moins de 10°C).¹⁶

4.3.3. Mesure expérimentale de la tension de vapeur d'un corps pur

L'appareil classique est représenté par la figure ci-dessous, il se compose :

- D'un manomètre (1) : c'est un tube en U gradué et rempli à une hauteur de 760 mmHg.
- D'une pompe à vide (2) primaire jusqu'à 10-2 mmHg.
- D'un ballon tricol de 150 ml (3) sur lequel est placé un thermomètre gradué de 0 à 200°C, une ampoule à décanter qui sert à contenir la substance étudiée.
- D'un piège (4) qui sert à éviter le retour du mercure quand le vide est fait ainsi que la condensation des hydrocarbures dans le tube en U.
- D'un chauffe ballon électrique (5).
- D'une réserve à vide de 10 litres qui sert à éviter la montée brusque du mercure (6) pendant l'opération du vide.
- De deux robinets à 2 voies (7) et (8).
- D'un robinet à 3 voies (9).⁴⁶

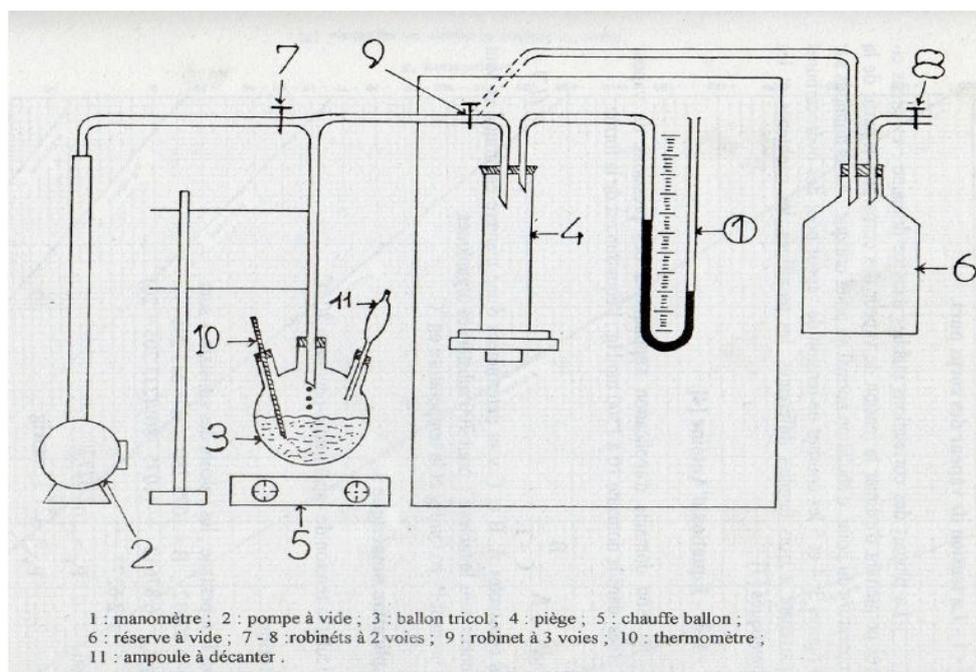


Figure 3. 21 : Appareil de mesure de la tension de vapeur

4.3.4.Méthodes de détermination de la tension de vapeur des corps purs

a) Equation d'Antoine

Antoine a modifié l'équation de Clapeyron comme suit :

$$\ln P^{vap} = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.121)$$

- P^{vap} : Pression de vapeur en mm Hg
- T : température en °C

Les constantes A, B et C sont déterminées d'une manière empirique et sont données dans la littérature pour 700 substances organique.⁴⁶

b) Equation de Riedel

Cette équation donne la pression de vapeur réduite P_r^{vap} en fonction de la température réduite T_r , elle est de la forme :

$$\ln P_r^{vap} = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^6 \quad (2.122)$$

- $A = -35 Q$ $B = -36 Q$ $C = 42 Q + \alpha_c$ $D = -Q$
- $Q = 0.0838 (3.758 - \alpha_c)$
- α_c : paramètre de Riedel défini comme suit :

$$\alpha_c = \frac{0.315 \phi_b + \ln P_c}{0.0838 \phi_b - \ln T_{br}} \quad (2.123)$$

- P_c : Pression critique en bar
- $\phi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6 \quad (2.124)$
- $T_{br} = \frac{T_{eb}}{T_c}$ Température d'ébullition réduite.⁴⁶

c) Equation de Lee-Kesler (1975)

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Ces auteurs ont établi une corrélation qui donne la pression de vapeur réduite d'un hydrocarbure pur, elle est donnée en fonction de la température réduite et du facteur acentrique :

$$\ln P_r^{vap} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (2.125)$$

$$\blacksquare f^{(0)}(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + 0.16934 T_r^6 \quad (2.126)$$

$$\blacksquare f^{(1)}(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) + 0.4357 T_r^6 \quad (2.127)$$

- T_r : température réduite ;
- P_r^{vap} : pression de vapeur réduite en bar.⁶⁴

d) Corrélation de Riedel-Plank-Miller

Riedel et ses collaborateurs ont proposé une corrélation de la forme suivante :

$$\ln P_r^{vap} = -\frac{G}{T_r} (1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3) \quad (2.128)$$

$$\blacksquare G = 0.4835 + 0.4605 h \quad (2.129)$$

$$\blacksquare k = \frac{\left[\frac{h}{G} - (1 + T_{br})\right]}{[(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2]} \quad (2.130)$$

$$\blacksquare h = T_{br} \frac{\ln P_c}{1 - T_{br}} \quad (2.131)$$

- P_r^{vap} : pression de vapeur réduite en bar ;
- T_r : température réduite ;
- T_{br} : température d'ébullition réduite.⁴⁶

4.3.5. Exemples de calcul

Tableau 3. 35 : Exemples de calcul de la tension de vapeur de quelques hydrocarbures

Type	Composé	Formule	Théorie (psi)	Antoine	Dev (%)	Lee-Kesler	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	4,9597	4,8101	3,11	4,7774	3,82
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	1,6201	1,5641	3,58	1,5670	3,39
	n-Octane	C ₈ H ₁₈	0,5369	0,5160	4,05	0,5203	3,19
	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,1795	0,1727	3,96	0,1807	0,68
	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,0609	0,0567	7,44	0,0611	0,31
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	3,2816	3,1623	3,77	3,1696	3,53
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	1,6047	1,5517	3,41	1,5751	1,88
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	0,4834	0,4651	3,93	0,5315	9,96
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0,17	0,1618	5,08	0,2115	24,39

⁶⁴Lee.B and Kesler.M: A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal, 21(3), pp.510-527, 1975.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0,0575	0,0534	7,62	0,0846	47,21
A	Benzène	C ₆ H ₆	3,2122	3,1214	2,91	3,1900	0,70
	Toluène	C ₇ H ₈	1,0311	0,9947	3,66	0,9827	4,93
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	0,2631	0,2529	4,05	0,2415	8,92
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	0,1418	0,1347	5,25	0,1310	8,23
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,0465	0,0447	4,11	0,0444	4,80

Tableau 3. 36 : Exemples de calcul de la tension de vapeur de quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Composé	Formule	Théorie (psi)	Riedel	Dev (%)	Riedel-Plank-Miller	Dev (%)
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	4,9597	5,2476	5,81	5,3005	6,87
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	1,6201	1,5533	4,30	1,5744	2,90
	n-Octane	C ₈ H ₁₈	0,5369	0,5112	5,03	0,5130	4,65
	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,1795	0,1711	4,91	0,1672	7,36
	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,0609	0,0584	4,22	0,0544	11,87
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	3,2816	3,2143	2,09	3,2656	0,49
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	1,6047	1,5595	2,90	1,5922	0,78
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	0,4834	0,5117	5,85	0,5242	8,44
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0,17	0,2005	17,94	0,2051	20,66
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0,0575	0,0798	38,75	0,0811	41,02
A	Benzène	C ₆ H ₆	3,2122	3,1834	0,90	3,2381	0,81
	Toluène	C ₇ H ₈	1,0311	0,9894	4,22	1,0163	1,46
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	0,2631	0,2468	6,59	0,2547	3,31
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	0,1418	0,1333	6,41	0,1361	4,18
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	0,0465	0,0446	4,37	0,0445	4,51

4.3.6. Tension de vapeur des mélanges d'hydrocarbures

La tension de vapeur des mélanges simples peut être estimée en pondérant les tensions de vapeur des constituants en fractions molaires. Comme prévoit la loi de Raoult pour les solutions idéales :

$$(P_v)_{vraie,mélange} = \sum [(P_v)_{vraie}]_i x_i \quad (2.132)$$

x_i : Fraction molaire de constituant i dans le mélange.

Tous les termes de P_v doivent être mesurés à la même température. La loi de Raoult est applicable, sans terme correctif, à tous les mélanges d'hydrocarbures pris dans des conditions suffisamment éloignées du point critique, ce qui est souvent le cas.

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Dans le cas où de l'eau est injectée dans un système traitant des hydrocarbures et que cette eau est présente en phase liquide hétérogène, la loi d'additivité est particulièrement simplifiée :

$$(P_v)_{vraie, mélange} = [(P_v)_{vraie}]_{eau} + [(P_v)_{vraie}]_{hydrocarbure} \quad (2.133)$$

Il est possible, connaissant l'hydrocarbure moyen représentant chaque famille d'hydrocarbure présent dans le mélange, paraffine, naphtène ou aromatique d'écrire :

$$(P_v)_m = x_P P_{vP} + x_A P_{vA} + x_N P_{vN} \quad (2.134)$$

Avec :

- $(P_v)_m$: Tension de vapeur du mélange d'hydrocarbures ;
- x_P, x_A et x_N étant la composition molaire pour les différentes familles ;
- P_{vP}, P_{vA} et P_{vN} étant la tension de vapeur des différents hydrocarbures représentant chaque famille.

4.3.7. Exemples de calcul

Tableau 3. 37 : Exemples de calcul de la pression de vapeur pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Type	Composé	x_i	$(P_v)_i$ (psia)	Additivité	Reidel	Lee-Kesler
Mél1	P	C ₈ H ₁₈	0.2	0,5369	0,80586	0,684	0,703
	N	C ₇ H ₁₄	0.2	1,6047			
		C ₈ H ₁₆	0.2	0,4834			
	A	C ₇ H ₈	0.2	1,0311			
		C ₈ H ₁₀	0.2	0,3732			
Mél2	P	C ₆ H ₁₄	0.2	4,9597	2,93566	2,634	2,646
		C ₇ H ₁₆	0.2	1,6201			
	N	C ₆ H ₁₂	0.2	3,2816			
		C ₇ H ₁₄	0.2	1,6047			
	A	C ₆ H ₆	0.2	3,2122			
Mél3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	1,6201	2,20884	2,825	2,028
	N	C ₆ H ₁₂	0,2	3,2816			
		C ₇ H ₁₄	0,2	1,6047			
	A	C ₆ H ₆	0,2	3,2122			
		C ₇ H ₈	0,1	1,0311			

4.3.8. La tension de vapeur des fractions pétrolières

Détermination expérimentale

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Cet essai fait l'objet de la norme NF M07-007 et concerne uniquement les produits pétroliers légers. L'équipement utilisé comprend une cuve à échantillon, une chambre à air représentant environ quatre fois le volume de la cuve, un bain thermostatique à 100 °F et un manomètre. On remplit la cuve d'essence et on la connecte à la chambre à air. L'ensemble est agité convenablement et replace périodiquement dans le bain thermostatique. Le manomètre est branché au sommet de la chambre à air et donne une indication de pression qui se stabilise lorsque l'équilibre est atteint. Cette valeur limite de la pression mesure la tension de vapeur Reid (TVR) de l'essence, que l'on exprime en g/cm² ou en psi. Ainsi une essence 10 RVP a une tension de vapeur Reid de 10 psi soit encore 703 g/cm² (1 Kg/cm² = 14.2 psi).

Cet essai est une réalisation très imparfaite de la mesure de la véritable tension de vapeur en physique, puisque le test s'effectue en présence d'air. Néanmoins, il existe une relation définie entre la valeur de la tension de vapeur Reid et celle de la tension de vapeur vraie.

Dans le cas de gaz de pétrole liquéfiés, l'essai est conduit d'une manière similaire, mais au départ la chambre à air est purgée par le gaz, de sorte que dans ces conditions, on obtient alors la mesure de la tension de vapeur vraie qui s'exprime en hectopièzes.

L'essai de la tension de vapeur est très important, car il indique d'une manière indirecte, la teneur en produits légers qui conditionnent la sécurité au cours du transport, les pertes au stockage et la volatilité des essences. Il est à noter que l'essai de tension de vapeur est donné aussi pour les kérosènes.⁴⁶

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

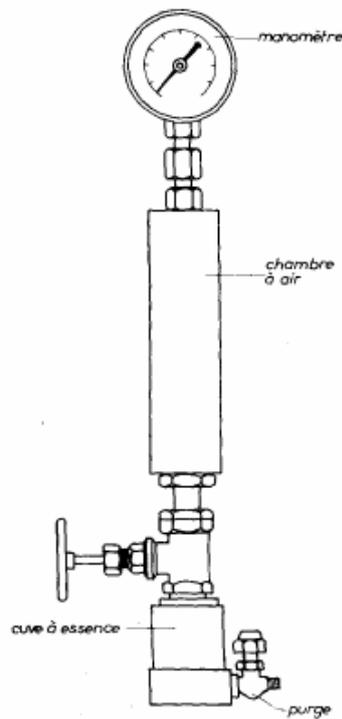


Figure 3. 22 : Bombe de Reid

Règle d'additivité

Cette méthode peut être appliquée si la composition de la fraction est connue :

$$(P_v)_m = x_P P_{vP} + x_A P_{vA} + x_N P_{vN} \quad (2.135)$$

La composition est obtenue soit par expérience ou par différentes méthodes telles que la méthode de Riazi-Daubert, ndM, ndPA, et El-Hadi-Chitour.

Corrélation de Jenkins et White (2000)

$$\begin{aligned} \text{TVR} = & 30 - 0.31 T_{Pi} - 0.33 T_{10} + 3.2 \cdot 10^{-3} T_{Pi}^2 + 1.4 \cdot 10^{-3} T_{10}^2 + 5.23 \cdot 10^{-4} T_{Pi} T_{20} \\ & - 2.34 \cdot 10^{-4} T_{Pi} T_{50} - 1.3 \cdot 10^{-5} T_{Pi}^3 \end{aligned} \quad (2.136)$$

T_{Pi} , T_{10} , T_{20} , T_{50} : sont respectivement le point initial, 10 % , 20 % et 50 % de la distillation ASTM de la fraction en étude.⁶⁵

Corrélation de Riazi et al (2005)

⁶⁵Sengers.J.V, Kayser.R.E, Peters.C. J and White.Jr.H.J : Eds., Experimental Thermodynamics, Vol. V: Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, IUPAC, Elsevier, Amsterdam, 2000.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Riazi et ces collaborateurs ont proposé une corrélation qui permet de prédire la TVR des produits pétroliers, elle est de la forme suivante :

$$TVR = P_c \exp(Y) \quad (2.137)$$

Avec :

$$Y = -X \left(\frac{T_{mav} SpGr}{T_r} \right) (1 - T_r)^5 \quad (2.138)$$

$$X = -276.7445 + 0.06444 T_{mav} + 10.0245 SpGr - 0.129 T_{mav} SpGr + \frac{9968.8675}{T_{mav} SpGr} + 44.6778 \ln(T_{mav}) + 63.6683 \ln(SpGr) \quad (2.139)$$

- T_{mav} : Température moyenne d'ébullition en K ;
- SpGr : Specific gravity ;
- T_r : Température réduite ;
- P_c : Pression critique.⁶⁶

A partir de la courbe de distillation ASTM

Connaissant la courbe de distillation ASTM des points 5% et 15%, il est possible d'atteindre la tension de vapeur vraie(TVV) à partir de la tension de vapeur Reid (TVR) par simple lecture sur un abaque rapporté par Maxwell et établie par l'API (figure 3.23). L'API donne de même un abaque reliant la TVR à la TVV pour les pétroles bruts à différentes températures (figure 3.24).

On peut aussi déterminer la TVR des fractions pétrolières larges par la connaissance des points 5% et 20 % de la distillation ASTM et en utilisant l'abaque de la figure 5.⁶⁷

⁶⁶ **Riazi. M. R, Albahri.T.A and Alqattan, A** : "Prediction of Reid Vapor Pressure of Petroleum Fuels," Petroleum Science and Technology, 2005

⁶⁷ **J.P. Whuitier**, « Le pétrole, raffinage et génie chimique », Tome 1, édition Technip, (1972).

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

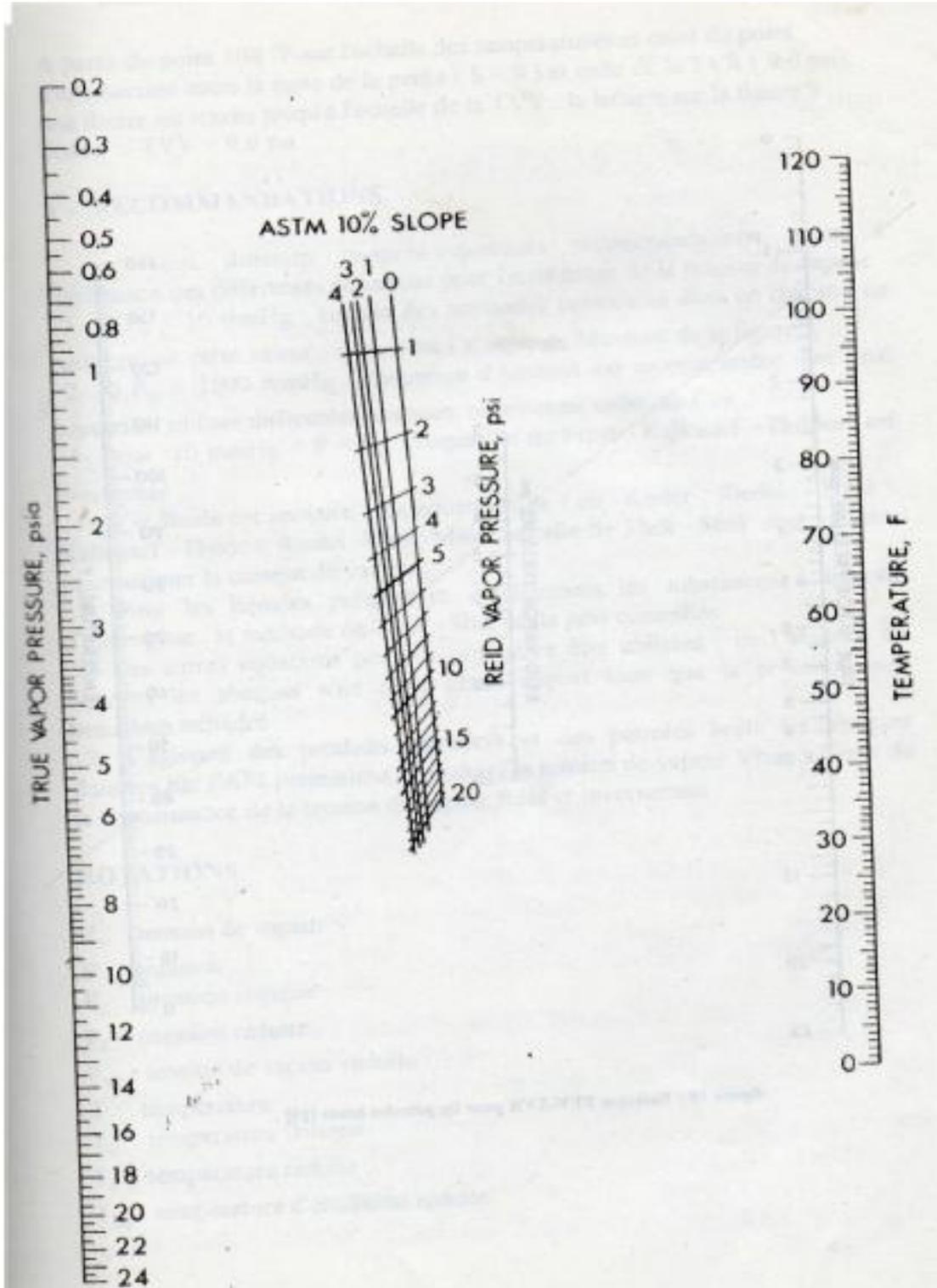


Figure 3. 23 : Relation TVV-TV R pour les fractions pétrolières²⁴

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

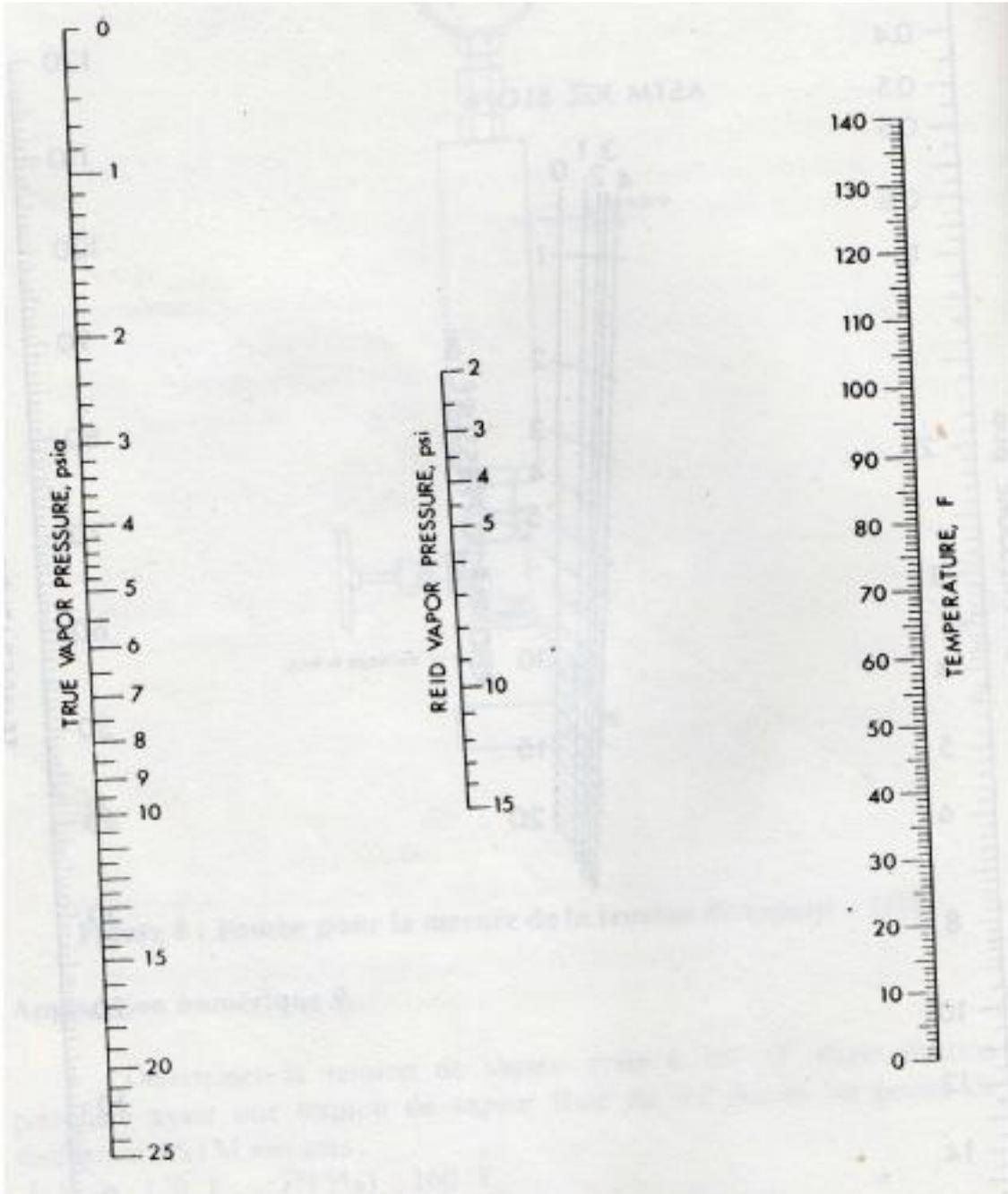


Figure 3. 24 : Relation TVV-TV R pour les pétroles bruts²⁴

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

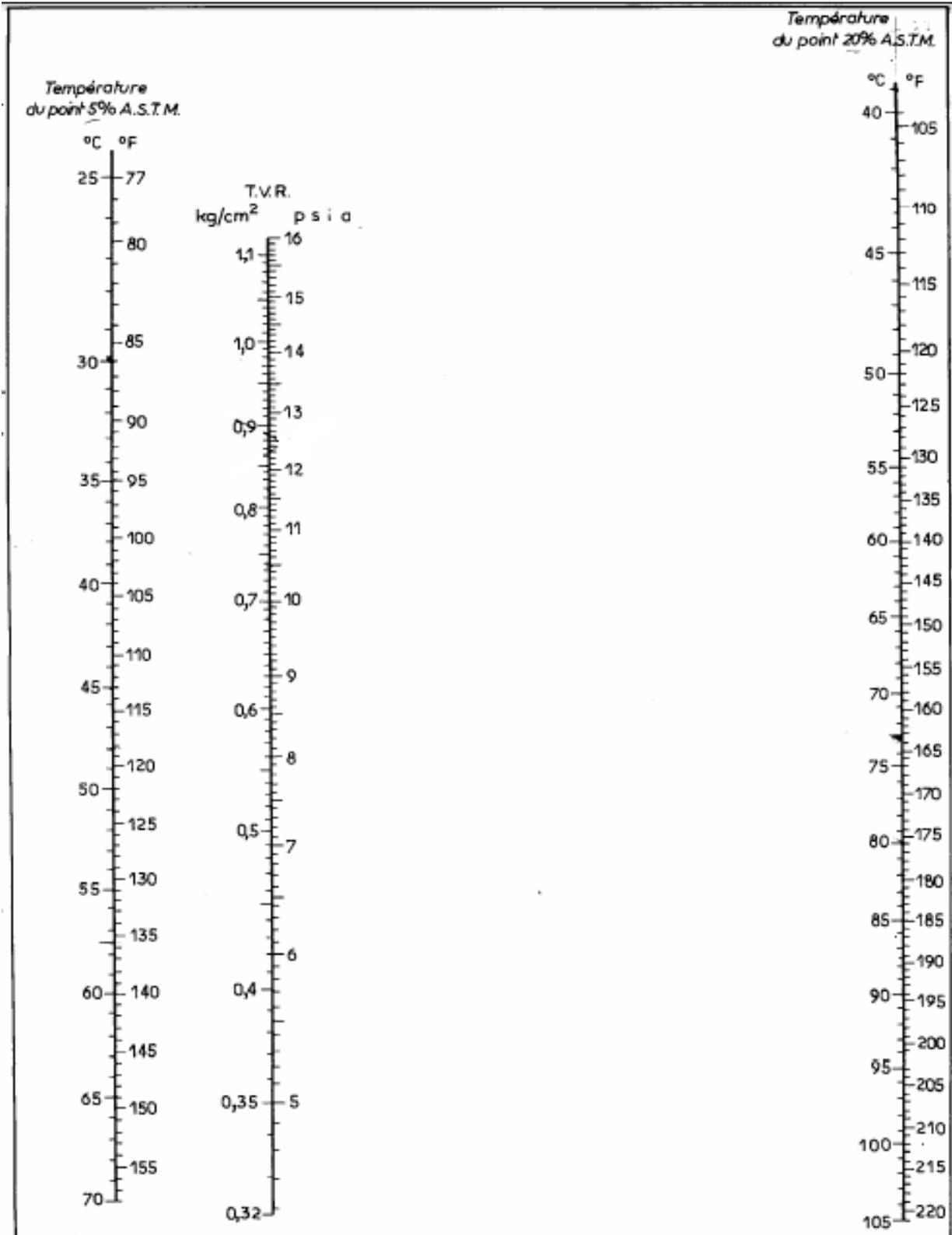


Figure 3. 25 : Détermination de la TVR des fractions pétrolières à partir des points 5% et 20% de la distillation ASTM²⁴

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

4.3.9. Exemples de calcul

Nous avons pris comme exemples de calcul les coupes du pétrole algérien étudié où les valeurs expérimentales de la tension de vapeur sont disponibles (Partie 2) ; c'est-à-dire le pétrole brut et les coupes naphta :

Tableau 3. 38 : Exemples de calcul de la TVR pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Expérimentale (Kg/cm ²)	Jenkins – White (Kg/cm ²)	Dev (%)
Brut	0.639*	0,355	80,22
Naphtas			
32-90 °C	0.531	0,585	10,11
90-130 °C	0.194	0,156	24,04
130-180 °C	0.029	0,022	31,82

* : La valeur expérimentale de la tension de vapeur Reid du brut semble fausse car elle est trop élevée (ordre de grandeur d'une essence). On a vérifié déjà cette valeur dans le chapitre 2 en appliquant la règle d'additivité et on a trouvé 0.252 Kg/cm² ce qui confirme l'hypothèse de l'erreur dans la manipulation.

La déviation entre la valeur calculée par additivité et celle calculée par la corrélation de Jenkins – White est 29.01 %.

Nous avons pris aussi les coupes essences du pétrole brut 31 (annexe 2) :

Tableau 3. 39 : Exemples de calcul de la TVR des coupes essences du pétrole brut 31

Coupes essences Pétrole brut 31	Expérimentales (Kg/cm ²)	Jenkins – White (Kg/cm ²)	Dev (%)
0,8-10	0,62	0,670	7,42
0,8-14	0,51	0,529	3,58
0,8-18	0,43	0,455	5,41
0,8-22	0,36	0,396	9,10
0,8-26	0,3	0,345	13,03
0,8-30	0,26	0,304	14,56
0,8-34	0,22	0,275	19,90
0,8-38	0,19	0,255	25,45

On remarque que les erreurs absolues sont trop importantes pour les coupes les plus lourdes donc on peut constater que l'équation de Jenkins et White donne des approximations appréciables que si les fractions sont légères.

5. Propriétés optiques

5.1. Indice de réfraction

5.1.1. Définition

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

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence « i » et le sinus de l'angle de réfraction « r » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un angle donné.⁷

$$n = \frac{\text{Sin}(i)}{\text{Sin}(r)} \quad (2.139)$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi 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. Il varie dans le même sens que la densité.

La figure suivante montre l'évolution des indices de réfraction des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone.

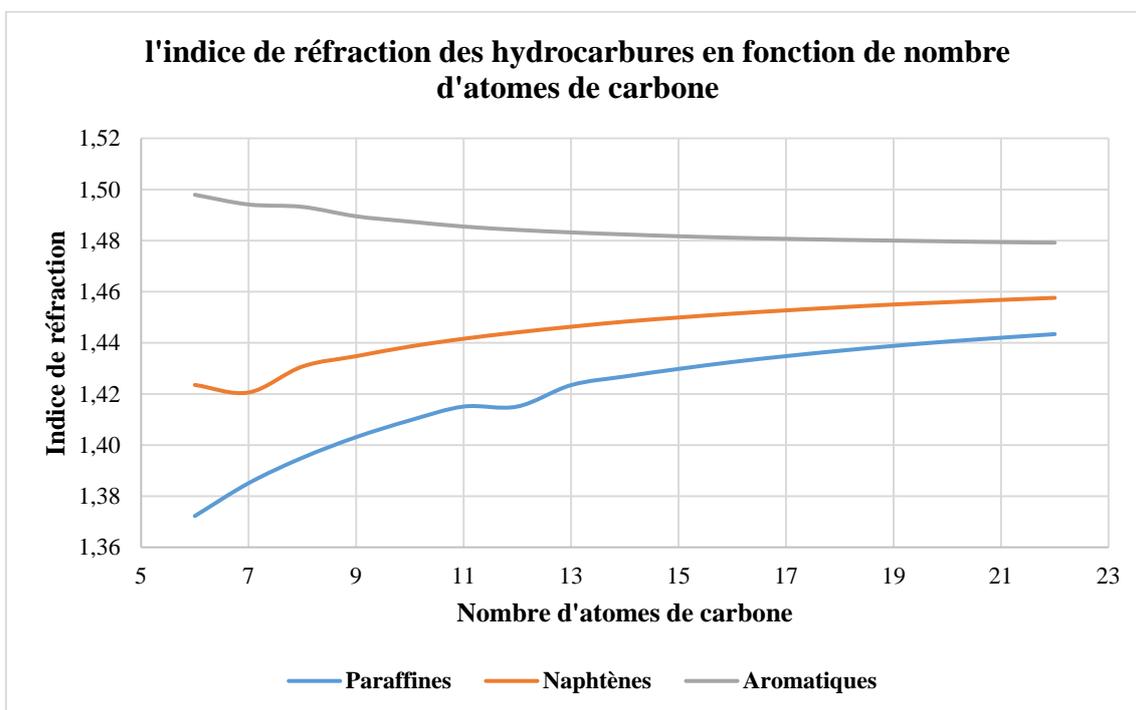


Figure 3. 26 : L'indice de réfraction des hydrocarbures en fonction de nombre d'atomes de carbone

La figure suivante montre l'évolution des indices de réfraction des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition.

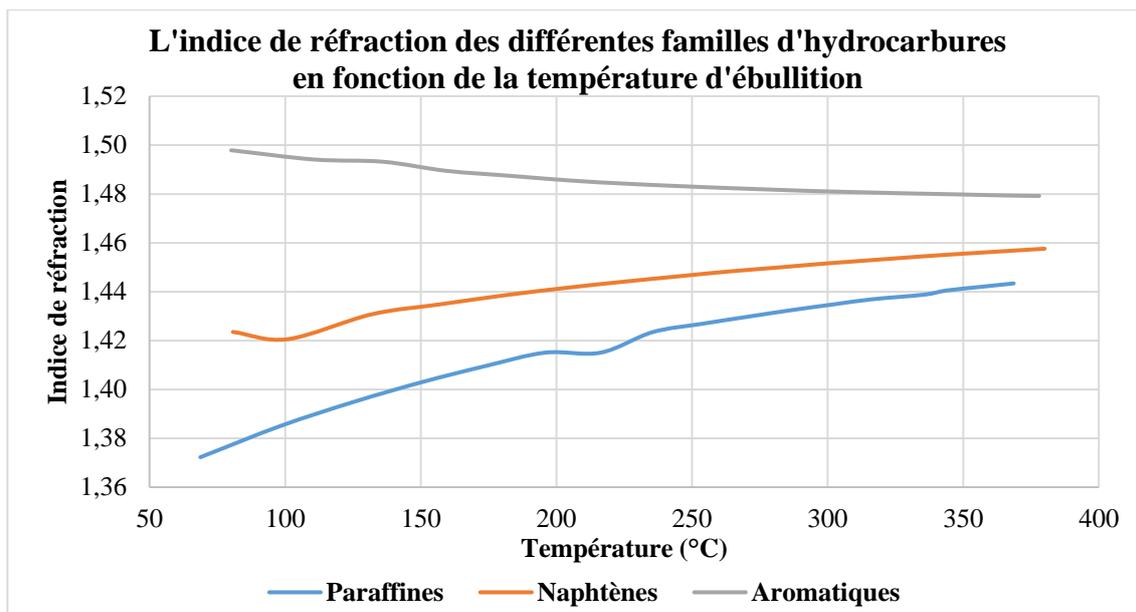


Figure 3. 27 : L'indice de réfraction des différentes familles d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

5.1.2. Mesure expérimentale

Expérimentalement, l'indice de réfraction se mesure à l'aide d'une norme d'analyse AFNOR ou ASTM D1218.

Généralement, cet indice est mesuré par rapport à la raie D jaune du sodium de longueur d'onde 589.3 nm et à une température de 20°C.

Il est alors noté : n_D^{20} .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible.

Cet effet de la température est traduit par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - 4.10 \times 10^{-4} (T - 20) \quad (2.140)$$

T : température de mesure. ⁷

5.1.3. Détermination de l'indice de réfraction des hydrocarbures purs par corrélations

L'indice de réfraction des hydrocarbures purs peut être calculé en utilisant différentes corrélations dont celles proposées par Lipkin et Martin ou encore Zidelkheir et Chitour (1993).

Skander et Chitour (1997) ont établi des équations spécifiques à différentes familles d'hydrocarbures. Leurs expressions sont de la forme :

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

$$n_D^{20} = a + b / [1 + (\frac{Nc}{C})^d] \quad (2.141)$$

Une autre méthode consiste à déduire l'indice de réfraction à partir de l'indice de corrélation de Huang.

L'indice de réfraction des mélanges simples peut être déterminé par une simple pondération molaire des indices des différents constituants.

a) Corrélation de Lipkin et Martin

Ces auteurs proposent une corrélation qui est en fonction de la masse molaire et de la densité

$$n_D^{20} = \frac{69.878 d_4^{20} - 0.4044 A d_4^{20} - 0.797 A + 136.566}{5.543 d_4^{20} - 0.746 A + 126.683} \quad (2.142)$$

Avec :

- $A = 55.3 + [3516 / (M+12)] \quad (2.141);$
- $M = \text{masse molaire en (g/mole).}^7$

b) Corrélation de Dermoune-Chitour (1990)

Pour ces corrélations la température d'ébullition doit être comprise entre 40 et 200°C

$$(n_D^{20})_P = 4.062 * 10^{-4} * M + 2.001 * 10^{-4} * T_{eb} + 1.3235 \quad (2.143)$$

$$(n_D^{20})_N = 1.336 * 10^{-4} * M + 0.739 * 10^{-4} * T_{eb} + 1.4063 \quad (2.144)$$

$$(n_D^{20})_A = -9.993 * 10^{-5} * M - 5.313 * 10^{-5} * T_{eb} + 1.51 \quad (2.145)$$

- M : masse molaire (g /mole) ;
- T_{eb} : température d'ébullition en °C. ²⁸

c) Corrélation de Zidelkheir-Chitour (1993)

Les corrélations liant l'indice de réfraction au nombre d'atome de carbone N sont en toute rigueur valable pour les corps purs des différents familles d'hydrocarbures :

$$(n_D^{20})_P = 256 + 0.029 * N - 0.018 * N^2 + 5.311 * 10^{-5} * N^3 - 5.991 * 10^{-7} * N^4 \quad (2.146)$$

$$(n_D^{20})_N = 1.322 + 0.0215 * N - 0.014 * N^2 + 4.351 * 10^{-5} * N^3 - 5.041 * 10^{-7} * N^4 \quad (2.147)$$

$$(n_D^{20})_O = 1.277 + 0.027 * N - 0.017 * N^2 + 5.156 * 10^{-5} * N^3 - 5.882 * 10^{-7} * N^4 \quad (2.148)$$

$$(n_D^{20})_A = 1.531 - 0.079 * N - 0.0005 * N^2 + 0.0217 * N^3 - 0.0002 * N^4 \quad (2.149)$$

N : nombre d'atome de carbone. ⁴²

d) Corrélation de Bouamra-Chitour (1991)

Ces auteurs ont établi trois types de corrélations pour l'estimation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières et ceci pour les fractions lourdes dont la température

Partie 3 : Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

d'ébullition est supérieure à 200°C. Elles sont basées sur la connaissance de la température d'ébullition et de la densité.

Corrélation du type 1 : $n = f(T_{eb})$

$$(n_D^{20})_P = 13.34 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 2.99 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 23.14 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 0.84 \quad (2.150)$$

$$(n_D^{20})_O = -73.99 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^3 + 1.25 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 - 59.38 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 1.512 \quad (2.151)$$

$$(n_D^{20})_N = 13.34 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 2.99 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 23.14 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 74.49 \cdot 10^{-3} \quad (2.152)$$

$$(n_D^{20})_A = 2.78 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^3 - 5.45 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 3.54 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 0.72 \quad (2.153)$$

Corrélation du type 2 : $n = f(T_{eb}, d)$

$$(n_D^{20})_P = 0.54 - 1.45 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 1.26 \cdot d \quad (2.154)$$

$$(n_D^{20})_O = 3.94 + 3.59 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 3.28 \cdot d \quad (2.155)$$

$$(n_D^{20})_N = 3.91 + 7.47 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 0.368 \cdot d \quad (2.156)$$

$$(n_D^{20})_A = 2.35 - 2.18 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 0.99 \cdot d \quad (2.157)$$

Corrélation du type 3 : $n = f(\ln(T_{eb}))$

Ces corrélations font appel à une fonction logarithmique de la température d'ébullition

$$(n_D^{20})_P = 0.216 - 2.37 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(T_{eb}) \quad (2.158)$$

$$(n_D^{20})_N = 0.225 + 2.37 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(T_{eb}) \quad (2.159)$$

$$(n_D^{20})_A = 0.238 - 2.37 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(T_{eb}) \quad (2.160)$$

T_{eb} : la température d'ébullition en °C.²⁹

e) Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Ils proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_C}{C}\right)^d} \quad (2.161)$$

- a, b, c et d : constantes dépendant des familles d'hydrocarbures ;
- N_C : nombre d'atome de carbone.³⁰

Tableau 3. 40 : Constantes de l'équation de Skander-Chitour pour l'indice de réfraction

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

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

5.1.4. Exemple de calcul

Tableau 3. 41 : Exemples de calcul de l'indice de réfraction pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Formule	n_D^{20}	Lipkin-Martin	Dev %	Dermoune -Chitour	Dev%
P	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	1,3723	1,3764	0,30	1,3723	0,00
	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	1,3851	1,3891	0,29	1,3839	0,09
	N-Octane	C ₈ H ₁₈	1,3951	1,3989	0,28	1,3950	0,00
	N-Nonane	C ₉ H ₂₀	1,4031	1,4067	0,26	1,4058	0,19
	N-Decane	C ₁₀ H ₂₂	1,4097	1,4131	0,24	1,4161	0,46
N	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	1,4235	1,4240	0,03	1,4235	0,00
	Methyl-Cyclohexane	C ₇ H ₁₄	1,4206	1,4241	0,25	1,4269	0,44
	Ethyl-Cyclohexane	C ₈ H ₁₆	1,4307	1,4337	0,21	1,4310	0,02
	n-Propyl-Cyclohexane	C ₉ H ₁₈	1,4348	1,4381	0,23	1,4347	0,00
	n-Butyl-Cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	1,4386	1,4418	0,23	1,4384	0,01
A	Benzène	C ₆ H ₆	1,4979	1,4606	2,55	1,4979	0,00
	Toluène	C ₇ H ₈	1,4941	1,4624	2,17	1,4949	0,05
	o-Xylène	C ₈ H ₁₀	1,5030	1,4702	2,23	1,4917	0,75
	n-Propyl-Benzène	C ₉ H ₁₂	1,4895	1,4661	1,60	1,4895	0,00
	n-Butyl-Benzène	C ₁₀ H ₁₄	1,4874	1,4670	1,39	1,4869	0,04

5.1.5. Cas des mélanges d'hydrocarbure

Additivité

L'indice de réfraction est considéré comme une propriété additive. En admettant l'additivité des contributions, on peut déduire l'indice de réfraction d'un mélange d'hydrocarbure ou d'une fraction pétrolière connaissant la composition selon l'équation :

$$n_D^{20} = \sum x_i (n_D^{20})_i \quad (2.162)$$

L'indice de réfraction de la fraction pétrolière sera donc déduit à partir des indices de réfraction des constituants de cette fraction en différentes familles (Paraffines, Naphtènes, Aromatiques).

5.1.6. Exemple de calcul

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Tableau 3. 42 : Exemples de calcul d'indice de réfraction pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Type	Composé	x _i	(n _D ²⁰) _i	Additivité	Skander-Chitour	Dev (%)	Lipkin-Martin	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)
Mél1	P	C ₈ H ₁₈	0.2	1,3931	1,445	1,4501	0,35	1,4352	0,68	1.4515	0.45
	N	C ₇ H ₁₄	0.2	1,4186							
		C ₈ H ₁₆	0.2	1,4287							
	A	C ₇ H ₈	0.2	1,4921							
		C ₈ H ₁₀	0.2	1,4926							
Mél2	P	C ₆ H ₁₄	0.2	1,3726	1,4183	1,4231	0,34	1,4137	0,32	1.4262	0.55
		C ₇ H ₁₆	0.2	1,3831							
	N	C ₆ H ₁₂	0.2	1,4215							
		C ₇ H ₁₄	0.2	1,4186							
	A	C ₆ H ₆	0.2	1,4959							
Mél3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	1,3831	1,4313	1,4366	0,37	1,4235	0,55	1.4396	0.58
	N	C ₆ H ₁₂	0,2	1,4215							
		C ₇ H ₁₄	0,2	1,4186							
	A	C ₆ H ₆	0,2	1,4959							
		C ₇ H ₈	0,1	1,4921							

5.1.7. Cas des fractions pétrolières

Enfin, s'agissant des fractions pétrolières, la corrélation de Lipkin et Martin est valable. De même que pour les mélanges d'hydrocarbures ; il est possible de déterminer une valeur moyenne de cette propriété connaissant les indices de réfraction des hydrocarbures moyens représentatifs des trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques et les pourcentages de chacune des trois familles dans le mélange.

Corrélation de Riazi-Daubert (1980)

Riazi et Daubert proposent une corrélation basée sur la connaissance de l'indice de corrélation I (paramètre de Huang)

$$n_D^{20} = [(I+1)/(1-I)]^{1/2} (2.163)$$

I : paramètre de Huang ⁶⁸

5.1.8. Exemple de calcul

Tableau 3. 43 : Exemples de calcul d'indice de réfraction pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Expérience	Riazi-	Dev	Lipkin-	Dev
-------	------------	--------	-----	---------	-----

⁶⁸RIAZI.M.R et DAUBERT.T.E : Ind.Eng.chem.process.Des.Dev.,vol19,p289, 1980.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

		Daubert	(%)	Martin	(%)
Naphta					
32-90 °C	1,382	1,281	7,28	1,386	0,29
90-130 °C	1,411	1,303	7,66	1,410	0,07
130-180 °C	1,43	1,314	8,04	1,425	0,29
Kérosène					
180-240 °C	1,447	1,327	8,29	1,441	0,37
Gas-oils					
240-340 °C	1,469	1,342	8,60	1,460	0,58
340-360 °C	1,484	1,359	8,89	1,472	0,75
360-370 °C	1,486	1,355	8,79	1,476	0,63
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	1,4906	1,360	8,71	1,482	0,56
430-550 °C	1,5003	1,365	8,97	1,489	0,74

La comparaison des valeurs données par les corrélations avec les valeurs expérimentales a permis de dire que les corrélations donnent de bonnes estimations et donc elles seront implémentées dans le logiciel.

6. Propriétés spécifiques

6.1. Facteur de caractérisation Kuop

6.1.1. Définition

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

$$K_{UOP} = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr}(2.164)$$

Où :

- T_b : température d'ébullition en ° R ;
- $SpGr$: specific gravity. ²⁴

Ce paramètre intervient comme paramètre intermédiaire dans de nombreuses méthodes de calcul d'autres propriétés.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

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

Paraffines : 13.1- 13.5

Naphtènes : 10.5- 13.2

Aromatiques : 9.5- 12.5

La figure ci-dessous donne les variations de ce facteur à l'intérieur de ces trois familles en fonction du nombre d'atomes de carbone.

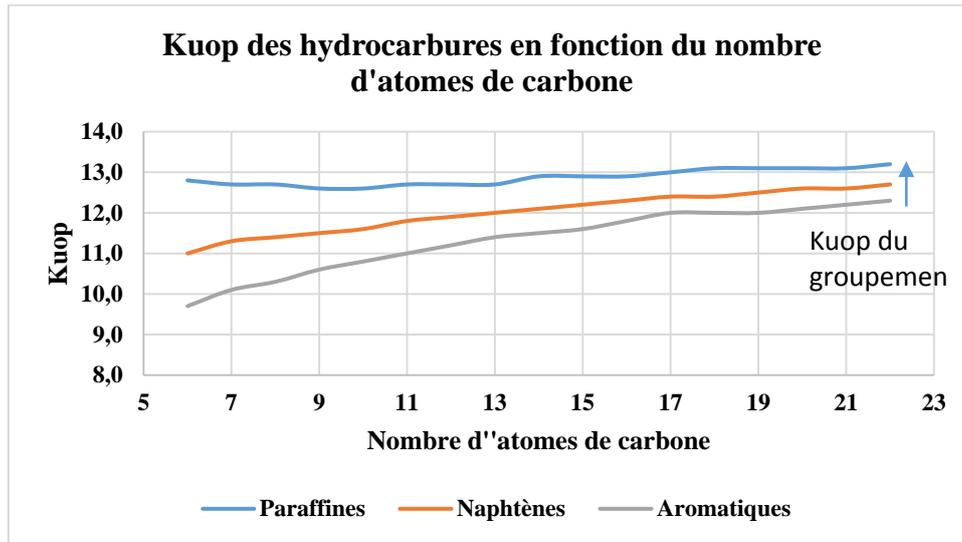


Figure 3. 28 : Kuop des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

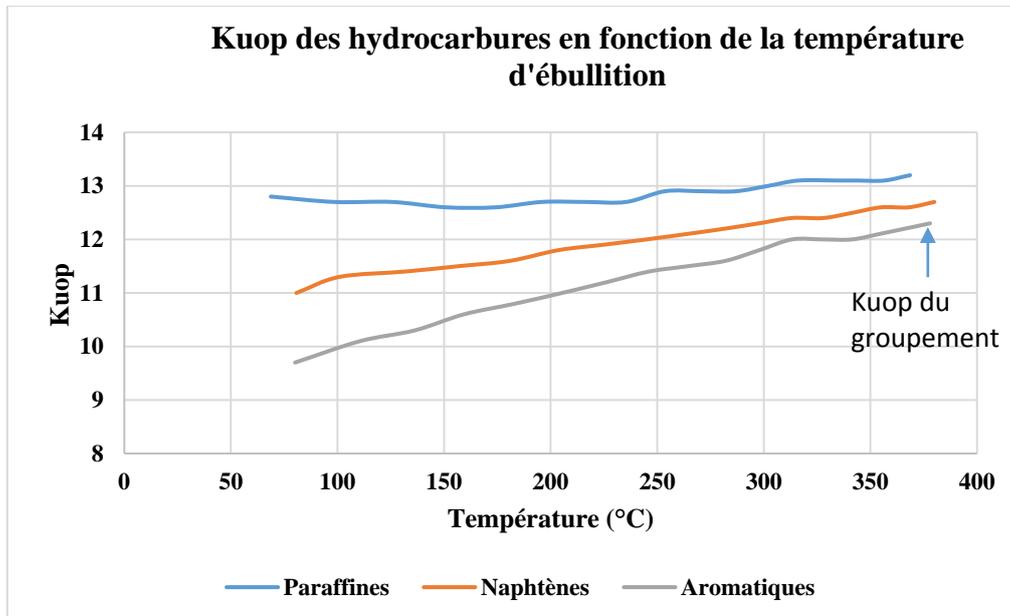


Figure 3. 29 : Kuop des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

6.1.2. Détermination du Kuop des corps purs à partir des corrélations

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Whitson (1983) a proposé une corrélation qui relie le facteur Kuop à la masse molaire et à la specific- gravity. En outre Kitous et Chitour (1990) d'une part et, Bouamra et Chitour (1991) d'autre part, ont établi des corrélations permettant de prédire ce facteur connaissant la température d'ébullition et la densité à 20°C des paraffines, naphènes et aromatiques pour des fractions légères (Kitous) et les fractions lourdes (Bouamra).

Skander et Chitour (1997) ont corrélié ce paramètre en fonction du nombre de groupements CH₂ et récemment Skander et Chitour (2004) ont proposé une autre corrélation en se basant sur la méthode de contribution de groupes sans interactions intramoléculaires.

a) Corrélation de Bouamra Chitour (1991)

Ces auteurs ont proposé une corrélation de type $Kuop = f(T_{eb}, d)$ pour chaque famille d'hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 200 et 400°C. Les données de base sont prises de l'API :

$$\text{Paraffines : } Kuop = 11.07003 + 3.335759 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 2.159892 \cdot 10^{-6} \cdot d \quad (2.165)$$

$$\text{Naphènes : } Kuop = 36.35006 + 0.0080817 \cdot T_{eb} - 34.95683 \cdot d \quad (2.166)$$

$$\text{Aromatique : } Kuop = 13.54416 + 6.185766 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} - 6.127023 \cdot d \quad (2.167)$$

- d : la densité ;
- T_{eb} : température d'ébullition en K.²⁹

b) Corrélation de Whitson (1983)

Whitson (1983) a proposé une corrélation qui relie le facteur Kuop à la masse molaire et à la specific- gravity :

$$Kuop = 4.5579 \cdot M^{0.15178} \cdot SpGr^{-0.84573} \quad (2.168)$$

- M : masse molaire ;
- SpGr ; specific gravity.⁷

c) Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant le Kuop en fonction du nombre d'atomes de carbone. Cette méthode fait appel à la méthode de contribution de groupes.

$$Kuop = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (2.169)$$

N: nombre d'atomes de carbone.

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

Les constantes a, b, c, d, e sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille de l'hydrocarbure étudié. ³⁰

Tableau 3. 44 : Constantes de l'équation de Skander-Chitour pour le K_{UOP}

Famille	A	b	c	d	e
paraffines	13.909486	-0.33650895	0.030147353	1.01813710^{-3}	1.230894410^{-5}
Naphténes	9.6887212	0.28659891	-0.011657066	2.8317410^{-4}	-2.950861810^{-6}
Aromatique	6.9049661	0.65480276	-0.3461062	9.5134210^{-4}	-1.03100910^{-5}

6.1.3.Exemple de calcul

Tableau 3. 45 : Exemples de calcul du K_{UOP} pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Formule	Kuop	Whiston	Dev %	Bouamara - Chitour	Dev %
P	n-Hexane	C_6H_{14}	12,8	12,68	0,97	12,21	4,82
	n-Heptane	C_7H_{16}	12,81	12,58	0,95	12,31	3,16
	N-Octane	C_8H_{18}	12,71	12,54	1,24	12,40	2,41
	N-Nonane	C_9H_{20}	12,66	12,54	0,45	12,49	0,92
	N-Decane	$C_{10}H_{22}$	12,51	12,56	0,30	12,56	0,29
N	Cyclohexane	C_6H_{12}	12,67	10,98	0,19	11,82	7,49
	Methyl-Cyclohexane	C_7H_{14}	10,97	11,35	0,41	12,29	8,77
	Ethyl-Cyclohexane	C_8H_{16}	11,31	11,36	0,32	11,94	4,70
	n-Propyl-Cyclohexane	C_9H_{18}	11,36	11,50	0,04	11,93	3,72
	n-Butyl-Cyclohexane	$C_{10}H_{20}$	11,50	11,62	0,13	11,94	2,92
A	Benzène	C_6H_6	11,64	9,81	1,16	10,32	6,41
	Toluène	C_7H_8	9,74	10,15	0,45	10,56	4,59
	o-Xylène	C_8H_{10}	10,11	10,26	0,38	10,71	3,96
	n-Propyl-Benzène	C_9H_{12}	10,27	10,62	0,23	10,90	2,84
	n-Butyl-Benzène	$C_{10}H_{14}$	10,59	10,83	0,26	11,06	2,44

6.1.4. Cas des mélanges d'hydrocarbures

Le K_{uop} n'étant pas en toute rigueur une propriété additive, il est possible cependant de l'estimer en première approximation en utilisant les règles de Kay dans le cas des mélanges simples à partir de la température d'ébullition et de la densité moyennes du mélange.

6.1.5.Exemple de calcul

Tableau 3. 46: Exemples de calcul pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Type	Composé	x_i	Kuop	Additivité	Définition	Dev (%)	Whitson	Dev (%)
-----	------	---------	-------	------	------------	------------	---------	---------	---------

Partie 3 :Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

M1	P	C ₈ H ₁₈	0,2	12,7	11,16	11,1	0,9	11,1	0,9
		N	C ₇ H ₁₄	0,2					
	C ₈ H ₁₆		0,2	11,4					
	A		C ₇ H ₈	0,2					
		C ₈ H ₁₀	0,2	10,3					
M2	P	C ₆ H ₁₄	0,2	12,8	11,5	11,4	0,8	11,4	0,8
		N	C ₇ H ₁₆	0,2					
	C ₆ H ₁₂		0,2	11					
	C ₇ H ₁₄		0,2	11,3					
	A	C ₆ H ₆	0,2	9,7					
M3	P	C ₇ H ₁₆	0,3	12,7	11,22	11,1	0,9	11,1	0,9
		N	C ₆ H ₁₂	0,2					
	C ₇ H ₁₄		0,2	11,3					
	A		C ₆ H ₆	0,2					
		C ₇ H ₈	0,1	10,1					

6.1.6. Cas des fractions pétrolières

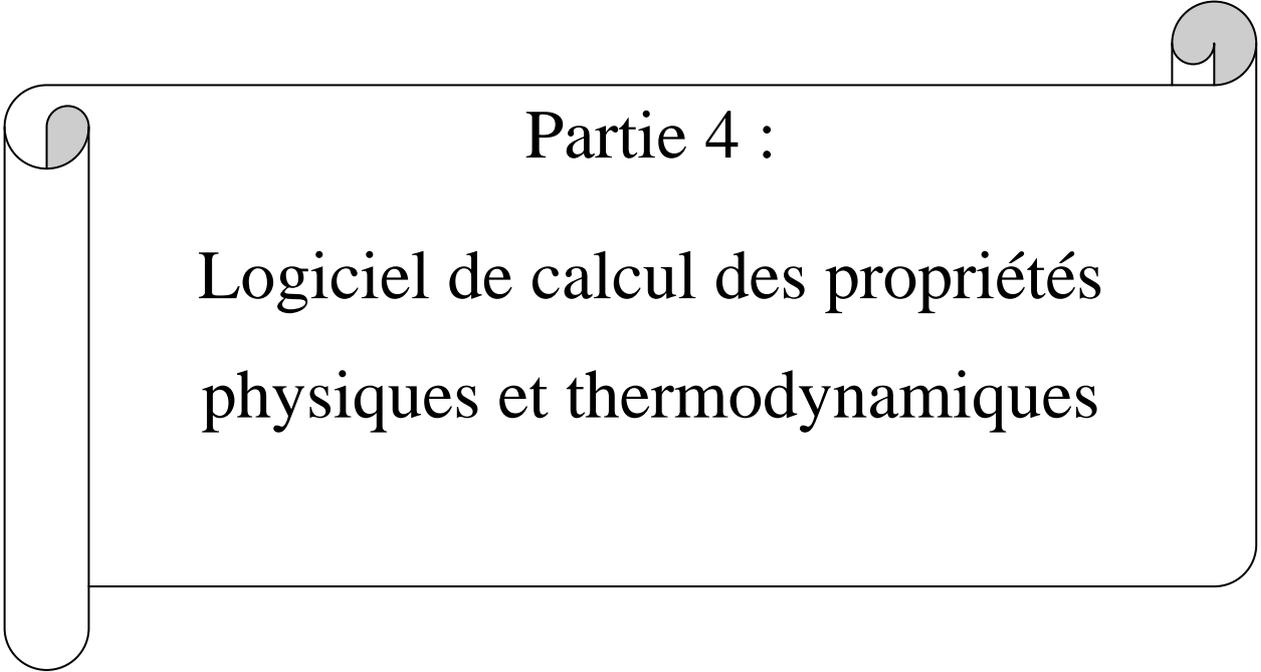
De même que pour les mélanges simples ; le K_{UOP} d'une fraction pétrolières peut être déterminé par additivité si la composition est disponible.

6.1.7. Exemples de calcul

Tableau 3. 47 : Exemples de calcul du K_{uop} pour les fractions larges du pétrole étudié

Coupe	Kuop	Whiston	Dev (%)	Bouamra-Chitour	Dev (%)
Pétrole brut	12,35	12,34	0,007	12,34	0,03
Naphta					
32-90 °C	12,58	12,57	0,0075	12,20	2,95
90-130 °C	12	11,99	0,0072	12,32	2,63
130-180 °C	11,93	11,92	0,0071	12,47	4,36
Kérosène					
180-240 °C	11,92	11,91	0,0071	12,65	5,83
Gas-oils					
240-340 °C	11,91	11,90	0,0071	11,82	0,74
340-360 °C	12,04	12,03	0,0072	12,11	0,58
360-370 °C	12,02	12,09	0,0071	12,15	1,10
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	11,94	11,93	0,0071	12,16	1,88
430-550 °C	12,11	12,10	0,0072	12,45	2,76

La comparaison des corrélations avec la définition a permis de conclure que elles sont bonnes pour l'affichage du logiciel.

A decorative scroll graphic with a black outline and rounded corners. The scroll is unrolled, showing a white interior. At the top right corner, there is a small grey circular element representing a scroll pin. The text is centered within the scroll.

Partie 4 :

Logiciel de calcul des propriétés
physiques et thermodynamiques

1. Introduction

Dans les parties précédentes ; nous avons étudié les méthodes corrélatives de la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

Sur la base des données expérimentales présentées dans la partie 2, nous avons pu appliquer les corrélations avec des exemples de calcul et choisir celles qui donnent de bonnes estimations des propriétés étudiées dans la partie 3.

Les résultats de ce travail vont permettre d'établir un logiciel englobant toutes les corrélations choisies et qui permettra de calculer toutes les propriétés étudiées en introduisant uniquement deux données : la densité et la température d'ébullition.

Dans cette partie ; nous allons présenter le logiciel que nous avons établi et nous donnerons des exemples de calcul.

2. Présentation du logiciel de calcul

Le logiciel établi est une combinaison de sous-programmes codés moyennant le langage Java avec l'éditeur Netbeans et il est exécutable sous environnement Windows. Il se présente comme une interface graphique qui permet à l'utilisateur d'introduire deux données uniquement : la densité à 20 °C et la température moyenne d'ébullition en °C.

Just après avoir introduire les données ; un sous-programme appelé « composition » calcul et affiche la composition par familles d'hydrocarbures. Les corrélations choisies pour faire ce calcul sont celles de Riazi-Daubert pour les fractions légères ($M < 200$) et celles d'El Hadi-Chitour pour les fractions lourdes ($M > 200$). Le calcul de la composition permettra l'utilisation de la règle d'additivité pour l'estimation des propriétés.

S'agissant des propriétés ; le logiciel comporte une liste de 24 propriétés et il permet de les calculer à la demande, c'est-à-dire ; l'utilisateur n'aura qu'à sélectionner la propriété désiré et l'afficher moyennant le bouton « calculer ». Le logiciel affichera différentes valeurs obtenus par différentes corrélations, le nom de la méthode, une valeur moyenne des différents résultats et les erreurs pour chaque méthode en utilisant la valeur moyenne comme référence.

Pour le calcul des propriétés le logiciel fait appel aux données d'entrées (la densité et la température moyenne d'ébullition) mais quand les corrélations sont en fonction d'autres paramètres, le logiciel utilise les corrélations pour calculer ces paramètres. Cet algorithme

Partie 4 :

Présentation de logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques permet de minimiser le nombre d'opération effectuée pour donner les résultats d'une façon plus rapide.

Quand il s'agit d'une corrélation en fonction du nombre d'atomes de carbone telles que les corrélations de Skander-Chitour ; le logiciel utilise le nombre de carbones équivalent puis il assimile la fraction a un corps purs paraffinique, naphténiques et enfin aromatique ensuite il applique la règle d'additivité pour l'estimation de la propriété.

Pour réduire le nombre d'opérations effectuées ; dès l'introduction des données, le logiciel fait la conversion de la température aux autres unités à savoir le °F, le K et le °R et il calcul certains paramètres qui figurent souvent dans les corrélations tels que l'API, la SpGr ...

The screenshot shows a software window titled "Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières". The window contains the following elements:

- Header:** Logo of Ecole Nationale Polytechnique, title "Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières", authors "Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB", and supervisor "Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR".
- Section 1 (Sélection des données):** Two input fields for "Température (°C)" and "Densité à 20 °C", with a "Valider" button.
- Section 2 (Composition):** Three input fields for "% Paraffines", "% Naphtènes", and "% Aromatiques".
- Section 3 (La liste des propriétés):** A scrollable list of properties including "Masse molaire (g/mol)", "Tension superficielle (dyne/cm)", "Viscosity à 100 °F (cSt)", "Viscosité à 210 °F (cSt)", "Volume molaire (cm³/g.mole)", "Kuop", "Point d'aniline (°C)", "Point d'éclair (°C)", "Point de fumée (mm)", and "Le rapport C/H". A "Calculer" button is at the bottom.
- Section 4 (Affichage des résultats):** A large empty rectangular box for displaying results.

Figure 4. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés

- 1- Panel d'entrée des données : dans ces zones de saisies l'utilisateur peut introduire les données qui seront utilisées pour le calcul des propriétés. Si les valeurs de la température ou de la densité ne correspondent pas à une fraction pétrolière, le programme affichera un message d'erreur disant que les entrées ne sont pas valides et donnera à l'utilisateur la main d'entrer à nouveau les données.

Partie 4 :

Présentation de logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques

- 2- Zone d'affichage de la composition : dès que l'utilisateur valide ses entrées ; le logiciel affiche la composition.
- 3- La liste des propriétés : la liste contient 24 propriétés dont 8 sont présentées dans la partie 3 de ce travail et le reste des propriétés sont réparties dans les travaux suivant : «A.Guiz : Etudes des propriétés spécifiques et de transports d'un pétrole brut, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 » et I.Laieb : Etudes des propriétés thermiques et thermodynamiques d'un pétrole brut, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 ».
- 4- Bouton « calculer » : permet de calculer et afficher la propriété choisie.
- 5- Zone d'affichage des résultats : les résultats de calcul sont affichés dans cette zone avec les noms des méthodes, les valeurs, une valeur moyenne et les déviations par rapport à la valeur moyenne.

3. Exemple de calcul

Nous prenons comme exemple de calcul le pétrole brut étudié et nous allons comparer les valeurs données par le logiciel avec celles obtenues expérimentalement.

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

- Masse molaire (g/mol)
- Tension superficielle (dyne/cm)
- Viscosity à 100 °F (cSt)
- Viscosité à 210 °F (cSt)
- Volume molaire (cm³/g.mole)
- Kuop
- Point d'aniline (°C)
- Point d'éclair (°C)
- Point de fumée (mm)
- Le rapport C/H

Affichage des résultats

- Pederson et al :	205,5	Dev : 4,76%
- API :	212,23	Dev : 1,64%
- Penn-State :	220,63	Dev : 2,25%
- Kupper-Bardon :	224,73	Dev : 4,15%
- Valeur moyenne :	215,77	

Figure 4. 2 : Masse molaire du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Présentation de logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques

La valeur théorique de la masse molaire est de 210 g/mole et donc la déviation de la valeur moyenne par rapport à la valeur expérimentale est de : 2.74 %

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) : 262
 Densité à 20 °C : 0.7956
 Valider

Composition

% Paraffines : 62,2
 % Naphtènes : 22,35
 % Aromatiques : 15,59

La liste des propriétés

Masse molaire (g/mol)
 Tension superficielle (dyne/cm)
 Viscosity à 100 °F (cSt)
 Viscosité à 210 °F (cSt)
 Volume molaire (cm³/g.mole)
 Kuop
 Point d'aniline (°C)
 Point d'éclair (°C)
 Point de fumée (mm)
 Le rapport C/H

Calculer

Affichage des résultats

- API : 2,66 | Dev : 6,98%
 - Abbott-Kaufman-Domash : 2,31 | Dev : 6,98%
 - Valeur moyenne : 2,48

Figure 4. 3 : La viscosité à 100 °F du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

La valeur expérimentale de la viscosité est de 2.355 cSt et donc la déviation de la valeur moyenne par rapport à la valeur expérimentale est de : 5.52 %

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) : 262
 Densité à 20 °C : 0.7956
 Valider

Composition

% Paraffines : 62,2
 % Naphtènes : 22,35
 % Aromatiques : 15,59

La liste des propriétés

Masse molaire (g/mol)
 Tension superficielle (dyne/cm)
 Viscosity à 100 °F (cSt)
 Viscosité à 210 °F (cSt)
 Volume molaire (cm³/g.mole)
 Kuop
 Point d'aniline (°C)
 Point d'éclair (°C)
 Point de fumée (mm)
 Le rapport C/H

Calculer

Affichage des résultats

- Watson : 12,4 | Dev : 0,9%
 - Witson : 12,4 | Dev : 0,9%
 - Dermoune-Chitour : 12,74 | Dev : 1,8%
 - Valeur moyenne : 12,51

Figure 4. 4 : K_{UOP} du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Présentation de logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques

La valeur théorique du K_{UOP} est de 12.35 et donc la déviation de la valeur moyenne par rapport à la valeur théorique est de : 1.29 %

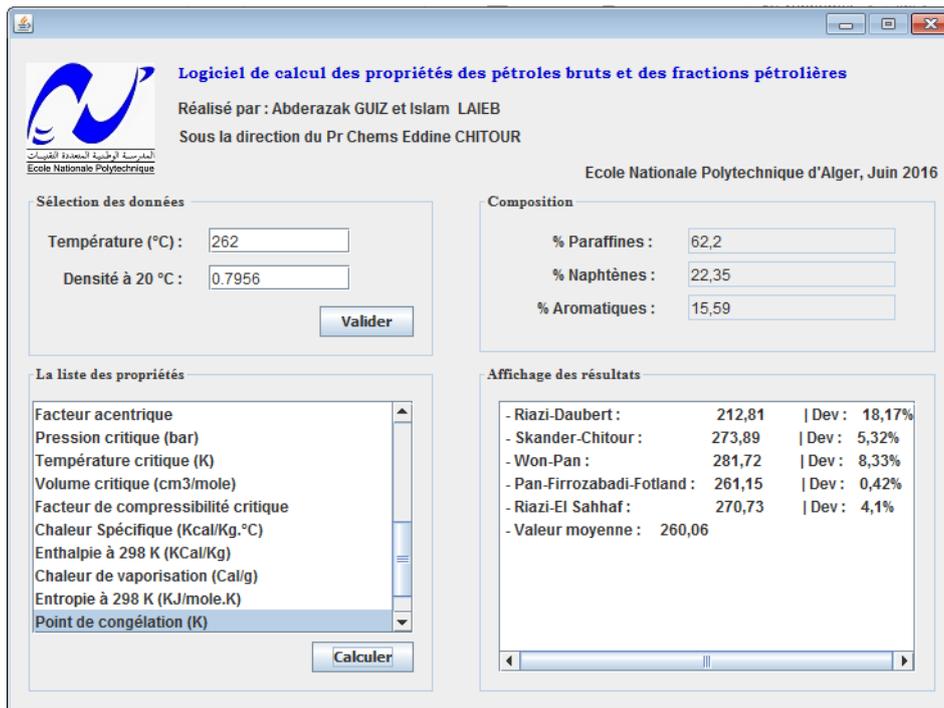
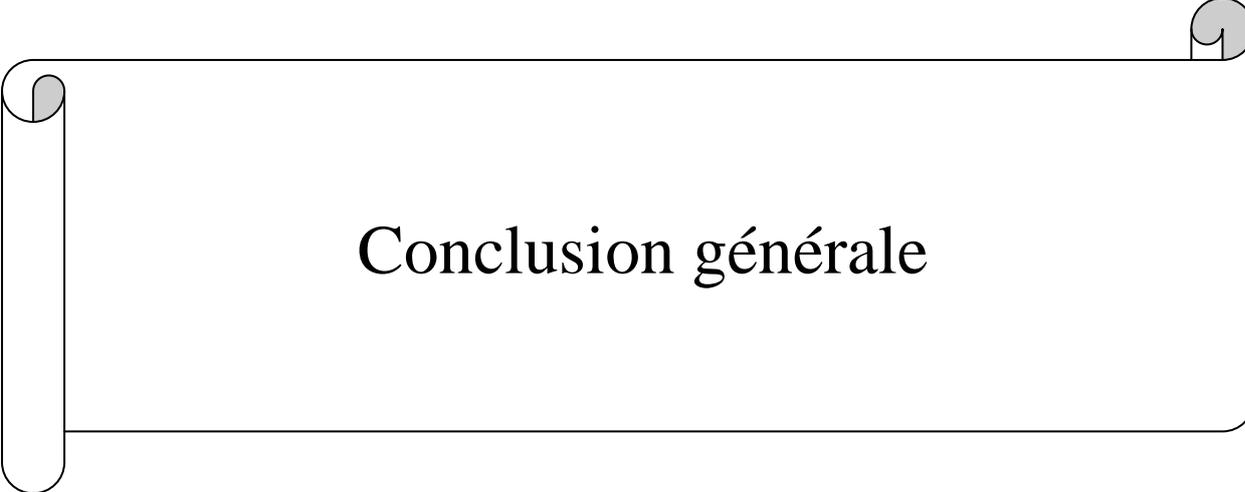


Figure 4. 5 : Point de congélation du pétrole brut étudié calculé par le logiciel

La valeur expérimentale du point de congélation est de 237 K et donc la déviation de la valeur moyenne par rapport à la valeur expérimentale est de : 9.7 %



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le but de mettre en œuvre un logiciel de prédiction des propriétés physiques qui évite le recours à l'expérience, il nous a d'abord fallu avoir une banque de données expérimentales à partir de l'étude de la distillation d'un pétrole brut algérien et de la détermination expérimentale de certaines propriétés physiques, les autres nous ont été fournies par la Division Technologies et Développement de Sonatrach.

La prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières étant un souci majeur dans l'industrie du raffinage, nous avons proposé dans notre étude un logiciel qui aide l'ingénieur à éviter les contraintes pouvant être rencontrées au cours des analyses telles que la non disponibilité du matériel adéquat ou le coût élevé de l'étude expérimentale.

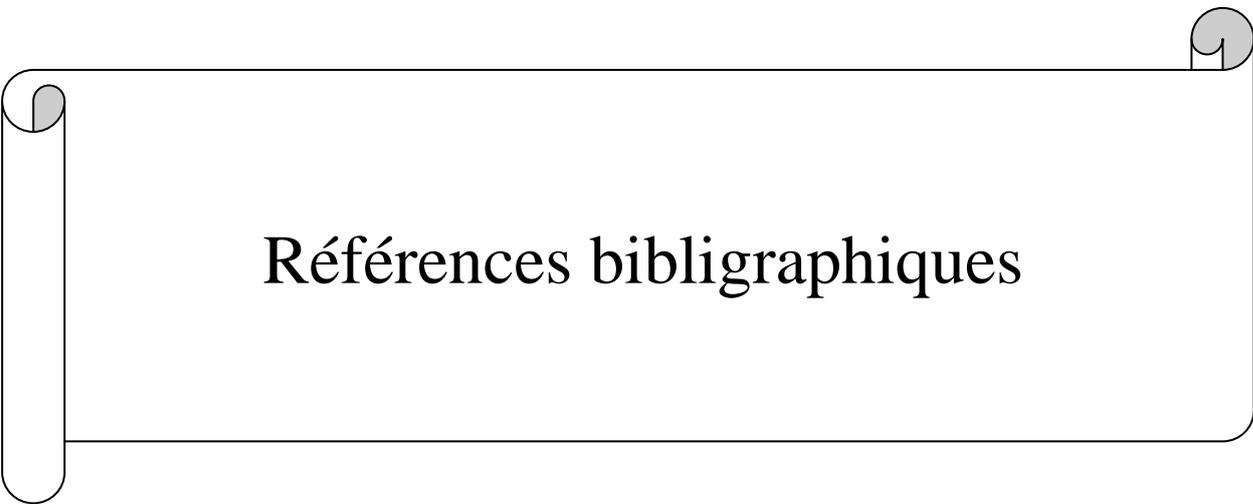
Ce logiciel permet, à partir de deux propriétés accessibles expérimentalement, à savoir la température d'ébullition et la densité d'obtenir une estimation de 24 propriétés et ce par plusieurs méthodes empiriques, ce qui permettra à l'utilisateur de comparer les résultats.

Il est important de signaler que ce logiciel peut être un complément à toutes les méthodes d'analyse aussi bien au niveau d'un centre d'analyse d'une raffinerie que dans un centre d'analyse classique en recherche. Les propriétés étudiées permettent par la mise en place de ce logiciel d'éviter les expériences sur des équipements chers quand ils sont disponibles et qui n'nécessitent des temps d'analyse importants.

La première partie de notre travail de calcul a consisté à mettre en revue, pour chaque propriété étudiée, les corrélations de la littérature les plus fiables, de les tester sur les fractions pétrolières du brut étudié et de sélectionner celles qui seront retenues pour l'utilisation sur le logiciel mis en place sur JAVA.

Nous avons, chaque fois que cela a été possible, introduit les équations élaborées dans notre Laboratoire et publiées dans les revues. D'une manière globale, cette étude a abouti à des résultats qui nous paraissent satisfaisants car ils peuvent répondre à un besoin rapide en terme de résultats sans pour autant mobiliser des équipements lourds, et coûteux.

Nous avons en effet mis en place un outil de calcul puissant qui aide l'ingénieur en raffinage à surmonter certaines difficultés qu'il peut rencontrer dans le laboratoire. Ce travail est naturellement perfectible, notamment en y ajoutant les autres méthodes de détermination des propriétés physiques telles que les méthodes de contribution de groupe et les réseaux de neurones.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **Yves Barbier** : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris,1980.
2. Collectif-haut-bugey.com. (2016). Un peu d’histoire | Collectif du Haut Bugey. Disponible sur: <http://www.collectif-haut-bugey.com/documentation/un-peu-dhistoire>
3. **Normand, X and Treil, A** : L'Industrie du raffinage du pétrole, Editions Technip, Paris,1985.
4. « **Faites connaissance avec les hydrocarbures** ». Documents de SONATRACH, 1988.
5. Connaissance des Énergies. (2011). Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>.
6. **Wauquier.J.P** : le raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication. Tome (1). Ed. Technip, Paris, 1994.
7. **CHITOUR.C.E** : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.
8. Connaissance des énergies : Raffinage pétrolier. Disponible sur : <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier>.
9. **Kraus.R.S** : « LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » in : « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève, 2002.
10. **Rebas.O** : « Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l’estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges », thèse de Magister sous la direction du Pr C.E Chitour, Département du génie chimique Ecole nationale polytechnique, 2006.
11. **VAN NEST.K and VAN WESTEN.H.A**: «Aspects of the constitution of mineral oils”, Elsevier publishing, 1954.
12. **ROBERT** : méthode cité dans le livre de **C.E.CHITOUR** : « RAFFINAGE : Tome 1 Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », 1999.

Références bibliographiques

13. **RIAZI.M.R and DAUBERT.T.E** : « Prediction of the composition of petroleum fractions » Ind.Eng.Chem.Process, 1980.
14. **EL Hadi.D** : " Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières". Thèse de Magister sous la direction de C.E.CHITOUR, Dpt de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.
15. **Skander.N** : Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations. Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 2004.
16. **Vidal.J** : « Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, 1997.
17. **Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
18. **Parocchia.D** : « Histoire et philosophie du concept de réseaux de neurones », colloque : « Le neuromimetisme », Ed .Hermes. Juin (1994).
19. **Fekrache.S** : Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels, thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique l'Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2006.
20. **TOUZET.C** : « Les réseaux de neurones artificiels introduction au connexionnisme », 1992.
21. **SI-MOUSSA.C** : « Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels ». Thèse de doctorat en génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2010.
22. **PARIZEAU.M** : « Réseaux de neurones », Université Laval, 2004
23. **G.Dreyfus** « Réseaux de neurones, Méthodologie et application » ,Ed. Eyrolles 2002.
24. **Wuithier.P** : « Le pétrole : raffinage et génie chimique ». Tome 1. Ed. Technip, 1972.
25. **Yen,L and Woods.S**: A generalized equation for computer calculation of liquid densities. AIChE Journal, 12(1), pp.95-99, 1966.

Références bibliographiques

26. **Rackett.H:** Equation of state for saturated liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 15(4), pp.514-517, 1970.
27. **Gunn.R and Yamada.T :** A corresponding states correlation of saturated liquid volumes. AIChE Journal, 17(6), pp.1341-1345, 1971.
28. **Dermoune.O :** Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut Algérien par diverses méthodes numériques. Thèse de magister sous la direction du Professeur C.E Chitour, Dpt Génie Chimique, Ecole nationale polytechnique, Alger, 1990.
29. **Bouamra.F :** « Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes ». Thèse de Magister génie chimique. Dirigé par : C.E Chitour. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Ecole nationale Polytechnique, Alger, 1991.
30. **Skander.N :** « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.
31. **Riazi.M.R:** «Characterization and Properties of Petroleum Fractions »,ASTM stock number, First edition, USA, 2005.
32. **Lachimie.fr. (2016) :** Cryoscopie, loi de Raoult et abaissement du point de congélation. Disponible sur : <http://www.lachimie.fr/definitions/cryoscopie.php>.
33. **Huang** cité dans **Chitour.C.E :** « Raffinage du pétrole Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.
34. **Hersh.K.E et col :** Journal of the Institute of Petroleum, 1950.
35. **Robert :** cité dans **Chitour.C.E :** « Raffinage du pétrole Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Ed OPU, 1999.
36. **ASPEN:** «Molecular weight of viscous hydrocarbon oils correlation of density with densities », J.institute.petrol, 1977.

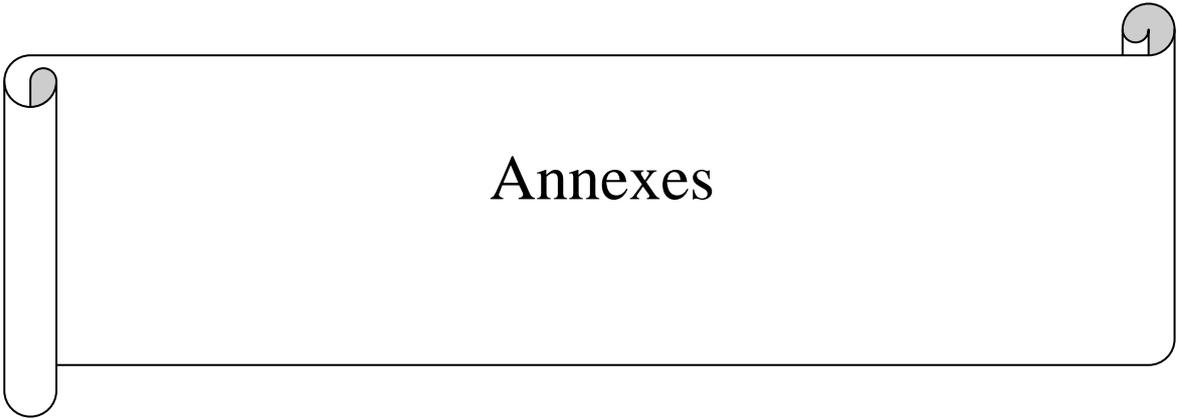
37. **Kuppu-Bardon** cités **C.E.Chitour** : Raffinage du pétrole, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières .Ed. OPU 1999.
38. **API** (American Petroleum Institute) : “ Technical Data Book “,1980
39. **Souders** Cité dans : **Chitour.C.E** : « Raffinage Tome 1 : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Edition OPU, (1999).
40. **Orrick.C and Erbar.J.H** : Private communication , Dec 1974.
41. **Mehotra.A.K** : «correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbon», The Canadian Journal Of Chemical Engineering, vol 72, June, 1994.
42. **Zidelkhier.B** : « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes », Thèse de Magister, dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.
43. **Beg, S.A, Amin.B.M, and Hussain.I**: "Generalized Kinematic Viscosity— Temperature Correlation For Undefined Petroleum Fractions". The Chemical Engineering Journal 38.2, 1988.
44. **Abbott.M. M, Kaufmann.T.G and Domash.L**: "A Correlation For Predicting Liquid Viscosities Of Petroleum Fractions". Can. J. Chem. Eng. 49.3,1971.
45. **C.E.Chitour**, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières », Tome2, edition OPU, Alger, (1983).
46. **Stiel.L and Thodos.G** : The normal boiling points and critical constants of saturated aliphatic hydrocarbons. AIChE Journal, 8(4), pp.527-529, 1962
47. **Kreglewski.A, Wilhoit.R and Zwolinski.B** : Thermodynamic properties of conformal mixtures calculated from the hard-sphere equation of state. The Journal of Physical Chemistry, 77(18), pp.2212-2217, 1973.
48. **C.E. Chitour** : « Raffinage Tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, (1999).
49. **Riazi, M. and Al-Sahhaf, T**: Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(11), pp.4145-4148, 1995.

Références bibliographiques

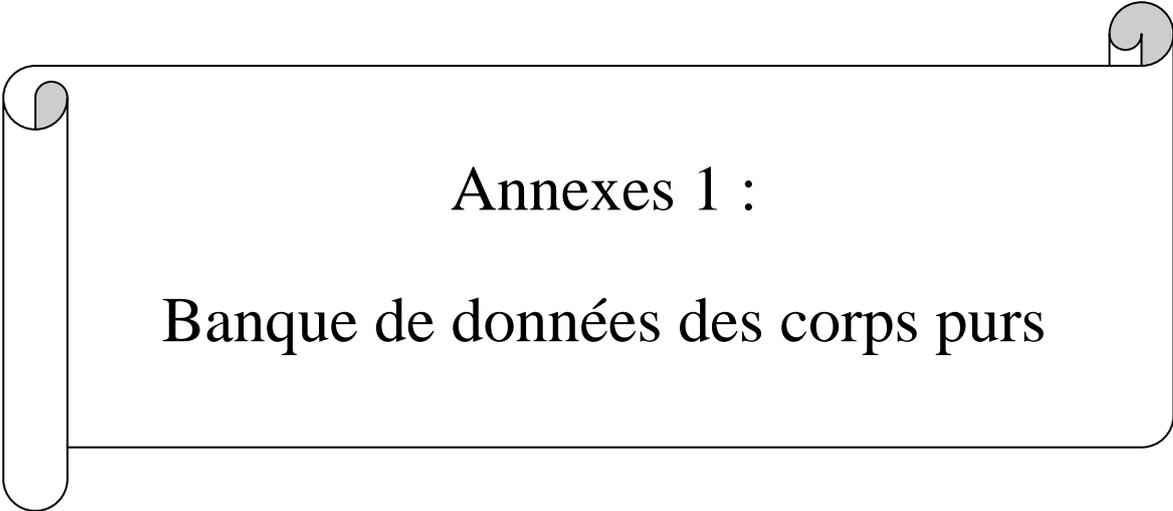
50. **Pan, H, Firoozabadi, A, and Fotland, E** : "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results," Society of Petroleum Engineers Production and Facilities, Vol. 12, No. 4, 1997.
51. **Edmister.W** : Applications of thermodynamics to the process industries. J. Chem. Educ., 22(1), p.13, 1945.
52. **Korsten.H** : "Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties," Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp. 813-820, 2000.
53. **Lee.B and Kesler.M** : A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal, 21(3), pp.510-527, 1975.
54. **LIN.H.M and CHAO.K.C** : AIChE Journal, 1984.
55. **KISTIAKOWSKY.W**: Methods of Chemical Reactions. Nature, 112(2826), pp.936-937, 1923.
56. **Vetere.A** : Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the wagner equation. Fluid Phase Equilibria, 62(1-2), pp.1-10, 1991.
57. **K.S.PITZER et al** : J.Am.Chem.Soc, 1955.
58. **SMITH.S.M and H.C VAN NESS.H.C**: "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Edition Mc Graw Hill, 1959.
59. **RIEDEL.L**: Chem Ing Tech, 1954.
60. **CHEN.N.H**: Journal of chemical engineering data, 1967.
61. **Riazi.M.R and Daubert.T.E**: Characterization parameters for petroleum fractions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(4), pp.755-759, 1987.
62. **Nerst-Bingham** cité dans : **C.E. Chitour** : « Raffinage Tome 3 : les propriétés thermiques », édition OPU, (1999).
63. **Lee.B and Kesler.M**: A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal, 21(3), pp.510-527, 1975.

Références bibliographiques

64. **Sengers.J.V, Kayser.R.E, Peters.C. J and White.Jr.H.J** : Eds., Experimental Thermodynamics, Vol. V: Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, IUPAC, Elsevier, Amsterdam, 2000.
65. **Riazi. M. R, Albahri.T.A and Alqattan, A** : "Prediction of Reid Vapor Pressure of Petroleum Fuels," Petroleum Science and Technology, 2005



Annexes



Annexes 1 :
Banque de données des corps purs

Annexe 1 : Banque de données des corps purs

Composé	Formule	#C	#H	Masse molaire	Masse molaire calculée	Température normale d'ébullition	Température normale de congélation	Température critique	Pression critique	Volume critique	Facteur de compressibilité critique
Unité				g/mole	g/mole	°C	°C	°C	psia	ft ³ /lb	
METHANE	CH ₄	1	4	16,04	16,04	-161,52	-182,47	-82,59	666,40	0,0991	0,2880
ETHANE	C ₂ H ₆	2	6	30,07	30,07	-88,61	-182,80	32,18	706,50	0,0788	0,2840
PROPANE	C ₃ H ₈	3	8	44,10	44,10	-42,08	-187,63	96,70	616,00	0,0737	0,2800
N-BUTANE	C ₄ H ₁₀	4	10	58,12	58,12	-0,51	-138,36	152,01	550,60	0,0704	0,2743
N-PENTANE	C ₅ H ₁₂	5	12	72,15	72,15	36,07	-129,73	196,56	488,60	0,0693	0,2690
N-HEXANE	C ₆ H ₁₄	6	14	86,18	86,18	68,73	-95,32	234,22	436,90	0,0688	0,2640
N-HEPTANE	C ₇ H ₁₆	7	16	100,20	100,20	98,42	-90,58	267,06	396,80	0,0691	0,2630
N-OCTANE	C ₈ H ₁₈	8	18	114,23	114,23	125,67	-56,77	295,68	360,70	0,0690	0,2590
N-NONANE	C ₉ H ₂₀	9	20	128,26	128,26	150,82	-53,49	321,49	331,80	0,0684	0,2550
N-DECANE	C ₁₀ H ₂₂	10	22	142,28	142,28	174,16	-29,64	344,44	305,20	0,0679	0,2490
N-UNDECANE	C ₁₁ H ₂₄	11	24	156,31	156,31	195,89	-25,59	365,95	279,92	0,0685	0,2428
N-DODECANE	C ₁₂ H ₂₆	12	26	170,34	170,34	216,32	-9,58	385,25	258,17	0,0683	0,2362
N-TRIDECANE	C ₁₃ H ₂₈	13	28	184,36	184,37	235,47	-5,39	402,95	239,31	0,0682	0,2304
N-TETRADECANE	C ₁₄ H ₃₀	14	30	198,39	198,39	253,58	5,86	423,70	208,50	0,0680	0,2090
N-PENTADECANE	C ₁₅ H ₃₂	15	32	212,42	212,42	270,68	9,92	434,15	207,40	0,0679	0,2190
N-HEXADECANE	C ₁₆ H ₃₄	16	34	226,44	226,45	286,86	18,16	448,05	194,35	0,0678	0,2142
N-HEPTADECANE	C ₁₇ H ₃₆	17	36	240,47	240,47	302,02	21,98	460,22	191,00	0,0670	0,2170

N-OCTADECANE	C18H38	18	38	254,50	254,50	316,30	28,16	472,11	176,00	0,0630	0,1960
N-NONADECANE	C19H40	19	40	268,53	268,53	335,56	31,89	482,78	162,00	0,0670	0,2000
N-EICOSANE	C20H42	20	42	282,55	282,55	343,80	36,43	493,89	162,00	0,0640	0,1980
N-HENEICOSANE	C21H44	21	44	296,58	296,58	356,50	40,50	508,59	166,36	0,0647	0,2112
N-DOCOSANE	C22H46	22	46	310,61	310,61	368,61	44,39	518,61	159,72	0,0646	0,2095
N-TRICOSANE	C23H48	23	48	324,63	324,63	380,22	47,61	528,15	153,58	0,0645	0,2078
N-TETRACOSANE	C24H50	24	50	338,66	338,66	391,28	50,89	537,20	147,89	0,0644	0,2062
N-PENTACOSANE	C25H52	25	52	352,69	352,69	401,89	53,72	545,77	142,61	0,0644	0,2047
N-HEXACOSANE	C26H54	26	54	366,71	366,71	412,22	56,39	554,09	137,70	0,0643	0,2033
N-HEPTACOSANE	C27H56	27	56	380,74	380,74	422,16	59,00	562,05	133,11	0,0643	0,2019
N-OCTACOSANE	C28H58	28	58	394,77	394,77	431,61	61,39	569,62	128,81	0,0642	0,2006
N-NONACOSANE	C29H60	29	60	408,79	408,80	440,78	63,72	576,81	124,79	0,0642	0,1994
N-TRIACONTANE	C30H62	30	62	422,82	422,82	449,72	65,78	584,01	121,00	0,0641	0,1982

Composé	Formule	Specific Gravity 60/60	Volume molaire calculé à 60°F	Densité API @ 60°F	Indice de réfraction @ 77°F	Tension de vapeur @ 100°F	Chaleur spécifique à l'état du GP Cp @ 60°F	Chaleur spécifique à l'état du liquide Cp @ 60°F	Chaleur de combustion @ 77°F, Net	Tension superficielle @ 77°F
Unité			ft³/lb.mole	°API		psia	BTU/lb	BTU/lb	BTU/lb	dyne/cm

METHANE	CH4	0,3000	0,9	340,00	1,00040	5000	0,5267		21501	
ETHANE	C2H6	0,3562	1,354	265,76	1,00470	800	0,4078	0,9723	20426	
PROPANE	C3H8	0,5070	1,395	147,60	1,28980	188,64	0,3885	0,6200	19918	7,02
N-BUTANE	C4H10	0,5840	1,596	110,79	1,32594	51,706	0,3950	0,5701	19657	11,87
N-PENTANE	C5H12	0,6311	1,833	92,70	1,35472	15,574	0,3882	0,5435	19495	15,47
N-HEXANE	C6H14	0,6638	2,082	81,66	1,37226	4,9597	0,3863	0,5318	19232	17,98
N-HEPTANE	C7H16	0,6882	2,335	74,11	1,38511	1,6201	0,3845	0,5285	19158	19,78
N-OCTANE	C8H18	0,7070	2,591	68,65	1,39505	0,5369	0,3833	0,5238	19098	21,08
N-NONANE	C9H20	0,7219	2,849	64,52	1,40311	0,1795	0,3825	0,5213	19055	22,38
N-DECANE	C10H22	0,7342	3,107	61,22	1,40967	0,0609	0,3818	0,5203	19019	23,37
N-UNDECANE	C11H24	0,7445	3,366	58,56	1,41507	0,0204	0,3833	0,5204	18988	24,24
N-DODECANE	C12H26	0,7527	3,629	56,48	1,41507	0,0071	0,3830	0,5210	18964	24,94
N-TRIDECANE	C13H28	0,7617	3,881	54,26	1,42346	0,0031	0,3814	0,5212	18942	25,55
N-TETRADECANE	C14H30	0,7633	4,167	53,87	1,42685	0,0009	0,3812	0,5228	18925	26,32
N-PENTADECANE	C15H32	0,7722	4,411	51,75	1,42979	0,0002	0,3808	0,5241	18909	26,68
N-HEXADECANE	C16H34	0,7772	4,672	50,56	1,43250	0,0001	0,3806	0,5246	18894	27,09
N-HEPTADECANE	C17H36	0,7797	4,945	49,99	1,43480	0,0001	0,3819	0,5236	18883	27,52
N-OCTADECANE	C18H38	0,7820	5,218	49,45	1,43690	0,0001	0,3825	0,5212	18872	27,97
N-NONADECANE	C19H40	0,7869	5,472	48,31	1,43880	0,0001	0,3823	0,5011	18862	28,22
N-EICOSANE	C20H42	0,7924	5,717	47,10	1,44050	0,0001	0,3821		18854	28,54
N-HENEICOSANE	C21H44	0,7954	5,979	46,41	1,44200				18999	27,75
N-DOCOSANE	C22H46	0,7981	6,240	45,79	1,44340		0,3889	0,5166	18992	27,91
N-TRICOSANE	C23H48	0,8004	6,503	45,28	1,44470		0,3816	0,5167	18985	28,04

N-TETRACOSANE	C24H50	0,8025	6,767	44,82	1,44590		0,3974	0,5166	18979	28,14
N-PENTACOSANE	C25H52	0,8027	7,045	44,79	1,44700		0,3821	0,5164	18973	28,29
N-HEXACOSANE	C26H54	0,8079	7,278	43,64	1,44800		0,3813	0,5160	18969	
N-HEPTACOSANE	C27H56	0,8086	7,550	43,50	1,44900		0,3805	0,5156	18964	28,48
N-OCTACOSANE	C28H58	0,8101	7,814	43,17	1,44990		0,3815	0,5150	18959	28,54
N-NONACOSANE	C29H60	0,8120	8,072	42,76	1,45080		0,3813	0,5144	18955	28,63
N-TRIACONTANE	C30H62	0,8132	8,337	42,50	1,45150				18951	28,68

Composé	Formule	Viscosité cinématique @ 100°F	Viscosité cinématique @ 210°F	Chaleur de vaporisation	Point d'éclair	Chaleur de formation à l'état du GP @ 77°F	Chaleur de fusion @ 77°F	Point d'aniline	Indice d'Octane clair	Kuop
Unité		cSt	cSt	BTU/lb	°F	Btu/lb	Btu/lb	°F		
METHANE	CH4			219,45		-1997,37	25,23			19,5
ETHANE	C2H6			211,14		-1198,88	40,88		0,05	19,4
PROPANE	C3H8	0,1858		183,01		-1020,61	34,35		97,1	14,7
N-BUTANE	C4H10	0,2586	0,1675	165,93		-929,42	34,48	181,6	89,6	13,5
N-PENTANE	C5H12	0,3397	0,2647	153,57	-40,00	-874,22	50,06	159,3	62,6	13,0
N-HEXANE	C6H14	0,4095		143,94	-7,00	-832,85	65,25	155,5	26,0	12,8
N-HEPTANE	C7H16	0,5050	0,3521	136,00	25,00	-805,13	60,23	157,5	0,0	12,7

N-OCTANE	C8H18	0,6372	0,3995	129,52	56,00	-785,94	78,06	159,1		12,7
N-NONANE	C9H20	0,8070	0,4697	124,36	88,00	-767,14	51,96	164,7		12,6
N-DECANE	C10H22	1,0130	0,5525	119,65	115,00	-754,01	86,72	170,6		12,6
N-UNDECANE	C11H24	1,2580	0,6394	116,95	149,00	-743,07	60,76			12,7
N-DODECANE	C12H26	1,5446	0,7467	112,26	165,00	-733,94	90,50			12,7
N-TRIDECANE	C13H28	1,7546	0,8299	107,96		-726,24	66,46			12,7
N-TETRADECANE	C14H30	2,2511	0,9930	102,82	212,00	-719,58	97,67			12,9
N-PENTADECANE	C15H32	2,4916	1,0950	104,00		-713,81	70,02			12,9
N-HEXADECANE	C16H34	2,9193	1,2460	99,72		-710,40	101,31			12,9
N-HEPTADECANE	C17H36	3,5813	1,4462	93,54		-704,31	72,34			13,0
N-OCTADECANE	C18H38	4,1314	1,5974	89,20		-700,34	104,68			13,1
N-NONADECANE	C19H40	4,6990	1,7939	89,78		-696,78	73,35			13,1
N-EICOSANE	C20H42	5,3926	1,9846	89,79		-693,59	106,32			13,1
N-HENEICOSANE	C21H44					-631,57				13,1
N-DOCOSANE	C22H46					-690,09				13,2
N-TRICOSANE	C23H48					-687,71				13,2
N-TETRACOSANE	C24H50					-685,51				13,2
N-PENTACOSANE	C25H52					-683,49				13,3
N-HEXACOSANE	C26H54					-681,64				13,3
N-HEPTACOSANE	C27H56					-679,91				13,3
N-OCTACOSANE	C28H58					-678,30				13,4
N-NONACOSANE	C29H60					-676,81				13,4
N-TRIACONTANE	C30H62					-675,42				13,4

Composé	Formule	#C	#H	Masse molaire	Température normale d'ébullition	Température normale de congélation	Température critique	Pression critique	Volume critique	Facteur de compressibilité critique
Unité					°F	°F	°F	psia	ft ³ /lb	
CYCLOPROPANE	C3H6	3	6	42,08	-27,04	-197,36	256,57	808,60	0,0620	0,2745
METHYLCYCLOPROPANE	C4H8	4	8	56,11	33,31	-287,14	674,87	659,29	0,0653	0,1983
CYCLOBUTANE	C4H8	4	8	56,11	54,52	-131,31	368,20	723,00	0,0600	0,2740
CYCLOHEXANE	C6H12	6	12	84,16	177,33	43,80	536,70	591,00	0,0586	0,2730
METHYLCYCLOHEXANE	C7H14	7	14	98,19	213,68	-195,87	570,27	503,48	0,0600	0,2690
ETHYLCYCLOHEXANE	C8H16	8	16	112,21	269,21	-168,38	636,80	440,88	0,0642	0,2700
N-PROPYLCYCLOHEXANE	C9H18	9	18	126,24	314,10	-138,82	690,80	407,08	0,0605	0,2520
N-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20	10	20	140,27	357,70	-102,50	740,93	372,75	0,0654	0,2660
N-PENTYLCYCLOHEXANE	C11H22	11	22	154,30	398,61	-71,50	745,81	341,20	0,0605	0,2461
N-HEXYLCYCLOHEXANE	C12H24	12	24	168,32	436,46	-45,40	779,81	314,30	0,0607	0,2413
N-HEPTYLCYCLOHEXANE	C13H26	13	26	182,35	472,82	-22,90	812,16	291,32	0,0608	0,2369
N-OCTYLCYCLOHEXANE	C14H28	14	28	196,38	506,48	-3,46	841,24	271,48	0,0610	0,2329
N-NONYLCYCLOHEXANE	C15H30	15	30	210,40	538,70	13,64	868,86	254,16	0,0611	0,2293
N-DECYLCYCLOHEXANE	C16H32	16	32	224,43	567,66	28,89	892,56	238,94	0,0612	0,2263
N-UNDECYLCYCLOHEXANE	C17H34	17	34	238,46	595,76	42,44	915,58	225,42	0,0613	0,2234
N-DODECYLCYCLOHEXANE	C18H36	18	36	252,48	622,22	54,50	936,91	213,35	0,0614	0,2208

N-TRIDECYLCYCLOHEXANE	C19H38	19	38	266,51	647,42	65,30	957,00	202,50	0,0615	0,2183
N-TETRADECYLCYCLOHEXANE	C20H40	20	40	280,54	671,00	75,20	975,43	192,71	0,0616	0,2161
N-PENTADECYLCYCLOHEXANE	C21H42	21	42	294,56	694,40	84,20	994,01	183,82	0,0616	0,2140
N-HEXADECYLCYCLOHEXANE	C22H44	22	44	308,59	716,00	92,48	1010,66	175,71	0,0617	0,2120
N-MEPTADECYLCYCLOHEXANE	C23H46	23	46	322,62	735,80	100,04	1025,40	168,29	0,0618	0,2104
N-OCTADECYLCYCLOHEXANE	C24H48	24	48	336,64	755,60	104,90	1040,47	161,47	0,0618	0,2087
N-NONADECYLCYCLOHEXANE	C25H50	25	50	350,67	773,60	113,36	1053,63	155,18	0,0618	0,2072
N-EICOSYLCYCLOHEXANE	C26H52	26	52	364,70	791,60	119,30	1067,90	149,36	0,0619	0,2058

Composé	Formule	Facteur acentrique	Specific Gravity 60/60	Volume molaire @ 60°F	Densité API @ 60°F	Indice de réfraction @ 77°F	Tension de vapeur @ 100°F	Chaleur spécifique à l'état du GP Cp @ 60°F	Chaleur spécifique à l'état de liquide Cp @ 60°F
				ft ³ /lb.mole	°API		psia	BTU/lb	BTU/lb
CYCLOPROPANE	C3H6	0,1348	0,6338	1,065	91,75		145,4780	0,3064	
METHYLCYCLOPROPANE	C4H8	0,1570	0,85	1,058				0,3160	
CYCLOBUTANE	C4H8	0,1866	0,6999	1,285	70,67	1,36200	34,0919	0,2960	0,4562
CYCLOHEXANE	C6H12	0,2149	0,7835	1,722	49,10	1,42354	3,2816	0,2892	0,4301
METHYLCYCLOHEXANE	C7H14	0,2350	0,7748	2,032	51,13	1,42058	1,6047	0,3179	0,4399
ETHYLCYCLOHEXANE	C8H16	0,2455	0,7921	2,271	47,14	1,43073	0,4834	0,3274	0,4426
N-PROPYLCYCLOHEXANE	C9H18	0,2595	0,7981	2,536	45,79	1,43478	0,1700	0,3376	0,4485

N-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20	0,2743	0,8034	2,800	44,64	1,43855	0,0575	0,3418	0,4523
N-PENTYLCYCLOHEXANE	C11H22	0,4498	0,8077	3,063	43,69	1,44160		0,3450	0,3726
N-HEXYLCYCLOHEXANE	C12H24	0,4931	0,8115	3,326	42,86	1,44410		0,3480	0,3782
N-HEPTYLCYCLOHEXANE	C13H26	0,5280	0,8112	3,604	42,94	1,44630		0,3503	0,3831
N-OCTYLCYCLOHEXANE	C14H28	0,5793	0,8177	3,851	41,55	1,44830		0,3524	0,3889
N-NONYLCYCLOHEXANE	C15H30	0,6205	0,8202	4,113	41,02	1,44990		0,3543	0,3942
N-DECYLCYCLOHEXANE	C16H32	0,6600	0,8223	4,376	40,57	1,45141		0,3558	0,3996
N-UNDECYLCYCLOHEXANE	C17H34	0,6988	0,8244	4,638	40,14	1,45270		0,3572	0,4049
N-DODECYLCYCLOHEXANE	C18H36	0,7402	0,8261	4,901	39,80	1,45390		0,3583	0,4102
N-TRIDECYLCYCLOHEXANE	C19H38	0,7749	0,8277	5,163	39,45	1,45500			
N-TETRADECYLCYCLOHEXANE	C20H40	0,8115	0,8291	5,425	39,18	1,45590			
N-PENTADECYLCYCLOHEXANE	C21H42	0,8506	0,8303	5,688	38,93	1,45680			
N-HEXADECYLCYCLOHEXANE	C22H44	0,8897	0,8316	5,950	38,66	1,45760			
N-HEPTADECYLCYCLOHEXANE	C23H46	0,9168	0,8327	6,212	38,44	1,45830			
N-OCTADECYLCYCLOHEXANE	C24H48	0,9510	0,8337	6,474	38,22	1,45900			
N-NONADECYLCYCLOHEXANE	C25H50	0,9887	0,8346	6,737	38,05	1,45960			
N-EICOSYLCYCLOHEXANE	C26H52	1,0217	0,8357	6,997	37,81	1,46020			

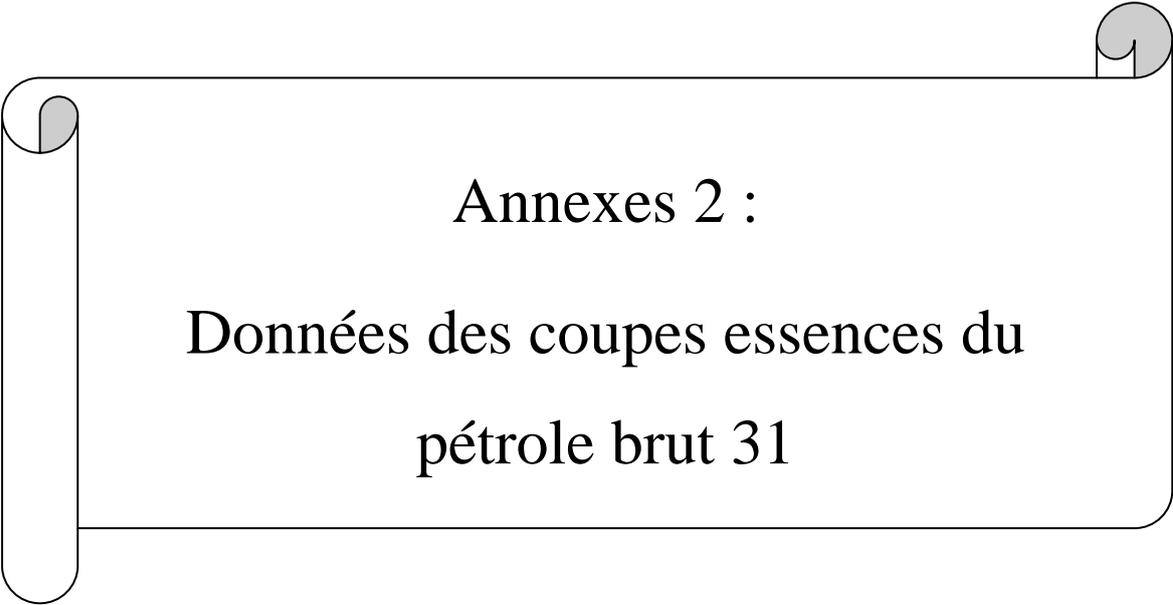
Composé	Formule	#C	Masse molaire	Température normale d'ébullition	Température normale de congélation	Température critique	Pression critique	Volume critique	Facteur de compressibilité critique
Unité				°F	°F	°F	psia	ft³/lb	
BENZENE	C6H6	6	78,11	176,18	41,96	552,22	710,40	0,0531	0,2710
TOLUENE	C7H8	7	92,14	231,12	-138,98	605,55	595,90	0,0549	0,2640
ETHYLBENZENE	C8H10	8	106,17	277,13	-138,95	651,24	523,50	0,0564	0,2630
O-XYLENE	C8H10	8	106,17	291,97	-13,30	675,00	541,60	0,0557	0,2630
M-XYLENE	C8H10	8	106,17	282,42	-54,12	651,02	513,60	0,0567	0,2590
P-XYLENE	C8H10	8	106,17	281,05	55,86	649,60	509,20	0,0572	0,2600
N-PROPYLBENZENE	C9H12	9	120,19	318,64	-147,06	689,41	464,10	0,0586	0,2650
N-BUTYLBENZENE	C10H14	10	134,22	361,89	-126,35	729,32	418,69	0,0593	0,2610
N-PENTYLBENZENE	C11H16	11	148,25	401,72	-103,00	764,20	378,00	0,0594	0,2533
N-HEXYLBENZENE	C12H18	12	162,27	438,98	-77,80	796,73	345,19	0,0610	0,2530
N-HEPTYLBENZENE	C13H20	13	176,30	474,98	-54,40	824,70	319,00	0,0624	0,2546
N-OCTYLBENZENE	C14H22	14	190,33	507,92	-32,80	851,00	295,00	0,0630	0,2517
N-NONYLBENZENE	C15H24	15	204,36	539,60	-11,20	874,00	275,00	0,0636	0,2498
N-DECYLBENZENE	C16H26	16	218,38	568,20	6,12	928,13	256,72	0,0646	0,2459
N-UNDECYLBENZENE	C17H28	17	232,41	595,76	23,00	916,00	242,00	0,0645	0,2400
N-DODECYLBENZENE	C18H30	18	246,44	621,68	37,40	934,00	229,00	0,0650	0,2424
N-TRIDECYLBENZENE	C19H32	19	260,46	646,34	50,00	949,73	217,56	0,0652	0,2440
N-TETRADECYLBENZENE	C20H34	20	274,49	669,20	60,80	966,00	206,00	0,0656	0,2400
N-PENTADECYLBENZENE	C21H36	21	288,52	690,80	71,60	981,00	195,00	0,0624	0,2271
N-HEXADECYLBENZENE	C22H38	22	302,54	712,40	80,60	995,00	187,00	0,0628	0,2276

Composé	Formule	Specific Gravity 60/60	Volume molaire @ 60°F	Densité API @ 60°F	Refractive Index @ 77°F	Facteur acentrique	Tension de vapeur @ 100°F	Chaleur spécifique à l'état du gaz parfait @ 60°F	Chaleur spécifique à l'état liquide @ 60°F	Chaleur normale de vaporisation
Unité			ft ³ /lb.mole	°API			psia	BTU/lb	BTU/lb	BTU/lb
BENZENE	C6H6	0,8829	1,419	28,77	1,49792	0,2108	3,2122	0,2407	0,4106	169,22
TOLUENE	C7H8	0,8743	1,690	30,34	1,49413	0,2641	1,0311	0,2603	0,4010	156,75
ETHYLBENZENE	C8H10	0,8744	1,947	30,32	1,49320	0,3036	0,3732	0,2798	0,4052	145,44
O-XYLENE	C8H10	0,8849	1,924	28,40	1,50295	0,3127	0,2631	0,2920	0,4133	149,85
M-XYLENE	C8H10	0,8694	1,958	31,26	1,49464	0,3260	0,3295	0,2787	0,4044	147,14
P-XYLENE	C8H10	0,8666	1,964	31,78	1,49325	0,3259	0,3473	0,2774	0,4002	145,06
N-PROPYLBENZENE	C9H12	0,8683	2,219	31,45	1,48951	0,3462	0,1418	0,2936	0,4190	137,22
N-BUTYLBENZENE	C10H14	0,8660	2,485	31,90	1,48742	0,3917	0,0465	0,3025	0,4241	129,33
N-PENTYLBENZENE	C11H16	0,8629	2,755	32,49	1,48550	0,4434			0,3711	
N-HEXYLBENZENE	C12H18	0,8621	3,018	32,64	1,48420	0,4784	0,0062	0,3159	0,4204	119,08
N-HEPTYLBENZENE	C13H20	0,8608	3,284	32,87	1,48320	0,5362			0,3756	
N-OCTYLBENZENE	C14H22	0,8602	3,548	32,99	1,48240	0,5838			0,3767	105,85
N-NONYLBENZENE	C15H24	0,8599	3,811	33,06	1,48170	0,6387			0,3771	
N-DECYLBENZENE	C16H26	0,8593	4,075	33,17	1,48112	0,5462	0,0001	0,3323	0,4248	102,41
N-UNDECYLBENZENE	C17H28	0,8587	4,340	33,28	1,48070	0,7361			0,3765	96,75
N-DODECYLBENZENE	C18H30	0,8553	4,620	33,94	1,48030	0,7870		0,3371	0,4496	99,09
N-TRIDECYLBENZENE	C19H32	0,8589	4,862	33,25	1,48000	0,6144		0,3399	0,4562	
N-TETRADECYLBENZENE	C20H34	0,8587	5,125	33,29	1,47970	0,8921			0,3725	
N-PENTADECYLBENZENE	C21H36	0,8587	5,387	33,29	1,47940	0,9458			0,3706	
N-HEXADECYLBENZENE	C22H38	0,8586	5,650	33,31	1,47920	0,9992			0,3683	

Composé	Formule	Viscosité cinématique @ 100°F	Viscosité cinématique @ 210°F	Chaleur de combustion	Tension superficielle @ 77°F	Point d'éclair	Point d'aniline	NO clair	K _{UOP}
Unité		cSt	cSt	BTU/lb	dyne/cm	°F	°F		
BENZENE	C6H6	0,5959		17258	28,21	12,00	-22,0	102,8	9,7
TOLUENE	C7H8	0,5605	0,3429	17423	27,93	40,00	-22,0	100,3	10,1
ETHYLBENZENE	C8H10	0,6537	0,3971	17595	28,59	59,00	-22,0	97,9	10,3
O-XYLENE	C8H10	0,7415	0,4238	17546	29,60	63,00	-4,0	100,0	10,3
M-XYLENE	C8H10	0,5934	0,3642	17542	28,26	77,00	-22,0	102,8	10,4
P-XYLENE	C8H10	0,6152	0,3700	17546	27,92	77,00	-22,0	101,2	10,4
N-PROPYLBENZENE	C9H12	0,7966	0,4524	17721	28,43	86,00	-22,0	98,7	10,6
N-BUTYLBENZENE	C10H14	0,9433	0,5165	17824	28,63	160,00	-22,0	94,5	10,8
N-PENTYLBENZENE	C11H16			17905	29,24				11,0
N-HEXYLBENZENE	C12H18	1,4467	0,7307	17973	30,04	181,13			11,2
N-HEPTYLBENZENE	C13H20			18030	29,86				11,4
N-OCTYLBENZENE	C14H22			18078	30,10				11,5
N-NONYLBENZENE	C15H24			18120	30,40				11,6
N-DECYLBENZENE	C16H26	3,0894	1,2107	18156	30,51	225,00			11,8
N-UNDECYLBENZENE	C17H28			18188	29,83				12,0
N-DODECYLBENZENE	C18H30	4,2604	1,5348	18217	29,59	285,00			12,0
N-TRIDECYLBENZENE	C19H32	4,9591	1,7073	18242	30,32				12,0
N-TETRADECYLBENZENE	C20H34			18265	29,97				12,1
N-PENTADECYLBENZENE	C21H36			18285	30,63				12,2
N-HEXADECYLBENZENE	C22H38			18304	30,65				12,3

Composé	Formule	Viscosité cinématique @ 100°F	Viscosité cinématique @ 210°F	Chaleur normale de vaporisation	Chaleur de combustion @ 77°F	Tension superficielle @ 77°F	Point d'éclaire	Point d'aniline	NO clair	K _{UOP}
Unité		cSt	cSt	BTU/lb	BTU/lb	dyne/cm	°F	°F		
CYCLOPROPANE	C3H6	0,2488		205,19	20018	12,99				11,9
METHYLCYCLOPROPANE	C4H8				19657				81,2	9,3
CYCLOBUTANE	C4H8	0,3571		183,76	19676	16,73	-83,47			11,4
CYCLOHEXANE	C6H12	0,9407		152,68	18676	24,65	-4,00	87,8	77,2	11,0
METHYLCYCLOHEXANE	C7H14	0,7660	0,4343	139,34	18642	23,30	5,00	105,8	71,1	11,3
ETHYLCYCLOHEXANE	C8H16	0,8634	0,5123	130,89	18661	25,05	5,00	110,8	40,8	11,4
N-PROPYLCYCLOHEXANE	C9H18	1,0010	0,5759	124,30	18663	26,07		121,6	14,0	11,5
N-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20	1,2539	0,6881	118,63	18668	26,51		129,9		11,6
N-PENTYLCYCLOHEXANE	C11H22			113,78	18670	27,00				11,8
N-HEXYLCYCLOHEXANE	C12H24				18672	27,50				11,9
N-HEPTYLCYCLOHEXANE	C13H26	5,0000			18673	27,90				12,0
N-OCTYLCYCLOHEXANE	C14H28			102,50	18675	28,40				12,1
N-NONYLCYCLOHEXANE	C15H30				18676	28,90				12,2
N-DECYLCYCLOHEXANE	C16H32				18677	29,34				12,3
N-UNDECYLCYCLOHEXANE	C17H34			99,71	18678	28,98				12,4
N-DODECYLCYCLOHEXANE	C18H36				18678	29,16				12,4
N-TRIDECYLCYCLOHEXANE	C19H38				18679	29,29				12,5
N-TETRADECYLCYCLOHEXANE	C20H40				18680	29,51				12,6
N-PENTADECYLCYCLOHEXANE	C21H42				18680	29,53				12,6

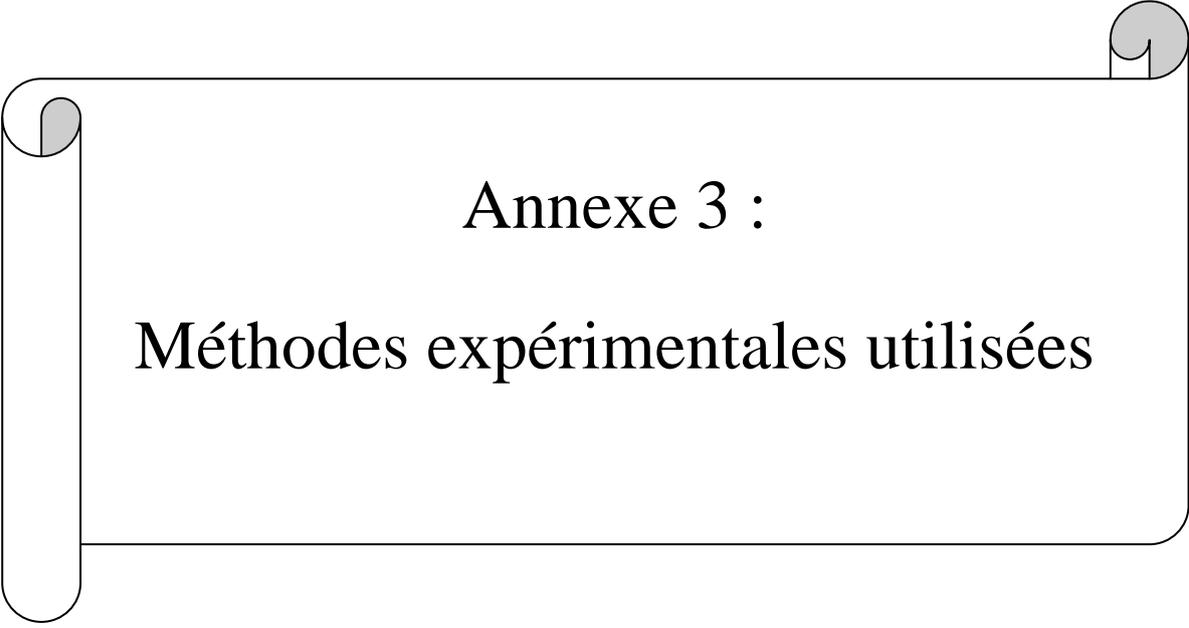
N-HEXADECYLCYCLOHEXANE	C22H44				18661	29,61				12,7
N-HEPTADECYLCYCLOHEXANE	C23H46				18825	29,76				12,8
N-OCTADECYLCYCLOHEXANE	C24H48				18826	29,83				12,8
N-NONADECYLCYCLOHEXANE	C25H50				18826	29,89				12,9
N-EICOSYLCYCLOHEXANE	C26H52				18827	29,95				12,9



Annexes 2 :
Données des coupes essences du
pétrole brut 31

Annexes 2 : Données des coupes essences du pétrole brut 31

%	0.8-10.0	0.8-14.0	0.8-18.0	0.8-22.0	0.8-26.0	0.8-30.0	0.8-34.0	0.8-38.0
Sp.Gr	0.678	0.686	0.699	0.7105	0.719	0.730	0.7385	0.744
S % poids	0.002	0.003	0.004	0.0035	0.007	0.011	0.018	0.025
TVR	0.620	0.510	0.430	0.360	0.300	0.260	0.220	0.19
Kg/cm ²								
N.O. MM	61.0	55.5	51.5	48.0	45.5	43.5	41.5	40.0
Cl	75	70	67	63	60	57	54	52
+ 1 cc	82	78	73	70	67	64	62	60
+ 2 cc	86	82	78	75	71	68	65	63
+ 3 cc								
Distillation								
A.S.T.M								
<u>PI</u>	39	44	46	48	50	51	52	53
5	48	56	61	66	71	74	77	79
10	50	59	65	70	75	80	84	87
20	55	65	73	80	87	94	101	106
30	59	70	81	90	98	105	114	121
40	64	76	87	98	107	117	127	136
50	66	80	93	106	117	128	140	-
60	71	86	100	113	126	138	149	159
70	76	92	106	121	134	146	159	170
80	83	99	113	128	141	154	167	179
90	90	107	122	137	151	165	179	193
95	97	114	128	143	157	172	186	201
<u>PF</u>	103	120	135	149	163	178	193	207



Annexe 3 :

Méthodes expérimentales utilisées

Annexe 3 : Les méthodes expérimentales utilisées

Tableau 2. 18 : Méthodes utilisés

Déterminations	Normes
Echantillonnage	Total 547/76
Densité (Masse volumique)	ASTM D 4052
Distillation TBP	ASTM D 2892
Indice de réfraction	ASTM D 1218
Viscosité cinématique	ASTM D445
Teneur en eau par extraction	ASTM D95
Teneur en eau et sédiments, BSW	ASTM D 1796
Teneur en soufre (Fluorescence UV)	ASTM D 5453
Teneur en soufre (Fluorescence X)	ASTM D4294-83
Indice d'acidité	ASTM D974
Couleur ASTM	ASTM D1500
Indice de cétane	ASTM D613
Corrosion à la lame de cuivre	ASTM D 130-83
Tension de vapeur Reid	ASTM D 323-82
Facteur de caractérisation, Kuop et poids moléculaire	Chemical Characterization Factor UOP-375 Calculation of UOP characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum oils
Pouvoir calorifique supérieur	Abaque pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides d'après P.Wuitier le pétrole Raffinage et génie chimique, Ed. Technip, Paris 1972.
Teneur en Carbone Conradson	ASTM D189
Chromatographie en phase gazeuse (Essence)	ASTM D 5134
Chromatographie en phase gazeuse (Gaz)	NF X 20-501
Distillation ASTM	ASTM D86
Point de congélation (brut, résidus)	ASTM D 97
Point de congélation (kérosène, gas oil)	ASTM D 5972-99a
Teneur en mercure	Absorption atomique
Métaux	Analysis spectrometer NSN 6650-01-388-8727