

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



Département Génie chimique

Projet de fin d'étude

**Thème**

**Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution  
de groupes sans et avec interaction pour l'estimation de  
la viscosité des corps purs et son application aux  
mélanges et aux fractions pétrolières.**

Présenté par :  
DJAFER Abderrazak

Proposé par :  
Pr .C.E. CHITOUR  
Dr .N .SKANDER

Promotion: Juin 2006

**Cette étude a été réalisée dans le  
cadre des activités du laboratoire de  
valorisation des énergies fossiles  
sous la direction de professeur  
C.E.Chitour**

## REMERCIEMENT

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon Dieu pour m'avoir donné l'esprit et les moyennes pour arriver à ce stade de connaissance.

Je remercie mes parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier leurs temps pour me permettre d'effectuer ma formation dans les meilleures conditions, mes remerciements vont également à mes frères et soeurs qui ont été toujours à mon cotés durant tout mon parcours et amis pour leur aide et leurs encouragements.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR, pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche au sein de son équipe. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils mon, sans aucun doute, permis de menée cette étude à terme. Qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il ma apporté.

J'adresse mes remerciement particulières et sincères à Dr Nachida SKANDER de m'avoir prodigué ses connaissances, m'avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

J'exprime toute ma gratitude à Madame R. DERRICHE, maître de conférence à l'E.N.P, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Tous mes remerciements s'adressent également à Madame A. MEFTI, maître de conférence à l'E.N.P, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi, à M<sup>lle</sup> O.REBAS, qui n'a économisé aucun effort pour nous soutenir et nous aider.

Que tous les enseignants du département du génie chimique de l'école national polytechnique trouvent ici l'expression de mes sincères gratitudes pour les efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour notre bonne formation.

Enfin, ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

## ABREVIATIONS ET NOTATIONS

### Abreviations

AAD% ou erreur %: Average Absolute Deviation (%) : écart moyen absolue.

API : American Petroleum Institute

CPG : Chromatographie En Phase Gazeuse

DIPPR : Design Institute For Physical Property Data

ECN : Equivalent Carbon Number

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

PVT : Pression Volume Température

TRC : Thermodynamic Research Center

UV : Ultra- Violet

CGAI: contribution de groupes avec interactions

CGSI : contribution de groupes sans interactions

### Notation

API : Densité définie par l'American Petroleum Institute.

d : Densité

$d_{15}$  : Densité à 15°C

$d_{20}$  : Densité à 20°C

Kuop : Facteur de caractérisation de Watson

%m : Composition en fraction massique

%n : Composition en fraction molaire

%V : Composition en fraction volumique

I : Indice de corrélation de Huang

M : Masse molaire

$n_D^{20}$  : indice de réfraction à 20°C

Nc : nombre d'atomes de carbone

[P] : Parachor

$P_C$ : pression critique

$P^{vap}$  : Tension de vapeur

Q : Paramètre relatif à une propriété

SpGr : Spécifique gravity à 60°F/60°F

T : Température

Teb : Température d'ébullition

Tc : Température critique

TS : tension superficielle

Vc : volume critique

Vm : volume molaire

$x,y$  : fraction relative à la composition

$Z_{RA}$ :Facteur de compressibilité de Rackett

### Lettres grecques

$\eta$ : Viscosité dynamique

$\nu$  : Viscosité cinématique



# Sommaire

## Chapitre1 : le pétrole brut

	Pages
1.1. Définition : .....	01
1.2. Le raffinage de pétrole brut .....	01
1.3. Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières .....	02
1.3.1. Introduction .....	02
1.3.2. Constituants purs.....	02
1.3.2.1. Les hydrocarbures.....	02
1.3.2.1.1. Hydrocarbures paraffiniques .....	03
1.3.2.1.2. Hydrocarbures naphténiques .....	03
1.3.2.1.3. Hydrocarbures aromatiques .....	03
1.3.2.1.4. Hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines .....	04
1.3.2.2. Les composés autres que les hydrocarbures.....	04
1.3.2.2.1. Les composés soufrés .....	04
1.3.2.2.2. Les composés oxygénés .....	05
1.3.2.2.3. Les composés azotés .....	05
1.3.2.2.4. Les composés organo- métalliques .....	05
1.3.2.3. Autres composés chimiques complexes.....	05
1.3.2.3.1. Les asphaltènes .....	05
1.3.2.3.2. Les résines .....	05

# Sommaire

## Chapitre 2 : Méthodes d'analyse du pétrole brut

	Pages
<b>2.1. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières .....</b>	<b>06</b>
<b>2.1.1. Distillation ASTM .....</b>	<b>06</b>
<b>2.1.2. Distillation TBP (True Boiling Point).....</b>	<b>06</b>
<b>a- Définition .....</b>	<b>06</b>
<b>b- Principe .....</b>	<b>06</b>
<b>2.2. Fractions pétrolières .....</b>	<b>08</b>
<b>2.3. Caractéristiques générales des pétroles bruts .....</b>	<b>08</b>
<b>2.4. Méthodes physico-chimiques de séparation .....</b>	<b>09</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>09</b>
<b>2.4.1. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures.....</b>	<b>09</b>
<b>2.4.2. Méthodes physiques.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2.1. Méthodes spectrographiques .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2.2. Spectrographie infrarouge .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2.3. Spectrométrie ultraviolette.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2.4. Spectrométrie de masse .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.3.2. Chromatographie en phase liquide .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.3.3. Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse.....</b>	<b>11</b>

# Sommaire

## Chpitre3 : propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures

	Pages
Introduction .....	13
3.1. Les propriétés thermiques .....	13
3.1.1. Température d'ébullition .....	13
3.1.2. Le facteur acentrique .....	14
3.2 . Les propriétés critiques .....	15
3.3. Les propriétés de transport .....	17
3.4. Les propriétés optiques .....	20
3.4.1. Indice de réfraction .....	20
3.4.2. Indice de corrélation .....	21
3.5. Les propriétés spécifiques .....	22
3.5.1. Facteur de caractérisation $K_{uop}$ .....	22
3.5.2. Point d'aniline .....	23

# Sommaire

## Chapitre 4 : La viscosité

	Pages
<b>4.1. Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.1. Viscosité des pétroles bruts .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Les Différents types de viscosité .....</b>	<b>24</b>
<b>4.3. Méthodes de détermination de la viscosité .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.1. Expérimentalement : .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.1.1. Viscosimètre d'Oswald.....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.1.2. Viscosimètre de Zimm-Crothers .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.2. Estimation de la viscosité et indice de viscosité .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3.2.1. Viscosité des corps purs .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3.2.1.1. Hydrocarbure pur faiblement visqueux .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3.2.1.2. Hydrocarbure pur moyennement visqueux .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3.2.2. Viscosité des mélanges de corps purs .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3.2.3. Viscosité des fractions pétrolières .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3.2.4. Influence de la température sur la viscosité des liquides .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3.2.5. Indice de viscosité .....</b>	<b>32</b>

## Chapitre 5 : Partie calcul

### Établissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes sans et avec interaction pour le calcul de la viscosité des corps purs

	Pages
5.1 Introduction :.....	34
5.2. Méthodologiesur la contributionde groupesans et avec interaction:.....	34
5.3. Méthodologie de travail sur le logiciel Sigma Plot :.....	34
5.4. Corrélation de contribution de groupes sans interactions CGSI à 100°F :....	40
5.5. Corrélation de contribution de groupe avec interaction CGAI à 100°F : .....	45
5.5.1. Collectedes données de la viscosité : .....	46
5.5.2. Sélection de la meilleure corrélation : .....	46
5.5.3. Comparaison de la corrélation établie avec la méthode d'Orrick Erbar :....	47
5.5.4. Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de viscosité :.....	51
5.6. Application de la corrélation établie au calcul des viscosités des mélanges et des fractions pétrolières.....	52
Introduction :.....	52
5.6.1. Application aux mélanges simples :.....	52
5.6.2. Application aux fractions pétrolières :.....	54
Conclusion générale:.....	56

# **SOMMAIRE**

**Chapitre1 : le pétrole brut.**

**Chapitre2 : Méthodes d'analyse du pétrole brut.**

**Chapitre3 : propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures.**

**Chapitre4 : La viscosité.**

**Chapitre 5 : Partie calcul.**

**Établissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes sans et avec interaction pour le calcul de la viscosité des corps purs.**

## INTRODUCTION GENERALE

Les sources d'énergies conventionnelles ou commerciales les plus utilisées dans le monde sont le charbon, le pétrole brut, le gaz naturel, l'hydro-électricité et le nucléaire.

Il existe d'autres sources dites non commerciales ou encore traditionnelles telles que le bois et le charbon de bois, qui continuent encore aujourd'hui d'assurer plus de la moitié de la consommation d'énergie dans certains pays du tiers-monde.

Il y a enfin les sources d'énergie dites nouvelles ou renouvelables qui font encore l'objet de recherche, ou pour certaines, des premières applications à grande échelle ; ce sont l'énergie solaire, l'énergie éolienne et la biomasse.

Les hydrocarbures, pétrole et gaz, demeurent néanmoins la source d'énergie la plus utilisée. Ils couvrent plus de 60% de la consommation mondiale.

Combustibles, mais aussi matières premières d'une grande importance, les hydrocarbures servent à la fabrication d'une multitude de produits d'usage courant tels que les plastiques, les fibres textiles, les peintures et les détergents. Par conséquent, leur caractérisation est nécessaire et ce pour une meilleure mise en œuvre de ces matières premières. Il devient alors de plus en plus nécessaire de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

Leur connaissance demande de nombreuses expériences qui nécessitent un temps de manipulation important et un appareillage complexe et onéreux. Pour palier à ces inconvénients, l'ingénieur a souvent recours à des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à ces paramètres et à moindre coût.

Parmi les méthodes existantes, celles qui ont connu une grande application sont les méthodes basées sur le principe des états correspondant et celles utilisant la relation propriété - structure dite " contribution de groupes ".

En effet, ce travail a pour objectif de mettre au point un nouveau modèle numérique pour la prédiction de la viscosité des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières.

## LE PETROLE BRUT

### 1.1. Définition:

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

Il est issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales. Ces particules se déposent en même temps qu'une sorte de boue. Le milieu d'accumulation est confiné : lac, lagunes, deltas ou lagons. Ce milieu étant peu oxygéné, des réactions réductrices transforment la matière organique en kérogène. Au fur et à mesure du recouvrement de cet ensemble boue - kérogène, la transformation en hydrocarbures commence. Elle débute vers 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1500 à 2000 mètres. La vitesse de transformation augmente jusqu'à 100°C (3000m) puis, au-delà de cette limite, diminue lorsque la température augmente. Si l'enfouissement est supérieur à 4000m (soit plus de 150°C), il ne se forme plus que du méthane. En tout état de cause, ces transformations sont très lentes et nécessitent plusieurs millions d'années.

La matière organique en décomposition est en quelque sorte coincée dans la roche qui s'est formée au moment de son enfouissement. On parle de roche mère. Le pétrole en formation est moins dense que la roche qui l'entoure, il peut donc migrer vers la surface à condition qu'il ne soit pas arrêté dans sa progression par des roches imperméables par exemple. Si tel est le cas, le pétrole est alors stoppé dans sa remontée et se concentre pour former des poches. Ces pièges sont à l'origine des réservoirs actuels de pétrole.[3]

### 1.2. Le raffinage du pétrole brut

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en oeuvre pour transformer et traiter, au moindre coût, le pétrole brut et fabriquer, à partir de ce dernier, toute une gamme de produits : essence, diesel, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie, carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc. Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire, en laboratoire, permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un nouveau pétrole brut. Ainsi, un brut "léger", c'est-à-dire de faible densité, produira plus d'essence; un brut "lourd" produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes.

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstitution des molécules du pétrole brut en vue de la fabrication des produits désirés. L'opération fondamentale du raffinage est la distillation fractionnée continue dont la plupart des produits font, ensuite, l'objet de traitements supplémentaires pour en améliorer la qualité tels que : le reformage catalytique de l'essence lourde et l'hydrodésulfuration du gasoil. On obtient finalement toute une série de produits répondant aux besoins des consommateurs : le marché étant de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes, Il arrive alors que les quantités ainsi produites soient insuffisantes. Il est alors nécessaire d'adjoindre aux procédés de raffinage classiques, des unités de conversion de type craquage catalytique ou thermique ou hydrocraquage, qui permettent d'obtenir des quantités supplémentaires en produits légers à partir de la dissociation des structures moléculaires des

produits lourds. Des procédés de types nouveaux ont été introduits dans le raffinage moderne permettant la synthèse de composés ou de coupes étroites à partir des produits issus des opérations de conversion.

L'industrie du raffinage a accompagné le développement spectaculaire de l'industrie de l'automobile au cours de la deuxième moitié du siècle dernier. Ainsi, après avoir gagné un défi dans les années 70 et 80, en élevant l'indice d'octane des essences et en produisant plus de produits blancs, l'industrie du raffinage s'est attelée à produire des carburants propres sans plomb. Le nouveau millénaire accentue les défis de cette industrie qui doit faire face à de nouvelles contraintes de type financières, technologiques et surtout environnementales de plus en plus restrictives. Pour conjuguer développement et environnement, un certain nombre d'actions ont été menées par les états en concertation avec les acteurs concernés. C'est ainsi que les qualités des carburants sont constamment améliorées, avec des réductions de certains éléments et l'élimination d'autres plus nuisibles. A titre d'exemple, les teneurs en soufre tolérées dans les carburants ont été divisées par dix sur les vingt dernières années.

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ses schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux spécifications, d'où l'importance de pouvoir prévoir les rendements en divers produits et leurs qualités. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées. A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes expérimentales et ce, particulièrement dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables.

### **1.3. Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières :[7]**

#### **1.3.1. Introduction :**

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de divers hydrocarbures. Un hydrocarbure est une molécule résultante de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents. On y trouve surtout les trois familles à savoir les paraffines, les naphtènes et les aromatiques.

#### **1.3.2. Constituants purs**

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, où la fraction contenant les hexanes et plus lourds est relativement importante. L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés et la difficulté de leur description croissent avec le nombre d'atomes de carbone.

##### **1.3.2.1. Les hydrocarbures**

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles; leurs molécules ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène; elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence du carbone.

Les enchaînements moléculaires carbonés — carbonés peuvent être :

- soit réunis par une simple liaison.
- soit par des liaisons multiples, doubles, ou triples.

### 1.3.2.1.1. Hydrocarbures paraffiniques :

Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (sauf pour le plus simple d'entre eux, le méthane: CH<sub>4</sub>). Chaque carbone est toujours lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène) ; leur formule générale est :



Ils peuvent être structurés en chaînes droites: ce sont les paraffines normales ou n-alcanes, de formule développée:



Leur point d'ébullition s'élève avec le nombre d'atomes de carbone. Dans les premiers termes, l'addition d'un carbone augmente le point d'ébullition d'environ 25 °C ; cet incrément est ensuite plus faible. La masse volumique croît avec le poids moléculaire : 0,626 kg/l pour le pentane (5 atomes de carbone), 0,791 kg/l pour le pentacosane (25 atomes de carbone) ; elle reste toujours très inférieure à 1.

Un atome d'hydrogène (ou plusieurs) peut être substitué par un carbone ou une chaîne hydrocarbonée : ce sont les isoparaffines ou isoalcanes ;

Ces branchements peuvent se situer à différents emplacements de la chaîne, d'où la possibilité, à nombre d'atomes de carbone égal, de molécules différentes, appelées isomères.

Exemples : le 2 méthyl-hexane et le 3 méthyl-hexane

Les iso paraffines ont un point d'ébullition inférieur à celui des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

### 1.3.2.1.2. Hydrocarbures naphthéniques :

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou partie du squelette carboné. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone.

Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (dite alkyle) droite ou ramifiée. On parle d'alkyl cyclopentane ou d'alkylcyclohexane.

La formule générale des cyclanes comprenant un seul cycle est C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. On trouve également des cyclanes constitués de 2, 3, 4 ... cycles accolés.

### 1.3.2.1.3. Hydrocarbures aromatiques :

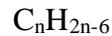
Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés présents en concentration élevée dans les parties lourdes des pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) sont des matières premières de la pétrochimie (ils contribuent également à augmenter l'indice d'octane d'une essence) alors que les homologues supérieurs sont en général néfastes (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité de catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique

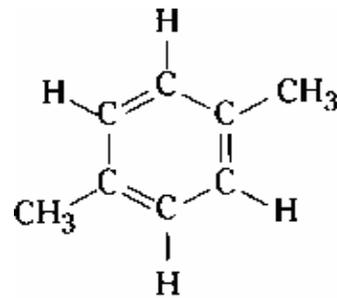
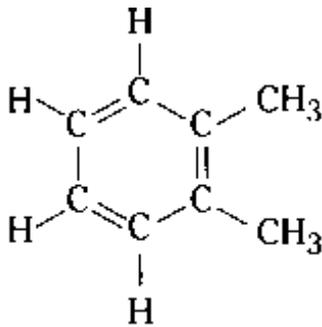


Il est souvent représenté par la présence d'un atome d'hydrogène à chaque sommet de l'hexagone, omis par convention.

Leur formule générale est :



- Soit par des chaînes alkyles (que nous désignerons par R), (R étant égal à  $C_nH_{2n-1}$ ) pour donner des alkyl-aromatiques, où l'on définit les positions des substituants par les termes ortho, meta, et para par exemple le diméthyl benzenes



- soit par d'autres aromatiques.

C'est ainsi qu'un deuxième cycle aromatique peut se substituer à deux hydrogènes adjacents pour donner des hydrocarbures polyaromatiques condensés

- soit par un cycle naphténiq ue qui peut aussi se substituer à deux atomes d'hydrogène adjacents en formant un hydroc arbure naphténo aromatique

#### 1.3.2.1.4. Hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines :

Dans ceux-ci, certains atomes de carbone de la molécule ne sont plus liés qu'à trois atomes, ce qui implique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe (produits appelés straight run en anglais) mais peuvent être présents dans les recettes des procédés de raffinage, particulièrement dans les fractions provenant des procédés de conversion des fractions lourdes, que ces procédés soient thermiques ou catalytiques. Les premiers termes de cette famille sont également des matières de base très importantes de la pétrochimie (éthylène, propène, butènes...).

#### 1.3.2.2. 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 faible quantité comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composé soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques:

##### 1.3.2.2.1. Les composés soufrés :

Le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut. Le soufre peut être présent sous forme inorganique tels que l'hydrogène

sulfuré H<sub>2</sub>S et l'oxysulfure de carbone COS, ou engagé dans des molécules organiques tels que les sulfures R-S-R, les disulfures R-S-S-R, les thiols ou mercaptans RSH et les thiophènes et leurs dérivés lorsque l'atome de soufre est inséré dans les cycles aromatiques.

**1.3.2.2.2. 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.

**1.3.2.2.3. Les composés azotés :**

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

**1.3.2.2.4. 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.

**1.3.2.3. 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 hétéro éléments.

**1.3.2.3.1. 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.

**1.3.2.3.2. 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.

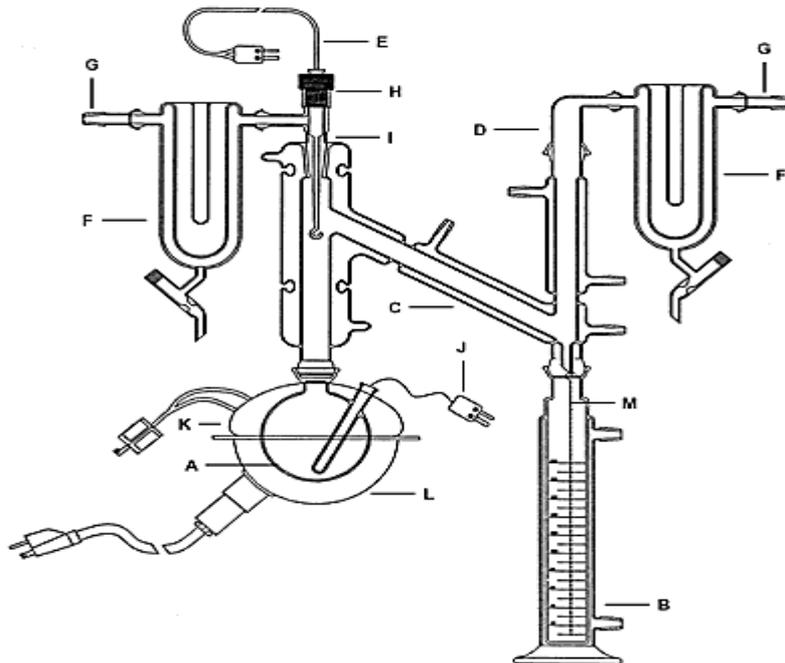
## METHODES D'ANALYSE DU PETROLE BRUT

### 2.1. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières :

La distillation sous ses différentes formes garde son importance en tant que procédé physique de séparation des composés du pétrole et des produits dérivés suivant leurs températures d'ébullition. Parmi les différents types de distillations ; nous pouvons en citer:

#### 2.1.1. Distillation ASTM :

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée (**figure 2.1**).



**Figure (2.1) : Appareil de distillation ASTM.**

On note la température dans le ballon dès l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est augmentée régulièrement. En fin de distillation, la température décroît par la suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. Ensuite, nous présentons la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette méthode est plus rapide mais elle ne se fait qu'à pression atmosphérique et nous devons arrêter à 300°C. [9]

#### 2.1.2. Distillation TBP (True Boiling Point):

##### a- Définition :

La TBP est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition.

##### b- Principe :

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

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, et abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et constituent le reflux. Les fractions sont recueillies tous les 5°C. En notant le pourcentage volumique ou massique de chacune d'elles, on peut alors tracer la courbe TBP du pétrole brut (figure 3.2). [9]

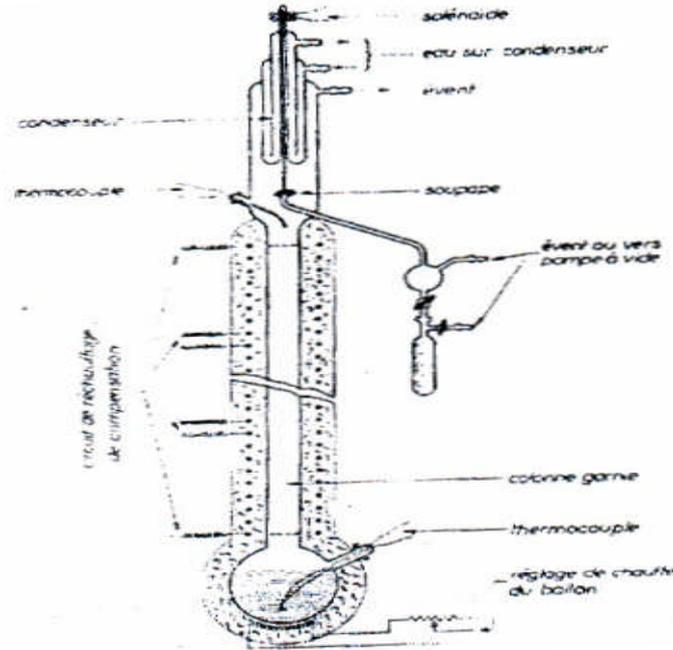


Figure (2.2) : Appareil de distillation TBP

La courbe TBP (qui présente la variation des pourcentages volumiques cumulés des fractions pétrolières récupérées en fonction de leurs températures d'ébullition) permet d'effectuer le découpage du pétrole brut, dans le but de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications exigées par les normes.

On donnera un exemple de découpage de pétrole brut, où les différentes coupes sont classées par ordre croissant de poids moléculaire et par intervalle de distillation.

	Gaz combustible	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
	Propane	C <sub>3</sub>
	Butane	C <sub>4</sub>
0°C		
140 – 180°C	Essence légère 2 à 4 coupes lourde	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>
180 – 250°C	Kérosène	C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>
250 – 440°C	Gas-oil léger 2 à 3 coupes moyen lourd	C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub>
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes	C <sub>20</sub> <sup>+</sup>
	Résidu sous vide	

↓  
T<sub>eb</sub> normal

Tableau (2.1) : découpage type d' pétrole

**2.2 . Fractions pétrolières :**

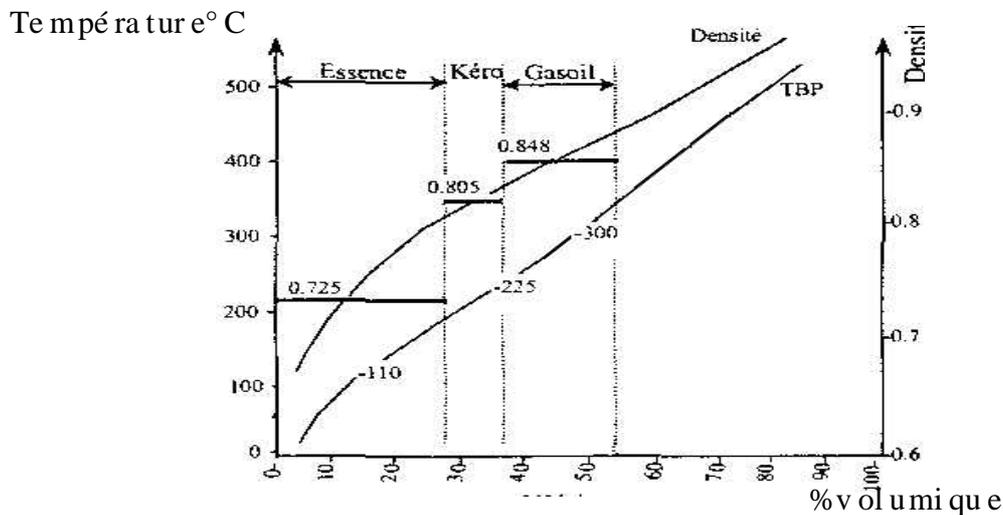
Comme il a été déjà évoqué, le premier traitement subi par le pétrole brut en raffinerie est une distillation sous pression atmosphérique qui classe les hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition et permet ainsi d'obtenir une série de coupes ou fractions : gaz, essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil et résidu.

Ces produits sont sélectionnés pour satisfaire essentiellement les spécifications de distillation. Les caractéristiques des coupes obtenues par ce fractionnement, ou bien satisfont les autres spécifications et le produit peut être considéré comme commercial, ou bien ne les satisfont pas et la fraction n'est qu'un produit intermédiaire qui devra subir des transformations ultérieures qui, elles-mêmes, exigent souvent des spécifications de composition.

Quelle que soit la destination de ces coupes, les analyses du pétrole brut et leurs traductions graphiques permettent d'en estimer directement les rendements avec une excellente précision, c'est-à-dire que la distillation T.B.P. du laboratoire fournit des renseignements qui sont extrapolables aux unités industrielles.

La complexité de la composition des fractions pétrolières n'en permet pas l'analyse, il est difficile de connaître les propriétés physiques et thermodynamiques, si ce n'est certaine fois par des méthodes expérimentales élaborées. Seules seront connues, en général, la densité et la courbe de distillation ASTM, qui permet, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation, de se faire une idée de la structure moléculaire moyenne (figure 2.4).

Dans ce domaine, la règle générale consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction. Cette équivalence portera, soit sur le poids moléculaire, soit sur la température d'ébullition, soit sur les coordonnées critiques, etc.



**Figure (2.3) : Estimation des densités des fractions pétrolières à partir de la courbe des densités instantanées.**

**2.3. Caractéristiques générales des pétroles bruts :**

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous, les principales caractéristiques de différents pétroles, afin d'avoir une idée sur les gammes de variations de chacune des propriétés, selon que l'on passe d'un pétrole à un autre.

Nom du brut	Densité $d_{4}^{15}$	Viscosité ( $\text{mm}^3/\text{s}$ )	Point d'écoulement ( $^{\circ}\text{C}$ )	Teneur en Soufre (%)	Rendements (%vol)			Teneur En Soufre du Résidu ( $350^{\circ}\text{C}$ ) %mass
					Gaz et essence	kérosène et gazole	Résidu atmosphérique	
Arabian light (Arabie)	0.858	10 (à $21^{\circ}\text{C}$ )	-35	1.79	20	35	45	3.1
Salaniya (Arabie saoudite)	0.888	37 (à $21^{\circ}\text{C}$ )	-29	2.85	18	27	55	4.3
Zakum (Abu Dhabi)	0.822	4.3 (à $20^{\circ}\text{C}$ )	-21	1.05	28	37	35	2.2
Zarzattine (Algérie)	0.816	4.2 (à $20^{\circ}\text{C}$ )	-20	0,08	29	38	33	2,1
Koweït (Koweït)	0.869	10 (à $38^{\circ}\text{C}$ )	-15	2.52	20	33	47	4.1
Kirkuk (Irak)	0.849	13 (à $10^{\circ}\text{C}$ )	-22	1.97	23	32	45	3.8
Iran léger (Iran)	0.856	11 (à $21^{\circ}\text{C}$ )	-29	1.35	20	35	45	2.4
Iran lourd (Iran)	0.871	17 (à $21^{\circ}\text{C}$ )	-21	1.65	18	34	48	2.55
Brent (Grande-Bretagne)	0.834	31 (à $5^{\circ}\text{C}$ )	-6	0.26	27	36	37	2.1
Maya (Mexique)	0.922	70 (à $38^{\circ}\text{C}$ )	-18	3.32	20	22	58	5.0
Bonny Medium (Nigeria)	0.903	12 (à $38^{\circ}\text{C}$ )	-27	0.23	5	49	46	0.37
Lucina Marine (Gabon)	0.827	16 (à $20^{\circ}\text{C}$ )	+15	0.05	21	38	41	0.06
Handil (Indonésie)	0.861	4 (à $38^{\circ}\text{C}$ )	-27	0.08	18	42	40	0.13
Bombay Light (Inde)	0.829	3 (à $38^{\circ}\text{C}$ )	+7	0.15	32	34	34	0.23
Shengli (chine)	0.909	100 (à $50^{\circ}\text{C}$ )	+21	1.0	8	19	73	1.23
Expert Blend (Russie)	0.863	11.5 (à $20^{\circ}\text{C}$ )	-23	1.38	19	24	57	2.6
Château Renard (France)	0.892	62 (à $20^{\circ}\text{C}$ )	-39	0.35	5	35	60	0.5

Tableau (2.2) : Caractéristiques de plusieurs pétroles bruts

## 2.4. Méthodes physico-chimiques de séparation :

### Introduction :

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption : par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate de diméthyl, par l'aniline, etc. ; elles font aussi l'objet de normes d'analyse, à titre d'exemple la norme Américaine A.S.T.M : D936-55 (*Aromatic Hydrocarbons in Olefin-Free Gasolines by Silica Gel Adsorption*).

### 2.4.1. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures:

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits.

Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente ; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle.

Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures ; par suite, des méthodes chimiques : sulfonation, nitration..., permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée, pour la réaliser, différentes techniques ont été proposées.

## **2.4.2. Méthodes physiques:**

### **Introduction :**

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques ; elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituant alcoyles. Cela se fait au moyen de différentes techniques.

### **2.4.2.1. Méthodes spectrographiques :**

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

#### **2.4.2.1.1. Spectrographie infrarouge [7] :**

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 aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C<sub>10</sub>. 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 des spectres 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 : CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800 - 900 cm<sup>-1</sup>) soit des longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

#### **2.4.2.1.2. Spectrométrie ultraviolette :**

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons.

Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde.

#### **2.4.2.1.3. Spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse des gaz ou des fractions légères de l'essence, cependant ONEAL et WIER ont réussi en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds.

Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire, cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques de plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

## **2.4.2. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles:**

### **2.4.2.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**

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.

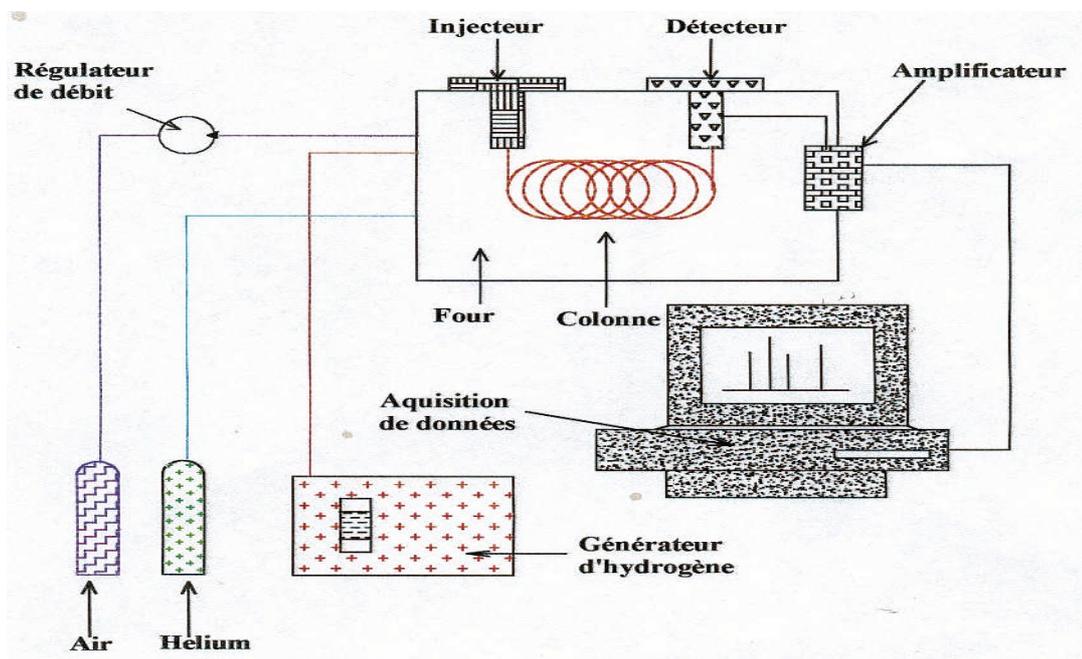


Figure (2.4) : Schéma de principe d'un chromatographe.

Les succès remarquables réalisés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modification chimique préalable de l'échantillon (figure 3.5).

De ce fait, la chromatographie en phase gazeuse présente des limitations dans trois cas:

- ✓ Substances peu volatiles, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse moléculaire est supérieure à 300g/ mol.
- ✓ Substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui est le cas de nombreux composés d'intérêts biologiques).
- ✓ Substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles).

#### 2.4.2.2. Chromatographie en phase liquide :

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique. De plus, la chromatographie en phase liquide est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas de séparation difficile.

La chromatographie en phase gazeuse reste donc une méthode qui, pour nombre de séparations n'offrant pas de difficultés particulières, est plus simple, souvent plus rapide et plus sensible que la chromatographie en phase liquide. De ce fait ces deux méthodes ne sont pas concurrentes mais complémentaires.

#### 2.4.2.3. Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse:

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.

C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plupart 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 GC-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) prend 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.

## PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES

### Introduction :

La connaissance des propriétés physiques et chimiques des produits pétroliers est primordiale pour un raffineur, car ces caractéristiques vont lui permettre d'une part, de s'assurer de la qualité de ces produits et, d'autre part, de définir leurs utilisations.

La détermination des caractéristiques des produits pétroliers est réalisée selon des méthodes de mesure standards afin d'obtenir la rentabilité des mesures dans un même laboratoire et la reproductibilité entre différents laboratoires à travers le monde.

Actuellement la majorité des essais normalisés sont devenus internationaux et ne diffèrent souvent que par le choix de l'appareil d'analyse.

### 3.1. Les propriétés thermiques : [5]

#### 3.1.1. Température d'ébullition :

##### a. Définition :

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide qui se produit à une température et à une pression bien déterminées. C'est la température d'ébullition sous une pression constante.

##### b. Détermination de la température à partir de l'expérience :

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

##### c. détermination de la température d'ébullition à partir des corrélations :

#### c.1. Équation de Sudgen : [18]

Cette méthode est basée sur les contributions de groupe

$$T_b = \frac{(637(Rd) + B)}{P} \dots\dots\dots (3.1)$$

Avec :

T<sub>b</sub> : température d'ébullition en °K

Rd : réfraction molaire

P : parachor

B : constante fonction de la nature chimique du composé.

#### c.2. Corrélation de Zidelkhier Chitour : [4]

Ces auteurs ont proposé deux types de corrélations basées sur la contribution de groupement CH<sub>2</sub> à pression atmosphérique

##### c.2.1. Corrélation de type 1

$$(T_b)_N = (T_b)_6 + P[1 - K^{(N-6)}] \dots\dots\dots (3.2)$$

Avec :

T<sub>b</sub> : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atome de carbone N > 6.

P, K : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures

Les valeurs de P et K sont données dans le tableau suivant :

Famille	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	aromatique
K	0,9489519	0,945127	0,947521	0,9462879
P	535,3766	523,1084	533,0441	508,363

**c.2.2. Corrélation de type II :**

$$Tb = A + B.N^2 + D.N^3 + E.N^4 \dots\dots\dots (3.3)$$

Avec :

Tb : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atomes de carbone N>6.

A.B.C.D.E : constantes données dans le tableau suivant :

Famille	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	aromatique
A	1158,708	-159,169	-168,96	-129,48
B	47,0	47,219	48,2139	41,8418
C	-1,74186	-1,60583	-1,80486	-1,25282
D	0,0400437	0,0302061	0,0419172	0,0217178
E	-0,000392	-0,000200	-0,000415	-0,0001609

**3.1.2. Le facteur acentrique :**

**a. Définition : [5]**

Le facteur acentrique  $\omega$  a été proposé par Pitzer (1995) pour caractériser la non sphéricité des molécules, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'Argon, le Xénon, et le Krypton.

Il a été défini conventionnellement, à la température réduite de 0.7 sur la courbe d'équilibre liquide vapeur, Pitzer donne la relation entre le facteur acentrique et la pression critique :

$$\omega = \ln(\Pr)_{Tr=0,7} - 1,00$$

**b. détermination du facteur acentrique à partir des corrélations :**

**b.1. Corrélation d'Edmister (1958) : [19]**

Edmister propose une relation de la forme :

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{-\log Pc}{\frac{Tc}{Tb} - 1} \right] - 1 \dots\dots\dots (3.4)$$

Avec :

Pc : pression critique

Tc : température critique en °K

Tb : température d'ébullition en °K

**b.2. Corrélation de Skander, Souahi, Chitour 1996: [20]**

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur le nombre d'atomes de carbone pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzens.

$$\omega = a + b.N_c + c.N_c^2 + d.N_c^3 + e.N_c^4$$

Avec : Nc : nombre d'atomes de carbone

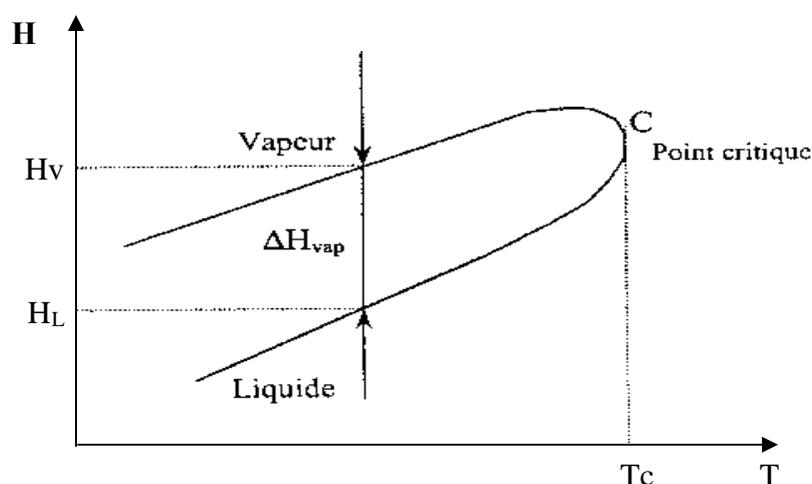
a,b,c,d, et e : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures.

### 3.2. Les propriétés critiques :

#### a- Fondement thermodynamique

Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques; la séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de températures et de pressions par le biais de la loi des états correspondants ou des équations d'état.

Dans un domaine de coordonnées pression - température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée **figure (3.1)**.



**Figure :(3.1) Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange**

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au-delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  (température, pression et volume critiques), constitue la limite au-dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc., en particulier la chaleur de vaporisation devient nulle.

L'isotherme passant par le point critique "C" présente un point d'inflexion, souvenir d'un palier de liquéfaction évanescent. Cette caractéristique de l'isotherme critique se traduit alors par les deux expressions algébriques suivantes :

$$\left( \frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left( \frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T_c} = 0$$

Ces deux équations constituent le critère de stabilité thermodynamique auquel doivent obéir toutes les équations d'état.

**b- Mesures expérimentales :**

Deux techniques sont généralement utilisées pour la mesure des propriétés critiques, à savoir : la méthode de l'écoulement et la méthode de l'ampoule. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la pression et le volume critiques d'une substance lorsque le ménisque séparant les phases liquide et vapeur disparaît, laissant place à une bande d'un brouillard opalescent.

Pour les deux méthodes, une vidéo permet de visualiser l'image de la cellule et un ordinateur enregistre la propriété critique mesurée. Pour les substances instables thermiquement, il faut effectuer les mesures de température et de pression lorsque le temps de séjour dans la cellule est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition.

Comme la détermination expérimentale de ces propriétés nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer.

**c- Détermination des propriétés critiques à partir des corrélations :**

**c.1. Température critique :**

**c.1.1. Méthode de Lydersen (1955): [21]**

Cet auteur a proposé une méthode de contribution de groupe basée d'une part sur une grandeur mesurable, la température d'ébullition et d'autre part sur la structure chimique.

$$T_c = T_b \left[ 0,567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2 \right] \dots\dots\dots (3.5)$$

Avec :

T<sub>c</sub> : température critique (°K)

T<sub>b</sub> : température d'ébullition (°K)

∑ δ T : incrément évalué par sommation des contributions de groupe d'atome.

**c.2. Pression critique :**

**c.2.1. Corrélation de Zidelkhier Chitour : [5]**

Ces auteurs ont proposé deux corrélations en fonction du nombre de carbone :

- **pour les corps pur appartenant aux familles d'hydrocarbures, des paraffines, des naphènes, et des oléfines :**

$$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6)) \dots\dots\dots (3.6)$$

Avec :

P<sub>c</sub>(6) : la pression critique de l'hydrocarbure à 6 atome de carbone.

K et P : deux constantes caractéristiques de la substance étudiée données dans le tableau suivant :

	Paraffines	Naphtènes	Oléfines
P	28,61492	34,41173	29,47909
K	0,917284	0,8391886	0,901927

- **pour les corps appartenant à la famille des aromatiques :**

$$P_c = P_c(7) - P(1 - K(N - 1)) \dots\dots\dots (3.7)$$

Avec :

P<sub>c</sub> : pression critique (atm)

P<sub>c</sub>(7) : pression critique de l'hydrocarbure à 7 atome de carbone

K : constante caractéristique égale à 0,8858486

P : constante caractéristique égale à 33,73745

N : nombre d'atomes de carbone

**c.3. Le volume critique :**

**c.3.1. Méthode de Lydersen (1955) : [21]**

Lydersen propose une relation basée sur les contributions de groupes

$$V_c = 40 + \sum \delta V_i \dots\dots\dots (3.8)$$

Avec :

$V_c$  : volume critique du mélange (l/mol).

$\sum \delta V_i$  : contribution du groupe i.

**c.3.2. Méthode de Zidelkhier Chitour (1993): [5]**

Ces deux auteurs proposent une corrélation de la forme :

$$V_c = V_c(6) + K(N - 6) \dots\dots\dots (3.9)$$

Avec :

$V_c$  : volume critique du mélange (l/mol)

$V_c(6)$  : volume critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

$K$  : constante caractéristique de la famille de l'hydrocarbure considéré.

**3.3. Les propriétés de transport :**

**3.3.1. Densité : [9]**

**a- Définition :**

La densité est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume de l'échantillon de référence ; généralement on se réfère à l'eau à 4°C ; elle est notée  $d_4^T$ .

$$d_4^T = \frac{\text{la masse d'un volume d'un corps à } T}{\text{la masse du même volume d'eau à } 4^\circ C} \dots\dots\dots (3.10)$$

Dans le système francophone, on mesure la  $d_4^{20}$  ou la  $d_4^{15}$

Dans le système Anglo-saxon, la « specific gravity » se mesure à 60°F pour l'échantillon ainsi que pour l'eau. Elle peut se calculer à partir de la relation :

$$SpGr_{60^\circ F}^{60^\circ F} = \frac{d_4^{15}}{0,99904} \dots\dots\dots (3.11)$$

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 gravity » :

$$API = \frac{141,5}{SpGr_{60^\circ F}^{60^\circ F}} - 131,5 \dots\dots\dots (3.12)$$

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative 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 :  $d > 0,90$ .

**b- Mesures expérimentales :**

La détermination de la densité se fait au moyen de trois méthodes :

- Méthode du pycnomètre.
- Méthode de l'aréomètre.
- Méthode du densimètre électronique.

Le plus utilisé est le densimètre électronique. Il est caractérisé par une simple manipulation et une bonne précision.

**c- Détermination de la densité à partir des corrélations :**

De nombreux auteurs ont eu recours à des artifices mathématiques afin d'estimer la densité des corps purs, des mélanges d'hydrocarbures et des fraction pétrolières, citons à titre d'exemples pour les corps purs :

**c.1. Corrélation de Rackett (1944) : [22]**

$$d_4^{20} = V_C Z_{RA}^{1,0+(1,0-Tr)^{2/7}} \dots\dots\dots(3.13)$$

Avec :

$Z_{RA}$  : facteur de Rackett ;

$V_C$  : volume critique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

**c.2. Corrélation de Dermoune Chitour 1990:**

Ces auteur ont proposé des corrélation valable pour :

Les paraffines ayant une température d'ébullition variant entre 35 et 175°C

$$\ln(d_p) = 7,75 \cdot 10^{-4} M + 3,835 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 0,5613 \dots\dots\dots(3.14)$$

Les naphtènes ayant une température d'ébullition variant entre 50 et 185°C

$$\ln(d_N) = 1,887 \cdot 10^{-4} M + 1,044 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0,7469 \dots\dots\dots(3.15)$$

Les aromatiques ayant une température d'ébullition variant entre 80 et 185°C

$$\ln(d_A) = -1,889 \cdot 10^{-4} M - 1,005 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 0,8965 \dots\dots\dots(3.16)$$

**3.3.2 Masse Molaire :**

**a- Définition :**

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La connaissance de la masse molaire est importante pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction.

**b- Mesures expérimentales :**

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problèmes pour un corps pur ou pour un mélange de corps purs. On peut utiliser plusieurs méthodes: la cryoscopie ou cryométrie, l'ébullioscopie et enfin la tonométrie

Dans la pratique analytique, on utilise des méthodes dérivées de propriétés thermodynamiques telles que la cryoscopie l'ébullioscopie, la tonométrie (abaissement de la tension de vapeur) et l'osmomètre (pression osmométrique).

On peut déterminer la masse molaire des 20 premières fractions par chromatographie en phase gazeuse (CPG) que nous allons définir plus loin.

Néanmoins, la majorité des méthodes citées sont délicates à mettre en œuvre, nous avons donc recours à des corrélations et des abaques faisant intervenir des grandeurs physiques différentes permettant d'accéder à la masse molaire rapidement et avec une assez bonne précision.

**c. Détermination de la masse molaire à partir des corrélations :**

De nombreuses équations et méthodes graphiques ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps purs et des fractions pétrolières, ces méthodes permettent en général d'approcher cette grandeur rapidement et avec une assez bonne précision. Citons à titre d'exemple pour les corps purs.

**c.1. Méthode graphique de l'abaque du Kuop : [3]**

Nous avons recours à des abaques, par exemple l'abaque du Kuop proposée par Watson Nelson et Murphy.

Des courbes isopropriétés permettent d'estimer la masse molaire des hydrocarbures purs connaissant le Kuop, la densité, et la température d'ébullition.

**c.1. Equation de Huang : [23]**

Cette équation relie la masse molaire à trois autres propriétés ; la température d'ébullition, la densité, et l'indice de réfraction avec un erreur constatée de 4 à 5%

$$M = 7,7776.10^{-6} \cdot (T_{eb})^{2,1197} \cdot (I)^{-2,009} \cdot d_4^{20} \dots\dots\dots(3.18)$$

Avec :

I : facteur de caractérisation.

**3.3.3. Tension superficielle :**

**a- Définition : [5]**

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\delta S$ , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\delta G_s$ . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface.

Cette grandeur est appelée «tension superficielle» que nous avons notée TS et est exprimée en  $\text{erg/cm}^2$  ou en  $\text{dyne/cm}$ . Elle s'écrira alors :

$$TS = \left( \frac{\delta G_s}{\delta S} \right)_{T,P} \dots\dots\dots(3.19)$$

- Où :  $\delta G_s$  : énergie libre de surface ;
- $\delta S$  : surface correspondant à  $1 \text{ cm}^2$  ;
- T : Température
- P : Pression

**b. Méthodes expérimentales :**

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire, l'essai fait l'objet de la norme ASTM D971-50.

De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination expérimentale, parmi lesquelles nous citons les méthodes suivantes :

**c. Méthode de la goutte pendante :**

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte (**figure 3.2**). A l'aide de tables numériques, on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre  $d_e$  et du diamètre  $d_s$  mesuré à une distance du sommet égale à  $D_e$ .

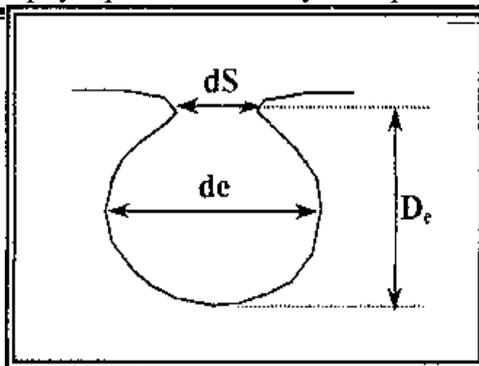


Figure 3.2 : La méthode de la goutte pendante

Les méthodes expérimentales pour la mesure de la tension superficielle sont très variées, la plus fréquemment utilisée est celle de l'arrachement de l'anneau, que nous traiterons dans les paragraphes prochains

**d. détermination de la tension superficielle à partir des corrélations :**

**d.1 Corrélation de MacLeod -Sudgen (1924) : [5]**

Mac Leod et Sudgen ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du liquide et de la vapeur :

$$(TS)^{1,4} = [p].(d_l - d_v) \dots\dots\dots(3.20)$$

Avec :

TS : tension superficielle dyne/cm à une température donnée.

$d_l, d_v$  :masse volumique en  $g.mol/cm^3$  du liquide et de la vapeur à une température donnée.

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

Il a été suggéré une méthode additive pour corréler le parachor à la structure moléculaire. Une équation a été proposée par BAKER et SWERDLOFF qui permet de calculer le parachor pour les hydrocarbures en fonction de la masse molaire, elle est de la forme :

$$[P] = 40 + 2,38M$$

**3.4. Les propriétés optiques :**

**3.4.1. Indice de réfraction :**

**a- Définition : [5]**

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction "r" est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné.

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = cst \dots\dots\dots(3.21)$$

Avec :

n : indice de réfraction

**b- Mesure expérimentale :**

On peut facilement mesurer l'indice de réfraction au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'ABBE. L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle on fait la détermination de la longueur d'onde de la lumière. En général, elle est faite par rapport à la raie jaune du sodium D = 589.3 nm à 20°C. Pour cela, l'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule :

$$n_d^{t_0} = n_d^t - 4 \times 10^{-4} \times (t - t_0) \quad \dots\dots\dots(3.22)$$

Avec :

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

t : température de mesure.

**c- Détermination de l'indice de réfraction à partir des corrélations :**

L'indice de réfraction peut être estimé par application d'équations de la littérature définies pour les corps purs, les mélanges et les fractions pétrolières.

Pour les corps purs l'indice de réfraction est disponible dans les tables, varie avec la nature chimique et la masse moléculaire des hydrocarbures. A même nombre de carbone, l'indice de réfraction croît des paraffines aux aromatiques, les naphthènes et les oléfines ayant des valeurs intermédiaires. A l'intérieur d'une même famille, l'indice de réfraction varie régulièrement avec la masse moléculaire, il croît pour les hydrocarbures saturés et diminue pour les hydrocarbures aromatiques. Nous citons ci-après deux corrélations donnant l'indice de réfraction des fractions pétrolières.

**c.1 Corrélation de Riazi Daubert (1980) : [24]**

A partir de la connaissance de l'indice de corrélation, Riazi et Daubert ont proposé la corrélation suivante :

$$n_D^{20} = \left[ \frac{2I + 1}{1 - I} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(3.23)$$

Avec :

$N_{20}^D$  : indice de réfraction.

I : indice de corrélation.

**c.2. Corrélation de Skander-Chitour : [3]**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left( \frac{N}{C} \right)^d} \quad \dots\dots\dots(3.24)$$

Avec:

N : nombre d'atomes de carbone.

a, b et C : sont des constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures.

Famille	a	b	C	D
Paraffines	1,0383849	0,43547681	1,9777596	-1,1058713
Naphthènes	1,4044036	0,063993849	8,998799	-2,1008282
Aromatique	1,4795363	0,032544169	7,6142466	2,7867861

**3.4.2. Indice de corrélation :**

**a- Définition :**

L'indice de corrélation est défini par l'équation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \quad \dots\dots\dots(3.25)$$

Il permet de situer les différentes familles de fractions pétrolières, mais moins biens que le Kuop:

Paraffines :  $0.267 < I < 0.273$   
 Naphtènes :  $0.278 < I < 0.308$   
 Aromatiques :  $0.298 < I < 0.362$

**b. Détermination de l'indice de corrélation à partir des corrélations :**

Les indices de corrélation des fractions pétrolières peuvent être obtenus à partir de la définition si les indices de réfraction sont disponibles. D'autres corrélations ont été proposées, dont les plus connues sont données ci-après :

**b.1. Corrélation de Huang (1977) : [5]**

Selon la masse molaire, il y a deux cas:

**M < 200 :**

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times \left( \frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787 \quad \dots\dots\dots (3.26)$$

**M > 200 :**

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.09} \times \left( \frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984 \quad \dots\dots\dots (3.27)$$

**b.2. Corrélation de Riazi et Daubert (1987) : [25]**

$$I = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2)\theta_1^e\theta_2^f \quad \dots\dots\dots(3.28)$$

Avec :

$\theta_1$  et  $\theta_2$  :deux propriété physiques

a, b, c, d, e, f :constantes qui dépendent de  $\theta_1$  et  $\theta_2$

	$\theta_1$	$\theta_2$	a	B	C	D	e	h
<b>I<sub>1</sub></b>	<b>Teb</b>	<b>SpGr</b>	0.023	$3.91 \times 10^{-4}$	2.47	$-5.70 \times 10^{-4}$	$5.72 \times 10^{-2}$	-0.72
<b>I<sub>2</sub></b>	<b>M</b>	<b>SpGr</b>	0.42238	$3.189 \times 10^{-4}$	-0.201	$-4.26 \times 10^{-4}$	$-8.43 \times 10^{-3}$	1.118

Avec :

Teb : Température d'ébullition en °R

**3.5. Les propriétés spécifiques :**

**3.5.1. Facteur de caractérisation Kuop :**

**a- Définition :**

Ce facteur a été proposé par les chercheurs **Watson** et **Murphy** de la société **U.O.P** (Universal Oil Products), afin de discriminer entre les pétroles bruts.

Il s'exprime pour un corps pur comme suit :

$$Kuop = \frac{(Teb)^{1/3}}{SpGr_{60^\circ F}^{60^\circ F}} \quad \dots\dots\dots(3.29)$$

La température d'ébullition est exprimée en degrés Rankine (°R). Pour les mélanges complexes d'hydrocarbures, tels que les fractions pétrolières, Teb est remplacée par la température moyenne d'ébullition notée  $T_{mav}$  de la coupe, la formule devient :

$$Kuop = \frac{(Tmav)^{1/3}}{SpGr_{60^\circ F}^{60^\circ F}} \quad \dots\dots\dots(3.30)$$

Le Kuop est un indice approximatif de la nature chimique des hydrocarbures. Il permet donc de situer les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. C'est à dire que :

- Kuop = 13 dénote une nature paraffinique normale et iso.
- Kuop = 12 si les hydrocarbures sont mixtes où le cycle et les chaîne sont équivalents.
- Kuop = 11 pour les naphènes purs et aromatiques légèrement substitués.
- Kuop = 10 pour les aromatiques purs.

**b. Détermination du Kuop à partir des corrélations :**

**b.1. Corrélation de Bouamra et Chitour : [26]**

Ces deux auteurs 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 hydrocarbures dont le point d'ébullition est compris entre 200 et 400°C ,et ceci à partir des données de l'API Technical Data Book.

Paraffines :  $Kuop = 11,07003 + 3,335759 \cdot 10^{-3} \cdot Tb + 2,159892 \cdot 10^{-6} \cdot d$  ..... (3.31)

Naphènes :  $Kuop = 36,35006 + 0,0080817 \cdot Tb - 34,95683 \cdot d$  ..... (3.32)

Aromatiques :  $Kuop = 18,72537 + 5,731715 \cdot 10^{-3} \cdot Tb - 11,6137 \cdot d$  ..... (3.33)

**3.5.2. Point d'aniline :**

**a. Définition :**

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles.

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit étudié. Il entre dans des formules de caractérisation de différentes propriétés.

Pour les corps purs, les paraffines ont les points d'aniline les plus grands, les aromatiques les plus faibles et les naphènes ont les points d'aniline intermédiaires.

La mesure du point d'aniline avant et après l'élimination des aromatiques peut servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière.

**b. Mesures expérimentales :**

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes telles que la norme ASTM D61164.

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10cm<sup>3</sup> d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce, jusqu'à l'obtention d'une seule phase. Le refroidissement à une vitesse constante du mélange homogène entraînera l'apparition d'un trouble net à une température donnée correspondante au point d'aniline.

**c. Détermination du point d'aniline à partir des corrélations :**

**c.1 Corrélation de Dermoune – Chitour : [5]**

Pour les paraffines

$PA = 31,13 \cdot e^{-8} \cdot Teb^3 - 1,73 \cdot 10^{-4} \cdot Teb^2 + 23,45 \cdot 10^{-4} \cdot Teb + 95,30$  ..... (3.34)

Pour les naphènes

$PA = -12,36 \cdot 10^{-7} \cdot Teb^3 + 1,87 \cdot 10^{-3} \cdot Teb^2 - 70,82 \cdot 10^{-2} \cdot Teb + 109,6$  ..... (3.35)

Pour les oléfines

$PA = -2,03 \cdot e^{-5} \cdot Teb^3 + 0,044 \cdot Teb^2 - 31,35 \cdot Teb + 7257,8$  ..... (3.36)

L'erreur maximum constatée ne dépasse pas en moyenne 3,5%.

## LA VISCOSITE

### 4.1 Introduction :

Les liquides ont des propriétés qui leur sont propres. L'une des ces propriétés est la viscosité, elle définit la résistance d'un liquide à l'écoulement. La nature de fluide joue un rôle très important lors de la détermination de la viscosité. Plus la viscosité est élevée, moins le liquide s'écoule facilement à cause des frottements en son sein.

#### 4.1.1. Viscosité des pétroles bruts : [7]

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 pour 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 d'un brut paraffinique augmentera rapidement si la température baisse ; par contre, pour les bruts naphthéniques ou mixtes, l'accroissement de la viscosité sera plus progressif.

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<sup>2</sup>/s. Celle-ci est définie par les normes NF T 60-100 ou ASTM D 445. Elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré: norme ASTM D 88. Elle est exprimée alors en secondes Saybolt (S.S.U.).

Des tables de conversions entre les différentes unités sont utilisées et normalisées (ASTM D 2161).

Certains appareils à orifice calibré (type Engler) permettent de mesurer la viscosité à une température inférieure au point d'écoulement. Ceci est dû au fait que dans ce type d'appareil, on crée une agitation empêchant la prise en masse du produit considéré alors que dans la méthode de mesure du point d'écoulement, l'échantillon n'est pas agité.

C'est par exemple le cas du brut de Dahra (Libye) qui, avec un point d'écoulement de - 1 °C, donne une viscosité de 2,4 °E soit 16 mm<sup>2</sup>/s à 0 °C, ou le brut de Coulomnes (France) dont la viscosité est voisine de 20 °E à 0 °C alors que son point d'écoulement est de + 12 °C.

Le tableau 8.3 présente la viscosité de quelques pétroles bruts à 20 °C.

Nom du brut	Pays d'origine	Viscosité (mm <sup>2</sup> /s)
Zarzaitine	Algérie	5
Nigerian	Nigeria	9
Dahra	Libye	6
Safaniyah	Arabie Saoudite	48
Bachaquero	Venezuela	5 500
Tia Juana	Venezuela	70

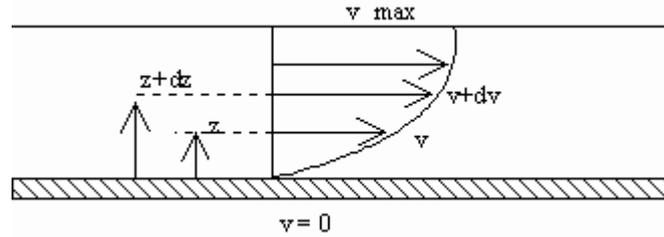
### 4.2. Les Différents types de viscosité [10] :

Il existe deux types de viscosités:

#### 4.2.1. Viscosité dynamique :

Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse. On dit qu'il existe un profil de vitesse.

Si on représente par un vecteur, la vitesse de chaque particule située dans une section droite perpendiculaire à l'écoulement d'ensemble, la courbe lieu des extrémités de ces vecteurs représente le profil de vitesse.



Le mouvement du fluide peut être considéré comme résultant du glissement des couches de fluide les unes sur les autres. La vitesse de chaque couche est une fonction de la distance  $z$  de cette couche au plan fixe :

$$V = V(Z)$$

Considérons 2 couches contiguës distantes de  $dz$ . La force de frottement  $F$  qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit  $dv$ , à leur surface  $S$  et inversement proportionnelle à  $dz$ . Le facteur de proportionnalité  $\eta$  est le coefficient de viscosité dynamique du fluide.

$$F = -\eta \cdot S \left( \frac{dv}{dz} \right) \dots\dots\dots (4.1)$$

Unité : Dans le système international (SI) :

L'unité de viscosité est le Pa.s ou Poiseuille (Pl) : 1 Pl = 1 kg/m.s

Unité : Dans le système CGS

L'unité est le Poise (Po) ; 1 Pl = 10 Po = 1 daPo =  $10^3$  cPo.

Autres unités : La viscosité de produits industriels (huiles en particulier) est exprimée au moyen d'unités empiriques : degré Engler en Europe, degré Redwood en Angleterre, degré Saybolt aux USA.

La viscosité dynamique des liquides à 100°F et 210°F sert à caractériser les fractions pétrolières, notamment les fraction lourdes.

La température 100°F et 210°F ont été choisies car elles étaient initialement utilisées dans la procédure ASTM de calcul de l'indice de viscosité des coupes pétrolières (ASTM D 2270).

**4.2.2. Viscosité cinématique :**

C'est le rapport de la viscosité absolue  $\eta$  en centpoise et de la masse volumique  $\rho$  mesurée à la même température. L'unité utilisée est le Stokes ou centistokes.

$$\nu = \eta / \rho \dots\dots\dots(4.2)$$

Dimension :  $[\nu] = L^2.T^{-1}$

Unité SI :  $m^2/s$

Système CGS : le Stokes: 1St =  $1m^2/s = 10^4 cm^2/s$  ;

Quelques valeurs de la viscosité :

	Viscosité dynamique	Viscosité cinématique ( $\times 10^{-6}$ )
Ethanol	$1,20 \times 10^{-3}$	1,51
Benzène	$0,625 \times 10^{-3}$	0,741
Glycérol	1,49	1182
Mercure	1,554	0,1147
Air	$18,5 \times 10^{-6}$	15,6

**Tableau (4.1) : valeurs de viscosité à 20 °C sous la pression atmosphérique normale**

**4.3. Méthodes de détermination de la viscosité [18] :**

**4.3.1. Expérimentalement :**

**4.3.1.1. Viscosimètre d'Oswald :**

On compare le débit du solvant pur avec celui de la solution quand le liquide s'écoule entre deux repères  $H_1$  et  $H_2$ , pour pouvoir éliminer le facteur  $P$  qui est variable pendant l'expérience.

Pour le soluté :  $q = V/t = P \pi R^4 / 8\eta L$  en une s.

Pour le solvant :  $q = V_0/t_0 = P_0\pi R^4 / 8\eta_0 L$

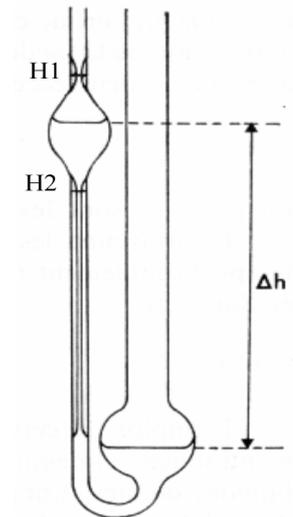
Pression :  $P = \rho g \Delta h$  ( $\Delta h$  identique d'une expérience à l'autre).

$P_0 / P = \rho_0 / \rho$

Le rapport :  $V/V_0 = 1 = (P / P_0) (t/t_0) (\eta_0/\eta) \dots\dots\dots (4.3)$

On mesure donc le temps mis par les liquides pour s'écouler entre les deux repères :

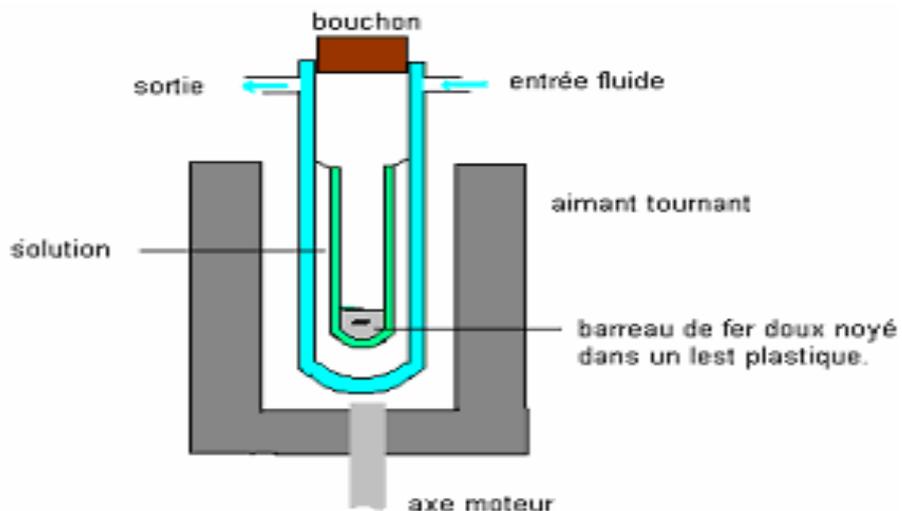
Soit :  $\eta / \eta_0 = \rho.t / \rho_0.t_0$



**Figure (4.1) Viscosimètre d'Oswald**

**4.3.1.2. Viscosimètre de Zimm-Crothers:**

Un petit tube en verre contenant du fer doux est lesté de telle manière qu'il flotte dans la solution à étudier. Celui-ci est disposé dans un tube de plus grand diamètre à double paroi (thermostaté par circulation d'un fluide) contenant la solution. L'ensemble est disposé entre les branches en U d'un aimant tournant. Le tube extérieur est fixe et le tube intérieur suit le mouvement de rotation de l'aimant avec un retard Proportionnel à la viscosité du liquide dans lequel il est plongé. La vitesse de rotation du cylindre intérieur serait dépendant de la densité du liquide. On mesure le temps mis par le tube intérieur pour réaliser un nombre de tours donné par rapport au temps que met une solution étalon de viscosité connue pour faire le même nombre de tours (eau).



**Figure (4.2): viscometer de Zimm-Crothers**

**4.3.1.3. Viscosimètre de Couette:**

Considérons deux cylindres circulaires coaxiaux, de rayons peu différents et dont l'entrefer est rempli du fluide à étudier. Le cylindre intérieur étant maintenu fixe (grâce au couple C de sens opposé à celui de  $w$ ), et le cylindre extérieur est entraîné par un moteur avec une vitesse angulaire  $w$  constante. La distance de l'entrefer  $e$  (espace annulaire) est petite devant le rayon  $r$ . Ainsi, on peut schématiser l'expérience en considérant le fluide entre deux plaques parallèles distantes de  $e$ , dont l'une est mobile ( $P'$ ) et l'autre fixe ( $P$ ). La plaque mobile ( $P'$ ) se déplace à la vitesse  $v = w r$ , et la plaque fixe ( $P$ ) a une surface  $S = 2\pi r h$

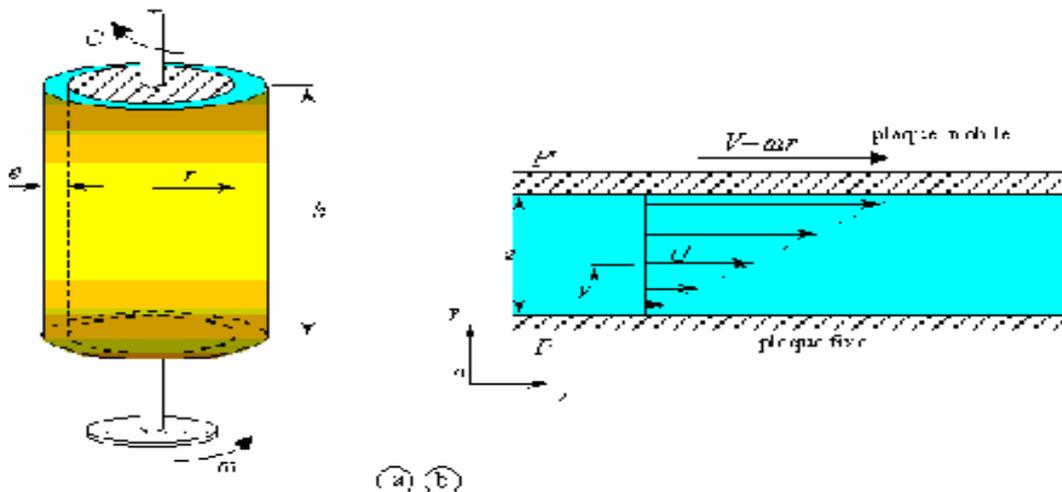


Figure (4.3) : Viscosimètre de Couette

**4.3.1.4. Viscosimètre de Höppler :**

**Mesure la vitesse de chute d'une bille dans un cylindre.**

Loi de Stokes : un corps solide sphérique se mouvant dans un liquide est soumis à la force de freinage (proportionnelle à la vitesse)

$$F_1 = f_2 \cdot v = 6\pi\eta r \cdot v \dots\dots\dots (4.4)$$

-  $f_2 = 6\pi\eta r$ , coefficient de frottement égal à  $6\pi v r$  pour une sphère. Si la particule n'est pas sphérique on peut évaluer sa forme (oblate ou prolate) par une grandeur  $f$  appelée rapport de friction ou coefficient de forme)

- $f = f/f_2$  coefficient de forme (rapport friction = facteur de Perrin)
- $f_2$  coefficient de frottement de la particule étudiée (à partir de  $D$ )
- $f_2$  coefficient de frottement d'une sphère de même volume.

Si cette force de frottement équilibre les forces extérieures ( $F_2 = (4/3r^3\rho - 4/3r^3\rho')g$ ), la vitesse sera constante.

$$F_1 = F_2 \text{ soit } (4/3r^3\rho - 4/3r^3\rho')g = 6\pi\eta r \cdot v$$

$V$  et  $v_0$  vitesse de chute dans la solution et le solvant.

$\rho, \rho_0$  et  $\rho'_0$  masses volumiques de solide et des liquides (sol .solvant).

$$v = [2r^2g(\rho - \rho') / 9\eta]$$

On mesure le temps que met la boule tombant dans le liquide pour passer entre deux graduations fixes puis on mesure ce temps quand la solution est constituée de solvant pur ( $\rho'_0$ ).

$$x = v t \text{ et } x = v_0 t_0 \text{ donc } v/v_0 = t_0/t = [h/h_0][(\rho - \rho') / (\rho - \rho'_0)]$$

$$\text{on : } \eta_0/\eta = (t/t_0)(\rho - \rho'_0/\rho - \rho')$$

Ce qui permet de déterminer  $\eta$  connaissant :  $\eta_0, \rho, \rho_0, \rho'_0$

**4.3.2. Estimation de la viscosité et indice de viscosité [7] :**

La viscosité des liquides est une des propriétés les plus difficiles à calculer avec précision et pourtant elle joue un rôle important dans le calcul des coefficients de transfert de chaleur et des pertes de charge. Aucune méthode n'est vraiment satisfaisante dans tout l'intervalle de température et de viscosité. Pour les hydrocarbures purs et les fractions pétrolières nous distinguerons trois cas :

- le liquide peu visqueux, de faible densité et proche de la température critique,
- le liquide à la pression de saturation, moyennement visqueux,
- le liquide fortement visqueux à basse pression.

Pour les mélanges nous distinguerons deux cas :

- les mélanges peu visqueux, proches de la température pseudo-critique,
- les mélanges moyennement et fortement visqueux.

**4.3.2.1. Viscosité des corps purs**

Les viscosités des corps purs sont déduites généralement par expérience et sont données dans les tables pour les différentes familles d'hydrocarbures.

**4.3.2.1.1. Hydrocarbure pur faiblement visqueux :**

Lorsqu'un liquide s'approche des conditions critiques, la densité diminue et par conséquent la distance entre les molécules augmente, il en résulte une diminution rapide de la viscosité.

La viscosité peut s'exprimer comme une fonction de la masse volumique réduite à laquelle il faut ajouter la viscosité du gaz parfait. Nous utiliserons la formulation proposée par Dean et Stiel (1965) :

$$\mu_1 = \mu_{gp} + \mu_{sc}f(\rho_r) \dots\dots\dots(4.5)$$

$$f(\rho_r) = 1,07 \cdot 10^{-4} [\exp(1,439 \rho_r) - \exp(-1,11 \rho_r,858)] \dots\dots\dots(4.6)$$

Avec:

- $\mu_1$  Viscosité du liquide à Tet P [mPa.s]
- $\mu_{gp}$  Viscosité du gaz parfait à [mPa.s]
- $\rho_r$  Masse volumique réduite
- $\mu_{sc}$  Groupe de réduction de la viscosité [mPa.s] et peut être estimé à partir des

coordonnées critique selon la formule suivante :

$$\mu_{sc} = M^{1/2} P_c^{2/3} T_c^{-1/6} \dots\dots\dots (4.7)$$

avec M masse molaire [kg/kmol]

$P_c$  pression critique [bar]

$T_c$  température critique [k]

La masse volumique réduite  $\rho_r$  s'exprime selon la relation suivante:

$$\rho_r = V_c / V$$

avec  $V_c$  volume critique molaire [m<sup>3</sup>/kmol]

$V$  volume molaire [m<sup>3</sup>/kmol]

Cette méthode ne s'applique que si la masse volumique réduite est inférieure à 2,5 et la température réduite supérieure à 0,85. Sa précision moyenne est d'environ 30%.

**4.3.2.1.2. Hydrocarbure pur moyennement visqueux :**

❖ **Equation d’Orrick- Erbar [10] :**

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

$$\ln(\eta_l / \rho * M) = A + B/T \dots\dots\dots (4.8)$$

Avec :

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

$$B = (275 + 99 * N) + CG$$

Où :

$\eta_l$  : viscosité liquide, (cP)

$\rho$  : masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

$M$  : masse moléculaire.

$T$  : température (k).

CG : contribution de groupe, donnée dans le tableau (2)

$N$  : nombre d’atomes de carbone, autres que ceux donnés dans le tableau (3)

Cette méthode est valable pour les liquides purs à température modérée.

L’équation a été testée sur 188 liquides organiques, l’erreur maximale est de 15%.

GROUPEMENT	A	B
R3-C	-0.15	35
R4-C	-1.2	400
C <sub>6</sub> -H <sub>12</sub>	-0.45	250
C <sub>6</sub> -H <sub>6</sub>	0	20
-OH	-3	1600
-COOH	-0.9	770

**Tableau (4.2) : valeurs des paramètres A et B de l’équation de Orrick-Erbar.**

❖ **Corrélation de Van Velzen [7]:**

L’équation proposée par ces auteurs est de la forme suivante :

$$\text{Log}(\eta_l) = B * (1/T - 1/T_0) \dots\dots\dots (4.9)$$

Avec :

$$B = B_3 + \sum \Delta b_i$$

$T, T_0$  : Température (k)

$\eta_l$  : Viscosité absolue en (cP)

Selon que les hydrocarbures à chaîne linéaire contenant  $N$  atomes de carbone, les valeurs de  $B$  et  $T_0$  sont différentes :

Pour  $N < 20$

$$B_3 = 24.79 + 66.885 * N - 1.3173 * N^2 + 0.00377 * N^3$$

$$T_0 = 28.86 + 37.439 * N - 1.3547 * N^2 + 0.02076 * N^3$$

Pour  $N > 20$

$$B_3 = 530.59 + 13.740 * N$$

$$T = 238.59 + 8.164 * N$$

Avec :

$$N = N^* + \sum n_i * \Delta N_i$$

Où :

$N$  : Longueur de la chaîne équivalente.

$N^*$  : Nombre de carbone.

$n_i$  : Nombre de fois le groupement fonctionnel apparaît dans la molécule.

$\Delta N_i$  : Contribution du groupe i, donnée dans le tableau.

$\Delta B_i$  : Contribution du groupe donnée dans le tableau.

**4.3.2.2. Viscosité des mélanges de corps purs [4] :**

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

❖ **Règle d'additivité :**

Certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité de Log, en connaissant la composition des fractions pétrolière en paraffines, naphthènes, et aromatiques, nous pourrions écrire :

$$(\text{Log}\mu) = \sum [x_i (\text{Log}\mu_i)]$$

$X_i$  composition Molaire du composé i

$\mu_i$  viscosité Dynamique du composé

$\mu$  viscosité Dynamique du mélange

❖ **Corrélation de Kendall-Monroe :**

L'équation suivante proposée par Kendall-Monroe est valable pour les mélanges de composés purs; L'erreur commise atteint 8%.

$$\eta_m = (\sum X_i \eta_i^{1/3})^3 \dots\dots\dots(4.10)$$

Où :

$\eta_m$ : viscosité absolue, en centipoise.

$X_i$ : fraction molaire.

❖ **Equation d'Arrhenius :**

$$\log \eta = \sum x_i \log \eta_i \dots\dots\dots(4.11)$$

Où :

$X_i$ : fraction molaire ou volumique.

$\eta$ : viscosité du mélange en cP.

$\eta_i$ : viscosité du constituant i en cP.

**4.3.2.3. Viscosité des fractions pétrolières [4] :**

❖ La viscosité des fractions pétrolières liquides est en relation étroite avec le poids moléculaire et la structure chimique. C'est une propriété non additive, nous pouvons cependant admettre la règle de mélange par familles chimiques pour résoudre ce problème, connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphthènes et aromatiques. De même qu'à partir des abaques, on peut estimer les valeurs de la viscosité des mélanges et des fractions pétrolières.

❖ **Corrélation de Skander-Chitour :**

Cette corrélation proposée par ces auteurs, a l'avantage d'être plus maniable (polynôme de degré 3). Elle est obtenue à partir des données de l'API pour les corps purs ainsi que des données du D.I.P.P.R. Elle peut être appliquée aux fractions pétrolières.

$$\eta_{100f} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \dots\dots\dots(4.12)$$

Où:

$\eta$ : viscosité dynamique en cP.

a, b, c, d: des constantes qui varient selon N.

Pour  $7 < N < 16$  :

FAMILLES	A	b	c	d
ARAFFINES	0.13248446	-0.0023764687	0.0016079468	0.00044763445
NAPHTENES	1.7080095	-0.36948669	0.030080171	$-4.0188134 \cdot 10^{-5}$
AROMATIQUES	0.82514028	-0.15148439	9.22385513	0.00021028015

**Tableau (4.3)** - valeurs des constantes a, b, c, et d.

Pour  $16 < N < 30$  :

FAMILLES	A	b	c	d
ARAFFINES	-6.9324419	-1.1957789	-0.060902763	0.0014056243
NAPHTENES	-44.521051	6.7594952	-0.3343021	0.006151978
AROMATIQUES	-27.85911	4.2979711	-0.21661561	0.0041620594

**Tableau (4.4)** valeurs des constantes a, b, c et d.

❖ **corrélation de Zidelkhier-Chitour :**

Les corrélations proposées par Zidelkhier et Chitour sont basées sur les méthodes de Contribution de groupes, elles consistent à déduire la viscosité absolue, pour un hydrocarbure appartenant à une famille donnée, en fonction de son nombre d'atomes de carbone.

$$\begin{aligned} \eta_p &= -0.045 + 0.0633 \cdot N - 0.0066 \cdot N^2 + 0.00093 \cdot N^3 \\ \eta_n &= 0.5825 - 0.0834 \cdot N + 0.0056 \cdot N^2 + 0.00077 \cdot N^3 \dots\dots\dots(4.13) \\ \eta_a &= 0.8453 - 0.11003 \cdot N + 0.00697 \cdot N^2 + 0.00043 \cdot N^3 + 1.09805 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \end{aligned}$$

Où :

N: nombre d'atomes de carbone moyen de l'hydrocarbure ou de la fraction.

Signalons qu'il existe une corrélation qui permet d'estimer ce nombre d'atomes de carbone. (Celle de l'ECN).

$\eta$ : viscosité dynamique, cP.

❖ **Corrélation de Beg-Amin-Hussein :**

Cette corrélation fait appel à la connaissance de deux grandeurs :

La densité API et la température, Elle est donnée par :

$$v = A \cdot \exp(B/T) \dots\dots\dots(4.14)$$

Où :

v: viscosité cinématique en centistokes.

T: température absolue en °k.

A, B: deux constantes données par les relation suivantes :

$$A = -0.0339 \cdot (\text{°API})^{0.188} + 0.241 \cdot (T_{eb}/B)$$

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

Où :

$T_{eb}$ : température d'ébullition à 50% vol, en °k.

°API : densité de la substance.

L'erreur moyenne donnée par cette corrélation est de 7,2%.

❖ **Corrélation de l'API :**

L'American Petroleum Institute propose une corrélation basée sur la connaissance de deux grandeurs, le  $K_{uop}$  et la densité API, elle est de la forme suivante :

$$\text{Log}(v_{100^\circ F}) = -1.2926 + 9.461 \cdot 10^{-3} \cdot k_{uop} + (3.0522 \cdot k_{uop} + 9.9538 \cdot 10^{-2} \cdot k_{uop}) / (API + 113.74 - 10.216 \cdot k_{uop}) \dots\dots (4.15)$$

$$\text{Log}(v_{200^\circ\text{F}}) = 0.878 + (3.0952 \cdot k_{\text{uop}} - 5.8946) / (\text{API} + 121.12 - 10.725 k_{\text{uop}})$$

Les résultats donnés par ces équations sont acceptables et l'API la recommande pour le calcul. Son avantage est qu'elle nécessite la connaissance que de la densité et de la  $T_{\text{mav}}$ .

❖ **Equation de Mehotra :**

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

$$\text{Log}(\eta + 0.8) = 100 \cdot (0.01 \cdot T)^b \dots\dots\dots(4.16)$$

Où :  $\eta$ : viscosité dynamique en mPa.s.

$T$ : température absolue en °K.

$b$ : paramètre déterminé en fonction du nombre d'atomes effectif (ECN) :

$$b = -5.745 + 0.616 \cdot \ln(\text{EVN}) - 40.468 \cdot (\text{ECN})^{-1.5}$$

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.

La méthode de MEHROTA ne s'applique avec une précision acceptable qu'aux viscosités comprises entre 1 et 1000 mPa.s. La précision moyenne est de 20%, des écarts plus importants peuvent être obtenus à faible et à très forte viscosité.

**4.3.2.4. Influence de la pression et de la température sur la viscosité des liquides :**

**4.3.2.4.1. Influence de la pression sur la viscosité des liquides :**

La viscosité d'un liquide augmente avec la pression. Cette dépendance est relativement faible pour les liquides de masse molaire élevée, faiblement compressible. Et peut être estimée par la méthode proposée par Kouzel (1965) :

$$\log \mu / \mu_s = (p - p_s) (5.829 \cdot 10^{-4} \mu^{0.181} - 1,47910^{-4}) \dots\dots\dots (4.17)$$

Avec :

- $p$  pression [bar]
- $p_s$  pression de saturation [bar]
- $\mu$  viscosité à la pression  $p$  [mPa.s]
- $\mu_s$  viscosité à la pression de saturation [mPa.s]

La précision moyenne de cette méthode est d'environ 10%. Elle ne s'applique qu'aux pressions inférieures à 1000 bars.

**4.3.2.4.2. Influence de la température sur la viscosité des liquides : [10]**

La viscosité des liquides diminue avec la température. Le graphique suivant présente la variation de la viscosité du benzène en fonction de la température. Sur un large intervalle et au-dessus de la température d'ébullition, tout près de la température de congélation, l'allure du graphe est linéaire et l'équation la plus exacte pour un cas pareil est bien l'équation d'Antoine de la forme :

$$\eta_L = A \exp[B / (T + C)] \dots\dots\dots(4.19)$$

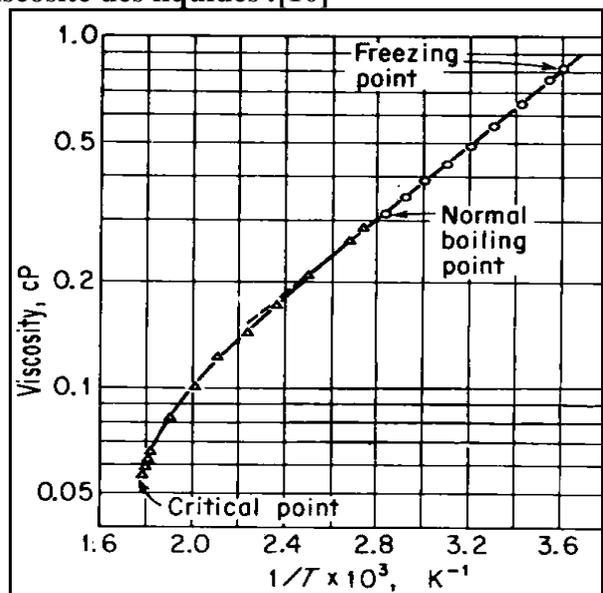


Figure (4.4): Variation de la viscosité du benzène en fonction de la température

**4.3.2.5. Indice de viscosité :**

L'indice de viscosité est un nombre empirique, déterminé à partir des viscosités cinématiques à 40 et 100°C ; il indique la variation de la viscosité avec la température.

La viscosité cinématique à 40 °C (U) d'une huile dont on cherche l'indice de viscosité (VI) est comparée à celle de deux huiles de référence dont les indices de viscosité sont respectivement 0 et 100 et qui ont à 100°C la même viscosité cinématique que celle de l'huile testée :

$$VI=100(L-U)/(L-H) \dots\dots\dots(4.20)$$

Avec :

VI indice de viscosité

U viscosité cinématique à 40°C de l'huile testée [mm<sup>2</sup>/s]

L viscosité cinématique à 40°C de l'huile de référence d'indice 0 [mm<sup>2</sup>/s]

H viscosité cinématique à 40°C de l'huile de référence d'indice 100 [mm<sup>2</sup>/s]

## ETABLISSEMENT D'UNE NOUVELLE CORRÉLATION DE CONTRIBUTION DE GROUPES SANS ET AVEC INTERACTION POUR L'ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ DES CORPS PURS

### 5.1. Introduction :

Les méthodes de contribution de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable, vu la fiabilité des résultats qu'elles fournissent, cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes. Pour pallier aux insuffisances des méthodes existantes, nous nous sommes proposés d'établir une nouvelle corrélation de contributions de groupes avec une bonne extrapolation aux hydrocarbures lourds, et permettant une meilleure prédiction des viscosité des corps purs.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes donc attelés à développer une corrélation qui permet de calculer la viscosité des corps purs. La deuxième étape de notre travail a consisté en l'application de cette corrélation aux mélanges, quantitativement et qualitativement connus. Nous nous sommes intéressés en dernier lieu, à appliquer cette corrélation aux fractions pétrolières, en faisant appel aux règles d'additivité conventionnelles.

Pour mettre au point cette corrélation, nous avons adopté la démarche suivante :

### 5.2. Méthodologie adoptée pour l'établissement de la corrélation de contribution de groupes sans et avec interactions

La démarche suivie pour l'élaboration des nouvelles corrélations a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs des propriétés des hydrocarbures purs, puis en l'identification des groupements structuraux présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des corrélation de contribution de groupe que nous avons comparés à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

#### 1<sup>ère</sup> Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte de données des viscosités des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce à partir des banques de données, développées par des centres de recherche de renommée internationale.

L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR, développée par *The Institute of Chemical Engineering* de l'université de Pennsylvanie, et, celle de la banque TRC, développée par *The Thermodynamic Research Center* de l'université de Houston au Texas. Cette opération a permis de recueillir les données des viscosités concernant les hydrocarbures de type: normales paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques, à 100°F.

Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel.

#### 2<sup>ème</sup> Etape : Définition des groupements structuraux :

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

Groupements structuraux	Caractéristiques
-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Normales paraffines
-CH<    >C<	Paraffines ramifiées
=CH <sub>2</sub> =CH-    =C<    =C=	Alcènes (ou oléfines)
≡CH    ≡C-	Alcynes

**Tableau (5.1) : les différents groupement structuraux considérés**

En choisissant ces groupements, nous faisons la distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et du même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la contribution attribuée au groupement  $-\text{CH}_2-$  du n-hexane n'est pas la même que celle du cyclohexane, de même que le groupement  $=\text{CH}-$  dans le 1-hexène est différent de celui de celui dans le benzène.

**3<sup>ème</sup> Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements :**

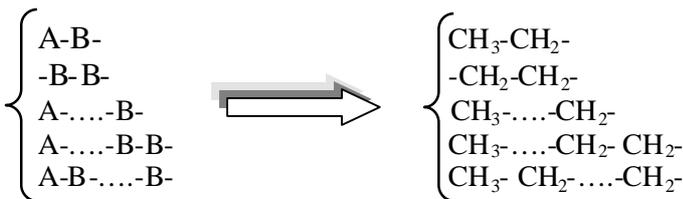
La démarche à suivre pour introduire les termes d'interactions dans la corrélation de contribution de groupes est:

1- Ecrire la formule semi développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.

2- Définir les termes principaux d'interactions. les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques (A titre d'exemple : normale paraffine  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) et leurs groupements. En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement  $\text{CH}_3-$  et  $-\text{CH}_2-$ , dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A

$[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$  et en deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B-, -B-B-B- et -B-B-A, ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.

En effet le groupement principal A-B-B-  $\{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\}$  signifie; un rassemblement des différentes interactions :



De même pour les groupements principaux -B-B-B- et -B-B-A.

Groupements principaux d'interactions	
n-paraffines	Alcènes
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$

**Tableau (5.2) : Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, et alcènes.**

		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Groupements principaux d'interactions	Naphtènes	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3r</sub> -C <sub>r</sub> CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>2r</sub> -C <sub>r</sub> CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>c</sub> - CH <sub>3r</sub> -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>c</sub> -
	Aromatiques	=CH-CH=CH- =CH-CH=C <sub>r</sub> - -CH=CH-C <sub>r</sub> = -CH=C <sub>r</sub> -CH=	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2r</sub> -C <sub>r</sub> -CH= -CH <sub>2r</sub> -C <sub>r</sub> =CH- -CH <sub>2r</sub> -CH <sub>2r</sub> -C <sub>r</sub> = CH <sub>3r</sub> -C <sub>r</sub> =CH-

Tableau (5.3) : Les différents groupements principaux d'interactions des naphtènes et des aromatiques

Avec :            r : ramification.  
                      c : cycle.

**4<sup>ème</sup> Etape : Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée :**

**a. pour la CGSI : (Contribution de groupes sans interaction)**

Pour établir nos corrélations, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée F(θ) reliant la propriété θ et les contributions Δθ<sub>i</sub> des groupements i :

$$F(\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times \left(\sum \Delta\theta_i\right)^m + d \times \left(\sum \Delta\theta_i\right)^n$$

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présenté dans le tableau (1.4), les paramètres a,b,c,d,m,n et p sont des constantes qu'on évalue par régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt (logiciel Sigma-Plot).

La forme généralisée de l'équation (4.2) a été établie de manière à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Les vingt équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée comme suite :

- a = 0, c = 0 et d = 0
- c = 0 et d = 0
- d = 0
- a, b, c et d ≠ 0

Où encore que l'on modifie la forme de la fonction F :

- F(θ) = θ
- F(θ) = exp(θ/p)
- F(θ) = (1/θ)<sup>p</sup>
- F(θ) = (MM/θ)
- F(θ) = (T<sub>eb</sub>/θ)

Où θ est la propriété étudiée, MM la masse molaire, T<sub>eb</sub> la température d'ébullition et p une

constante dont la valeur est obtenue également par régression.

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

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

### **b. Pour la CGAI : (contribution de groupes avec interactions)**

C'est la même procédure que la précédente sauf qu'il y a un groupement en plus qui signifie les interactions dans les différentes familles. A la même équation que précédemment on ajoute un terme correctif d'interaction

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

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

### **5<sup>ème</sup> Etape : Sélection des meilleures corrélations.**

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt équations testées, nous avons retenu l'équation ayant fourni, relativement les plus faibles écarts par rapport aux données des tables.

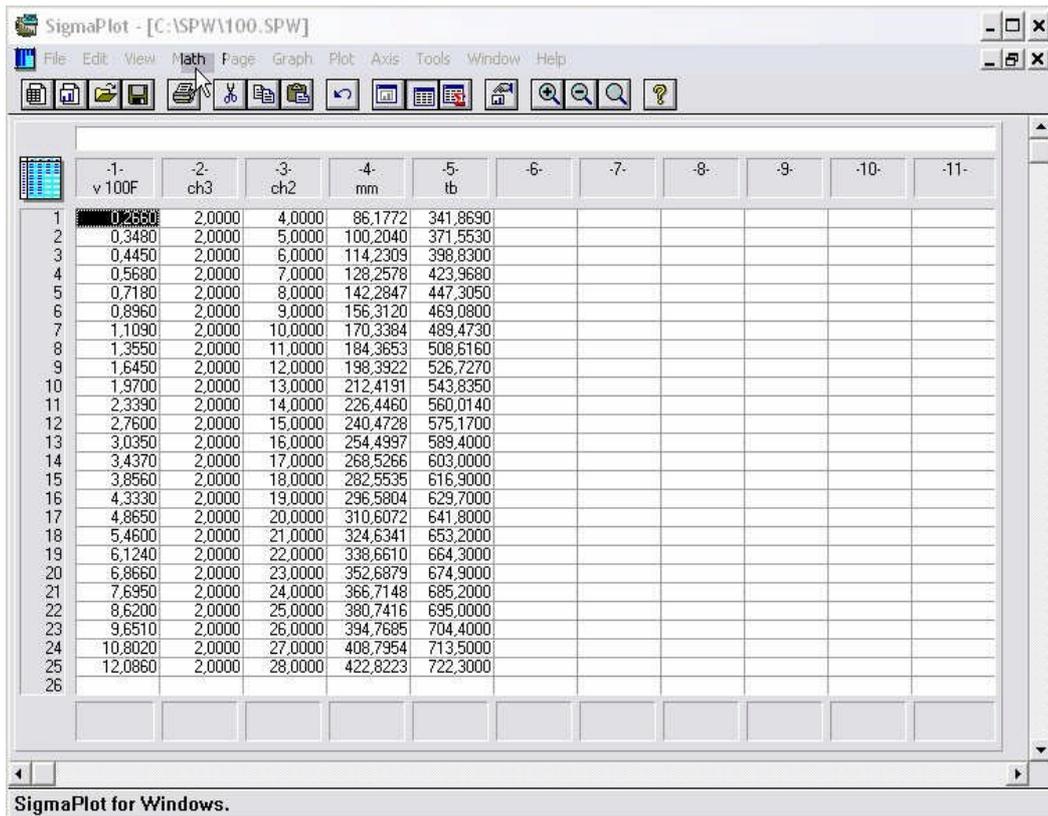
### **6<sup>ème</sup> Etape : Comparaison des corrélations établie avec d'autres méthodes de contribution de groupes :**

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

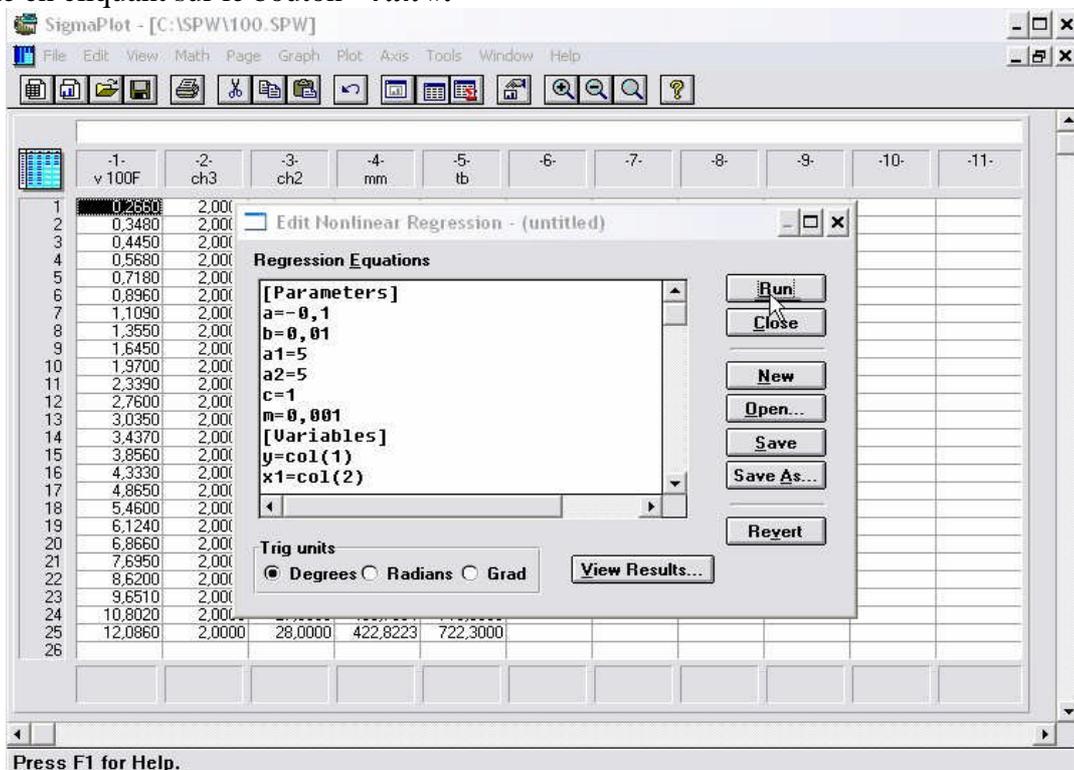
### **5.3. Méthodologie de travail sur le logiciel Sigma Plot :**



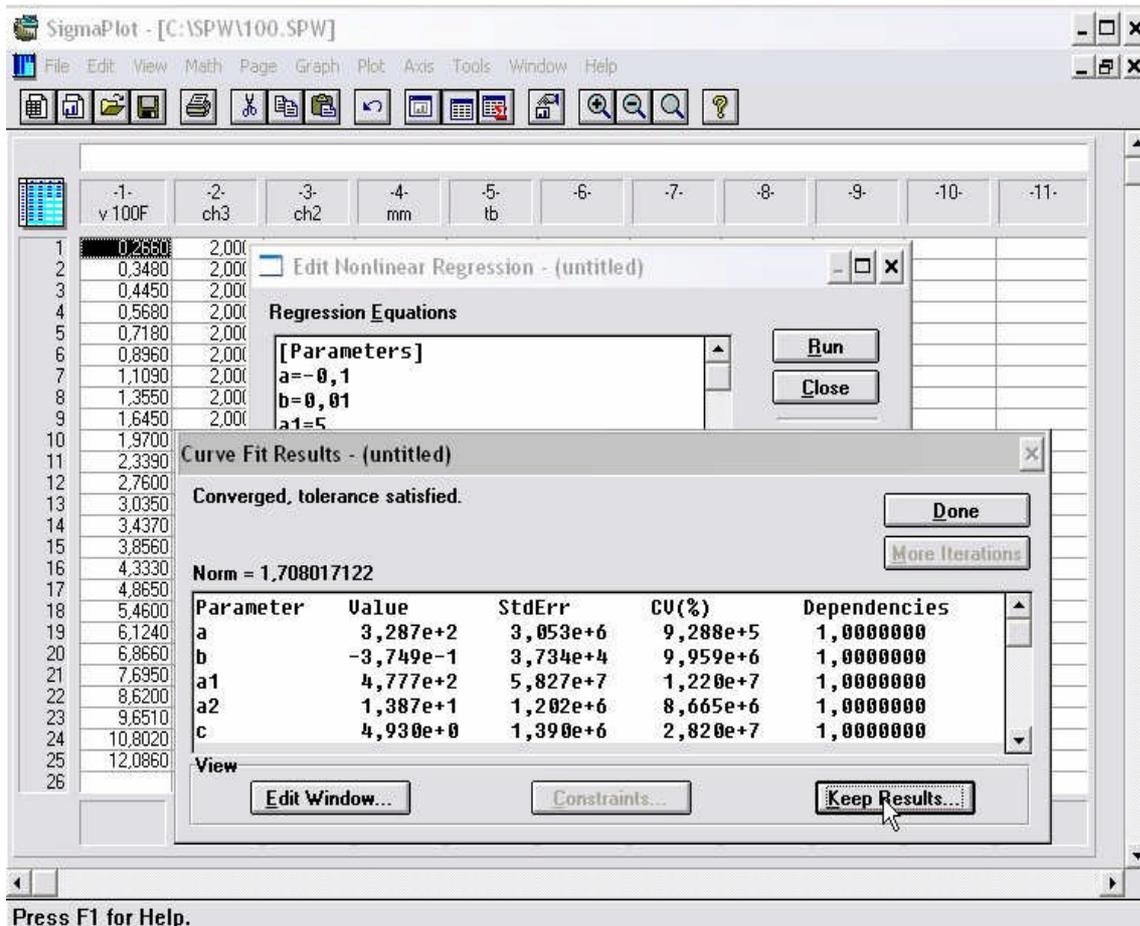
L'activation du logiciel s'effectue en cliquant sur l'icône correspondante. Un tableur s'affiche dans lequel nous introduisons les valeurs expérimentales de la viscosité ainsi que les nombres des différents groupements structuraux et ceux relatifs aux interactions pour tous les corps purs de la base de données. Les valeurs de la masse molaire et de la température d'ébullition de chaque corps sont également saisies dans le même tableau.



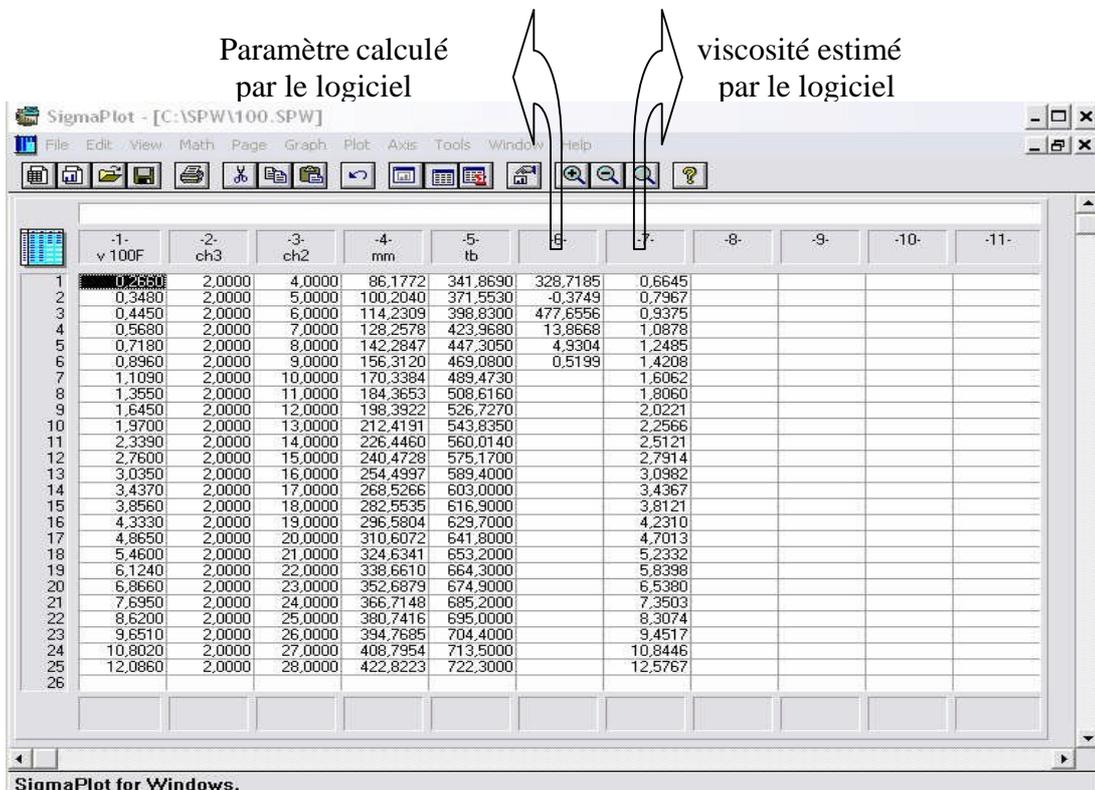
Ensuite, en cliquant en haut sur le bouton « *math* », il apparaît une fenêtre dans laquelle nous programmons les différentes équations relatives au processus de régression. Ce dernier se déclenche en cliquant sur le bouton « *run* ».



Les résultats de la régression s'affichent dans une fenêtre comme indiqués ci-dessous :



Enfin on clique sur *keep result*. Les valeurs des paramètres a,b,c,d,p,m,et n sont alors fournis par le programme de calcul, de même que les valeurs des viscosités estimées à partir de l'équation établie.



Les résultats obtenus sont ensuite utilisés pour évaluer les écarts enregistrés entre la nouvelle

équation établie et l'expérience.

**5.4. Corrélation de contribution de groupes sans interactions CGSI à 100°F :**

Les 20 équations du tableau suivant sont testées dans le cas de la viscosité à 100°F en adoptant la démarche décrite précédemment.

Equations	F(θ)
Equation 1	$\theta = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 2	$Exp(\theta / P) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 3	$(1/\theta)^P = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 4	$(MM / \theta) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 5	$(Tb / \theta) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 6	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 7	$Exp(\theta / P) = a + b \sum \Delta\theta_i$
Equation 8	$(1/\theta)^P = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 9	$(MM / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 10	$(Tb / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 11	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 12	$Exp(\theta / P) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 13	$(1/\theta)^P = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times \sum (\Delta\theta_i)^m$
Equation 14	$(MM / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 15	$(Tb / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 16	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation 17	$Exp(\theta / P) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation 18	$(1/\theta)^P = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation 19	$(MM / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation 20	$(Tb / \theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$

**Tableau (5.4) : Différentes formes de l'équation F(θ) dans le cas d'une CGSI**

**5.4.1. Collecte des données de la viscosité :**

La collecte des valeurs de la viscosité des hydrocarbures purs a été effectuée à partir de la banque TRC et le DIPPR. L'analyse des données par régression multilinéaire a permis de dresser le tableau suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées

par les différentes formes d'équations de contribution de groupes par rapport à la référence.

famille	n-Paraffies	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD
intervalle	C5-C30	C5-C30	C5-C30	C5-C30	C5-C30
Equation 1	71,9	79,8	97,0	78,7	81,8
Equation 2	#	#	#	#	#
Equation 3	#	#	#	#	#
Equation 4	30,5	42,5	43,5	95,0	52,9
Equation 5	58,7	74,7	71,6	51,6	64,1
Equation 6	74,9	79,8	89,9	71,2	78,9
Equation 7	#	#	#	#	#
Equation 8	#	#	#	#	#
Equation 9	30,5	42,5	34,5	25,3	33,2
Equation 10	58,7	74,7	62,7	48,2	61,1
Equation 11	#	#	#	#	#
Equation 12	5,6	15,8	68,0	90,8	45,1
Equation 13	4,0	15,0	37,3	31,1	21,8
Equation 14	31,0	43,1	23,4	94,5	48,0
Equation 15	85,0	96,0	95,0	90,0	91,5
Equation 16	#	#	#	#	#
Equation 17	5,1	15,6	52,1	52,8	31,4
Equation 18	#	#	#	#	#
Equation 19	30,5	42,5	97,0	95,0	66,3
Equation 20	2,6	14,1	25,4	22,4	16,1

Tableau (5.5): déviation absolues moyenne AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour la CGSI

5.4.2. Sélection de la meilleure corrélation

Il est à noter que les équations 2 ; 3 ; 7 ; 8 ; 11 ; 16 et 18 n'ont pas été prises en considération dans nos calculs du fait de la divergence de l'algorithme. Nous avons tracé les écarts moyens absolus des 20 équations utilisées pour sélectionner la meilleure équation, celle qui donne l'écart le plus faible.

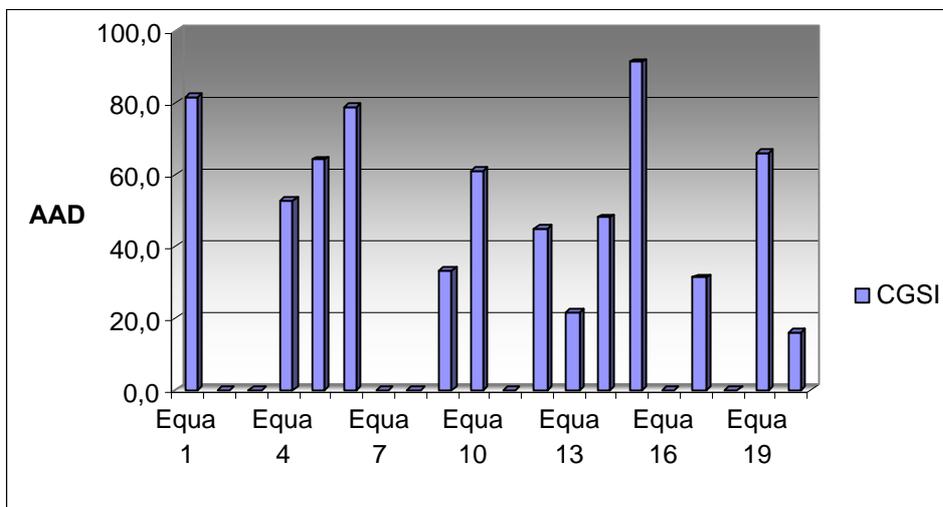


Figure (5.1) : Comparaison des écarts moyens absolues AAD des équations utilisées pour la contribution de groupes sans interactions

Le graphique de la figure 5.1 montre que l'équation 20 fournit l'écart moyen le plus faible, de ce fait nous l'avons sélectionné comme étant la meilleure corrélation.

**5.4.3. Comparaison de la corrélation établie avec la méthode d'Orrick et Erbar :**

Nous avons comparé dans le tableau 5.6, les écarts moyens enregistrés par l'équation établie et ceux obtenus en utilisant la corrélation d'Orrick et Erbar à la température de 100°F.

Où :

$$\eta = \rho.M.\exp\left[A + \frac{B}{T}\right]$$

Avec : T=100°F=310.7 °K

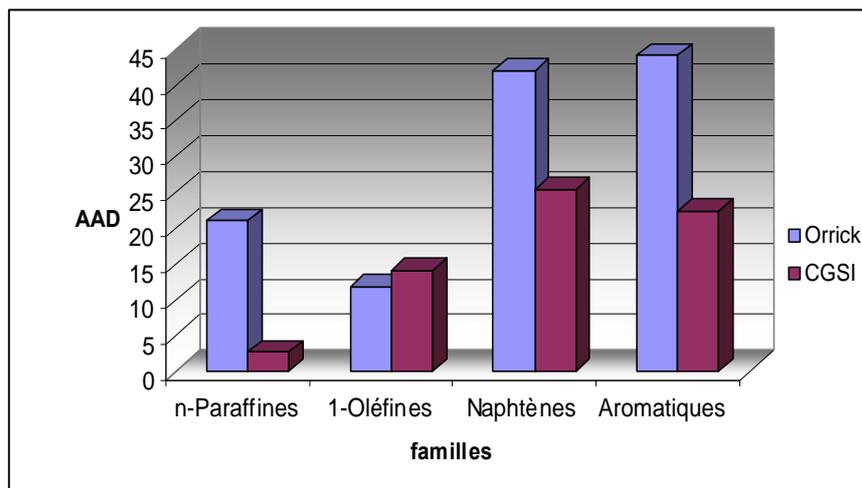
$\rho, M, A, B$  sont défini dans le chapitre précédent.

Famille	intervalle	AAD Orrick et Erbar	AAD CGSI
n-Paraffines	C5-C30	20,94	2,6
1-Oléfines	C5-C30	11,75	14,1
Naphtènes	C5-C30	42,04	25,4
Aromatiques	C5-C30	44,18	22,4

**Tableau (5.6) : déviation absolue moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et la méthode d'Orrick Erbar**

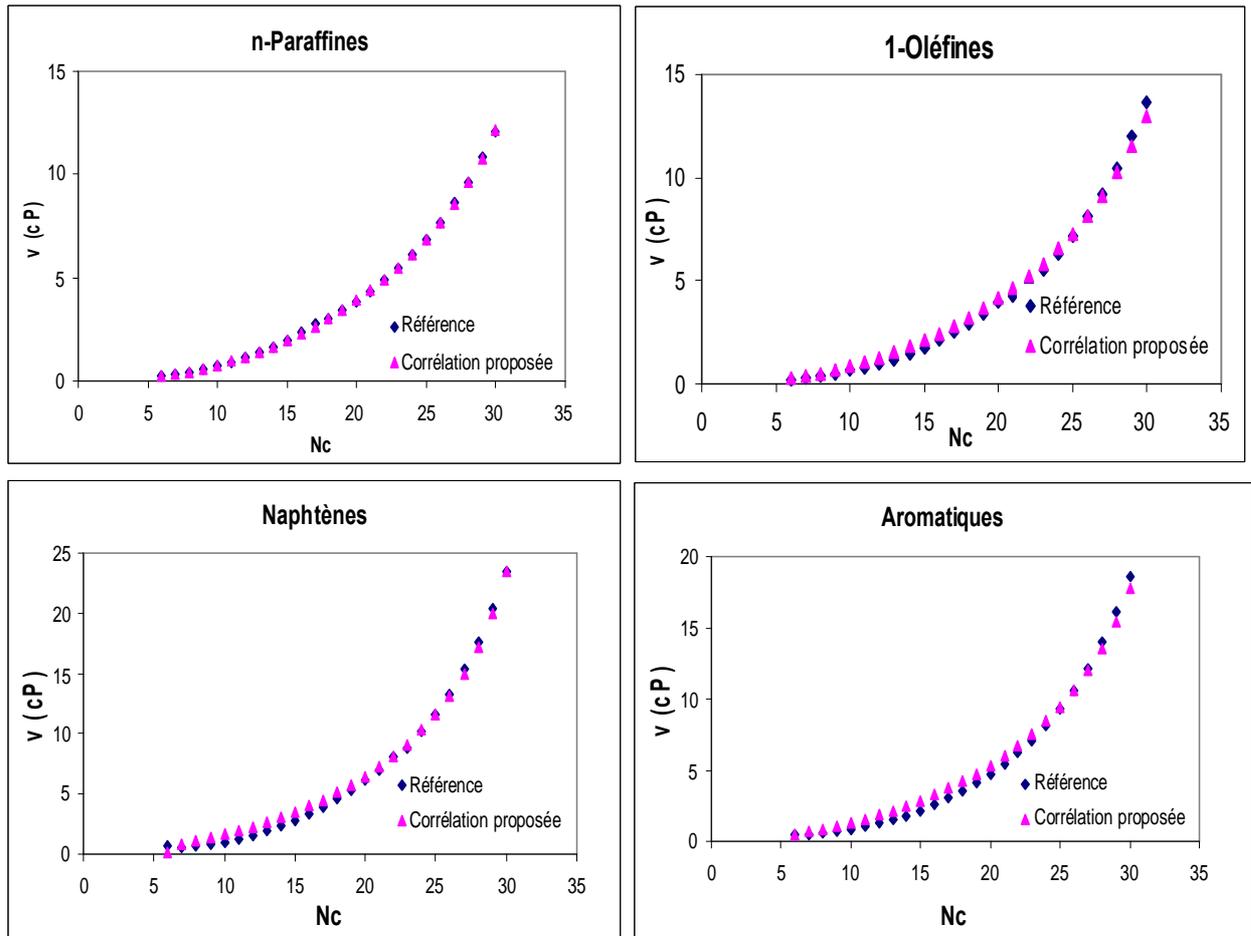
D'après le tableau (5.6) et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudié, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour la plus part des famille (n-Paraffines ; Naphtènes ; et les Aromatiques). Les déviations enregistrées par l'équation proposée sont nettement plus faibles que celle obtenues par l'autre méthode, la méthode d'Orrick Erbar à donnée quant a elle des déviations similaire à celle enregistrée par notre méthode s'agissant de la famille des 1-Oléfines. Notre méthode reste tout de même, supérieure à cette dernière corrélation de part son applicabilité à un plus grand nombre de structures chimiques.

La figure (5.2) présente les écarts enregistrés par la corrélation établie et la corrélation d'Orrick-Erbar :



**Figure (5.2) : déviation absolue moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée de CGSI et la méthode d'Orrick Erbar**

Pour mieux mettre en évidence les valeurs calculées de l'équation 20, nous comparons maintenant la viscosité estimée et les valeurs de la référence, voir la figure (5.3).



**Figure (5.3): Comparaison entre la méthode établie de CGSI et les données de tables pour les quatre familles**

Nous constatons que les valeurs calculées et celles de référence se superposent sur tout l'intervalle des nombres d'atomes de carbone, ce qui confirme le bon choix de la corrélation établie pour les quatre familles.

Les valeurs des différents paramètres et les valeurs des contributions des groupements structuraux de l'équation sélectionnée, soit :

$$(Tb/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$$

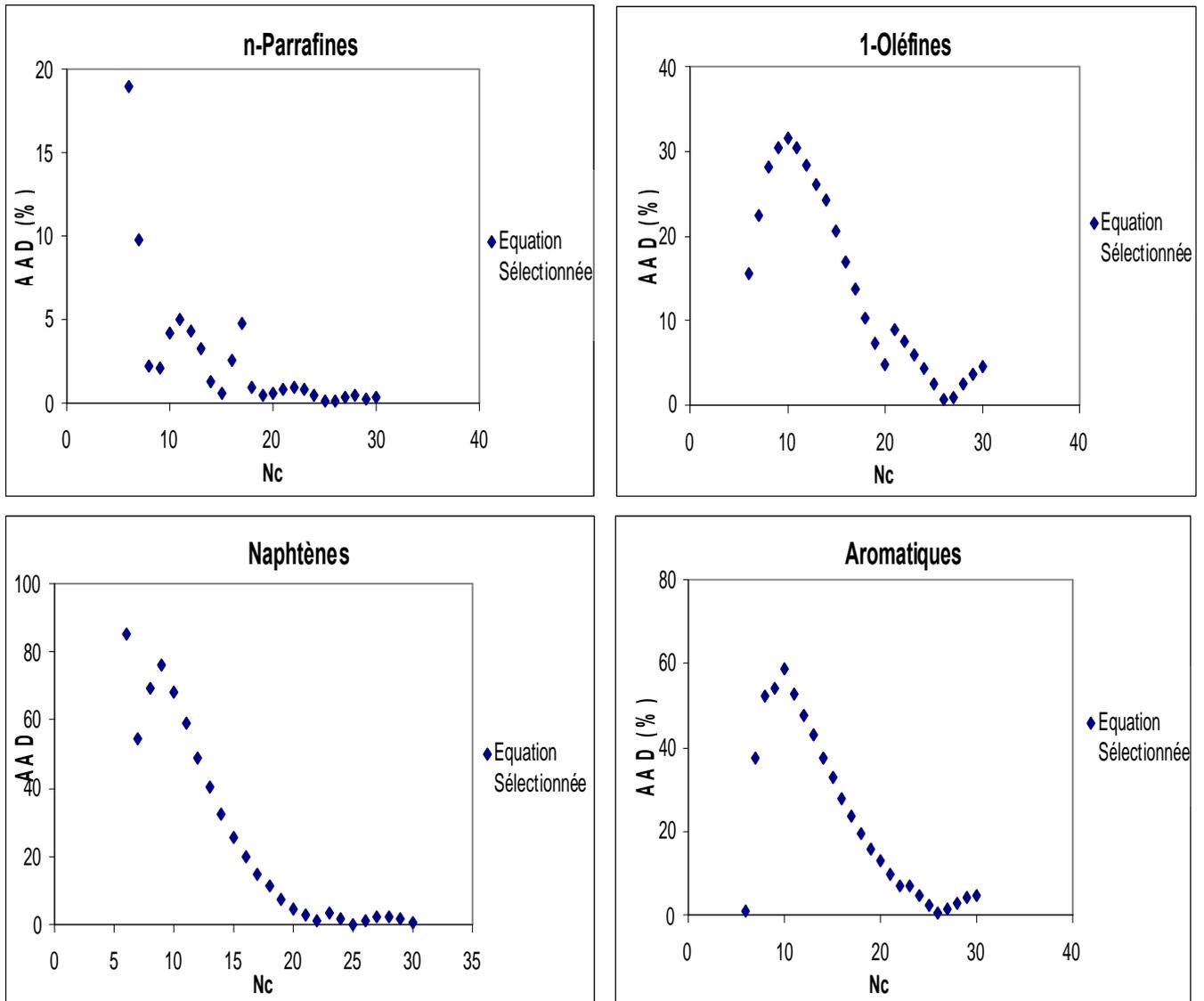
Et les valeurs des paramètres d'équation choisie sont illustrées dans le tableau suivant :

Equation	Equation20
Parameters	
a	20,53205072
b	-16,45796028
c	951,1093733
m	-2,906576333
d	298,1991378
n	-1,049993029

Groupement structuraux	
CH <sub>3</sub>	0,227232963
CH <sub>2</sub> -	0,113834177
=CH <sub>2</sub>	0,202372905
=CH-	0,212317589
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH} \\   \end{array}$	0,805433586
=C<	0,089944261

**Tableau (5.7) : les valeurs des paramètres et les groupement structuraux d'équation choisie**

Nous avons tracé les valeurs des écarts enregistrés dans la corrélation sélectionnée en fonction du nombre de carbone pour chaque famille.



**Figure (5.4) : Les écarts enregistrés dans la corrélation sélectionnée de CGSI à 100°F par rapport au nombre de carbone**

Il apparaît que l'écart absolu moyen diminue en fonction du nombre de carbone. Les plus grands écarts sont enregistrés dans le cas des viscosités des hydrocarbures à nombre de carbone faible, au contraire, des écarts faibles sont obtenus pour les hydrocarbures lourds. L'erreur sera d'autant plus

grande que le nombre de carbone sera faible.

**5.4.4. Exemple de calcul par la corrélation établie:**

Calculons la viscosité à 100°F de l'héxène de formule suivante CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, sachant que la température d'ébullition égale à **336,63K** et la valeur de sa viscosité (donnée des tables) est égale a **0,223 cP**. Pour cela, il faut tout d'abord définir les groupements structuraux et appliquer par la suite la corrélation sélectionnée précédemment comme suit :

Il faut d'abord calculer le nombre de groupement qui existe dans la formule considéré :

- Nombre de groupement -CH<sub>3</sub> : N<sub>-CH<sub>3</sub></sub>=1
- Nombre de groupement -CH<sub>2</sub>- : N<sub>-CH<sub>2</sub>-</sub>=3
- Nombre de groupement -CH= : N<sub>-CH=</sub> =1
- Nombre de groupement =CH<sub>2</sub>: N<sub>=CH<sub>2</sub></sub> =1

Donc:

$$\eta = T_b / [a + b * (N_{-CH_3} * \Delta_{(-CH_3)} + N_{-CH_2-} * \Delta_{(-CH_2-)} + N_{-CH=} * \Delta_{(-CH=)} + N_{=CH_2} * \Delta_{(=CH_2)}) + c * (N_{-CH_3} * \Delta_{(-CH_3)} + 3 * \Delta_{(-CH_2-)} + N_{-CH=} * \Delta_{(-CH=)} + N_{=CH_2} * \Delta_{(=CH_2)})^m + d * (N_{-CH_3} * \Delta_{(-CH_3)} + N_{-CH_2-} * \Delta_{(-CH_2-)} + 1 * \Delta_{(-CH=)} + N_{=CH_2} * \Delta_{(=CH_2)})^n]$$

D'ou après le calcul donne :  **$\eta = 0,258 \text{ cP}$**

L'erreur absolue moyenne par rapport à l'expérience est donc égale à AAD=15.5%

**5.5. Corrélation de contribution de groupe avec interaction CGAI à 100°F :**

Comme pour les équations sans interactions, nous donnons dans le tableau (5.8) les 20 équations à tester dans le cas des contributions de groupes avec interactions CGAI au moyen du logiciel Sigma Plot.

Equation	F(θ)
<b>Eq. 1</b>	$\theta = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 2</b>	$Exp(\theta / P) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 3</b>	$(1/\theta)^P = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 4</b>	$(MM / \theta) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 5</b>	$(Teb / \theta) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 6</b>	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 7</b>	$Exp(\theta / P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 8</b>	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq. 9</b>	$(MM / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq.10</b>	$(Teb / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
<b>Eq.11</b>	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
<b>Eq.12</b>	$Exp(\theta / P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
<b>Eq.13</b>	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
<b>Eq.14</b>	$(MM / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
<b>Eq.15</b>	$(Teb / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$

<b>Eq.16</b>	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
<b>Eq.17</b>	$Exp(\theta/P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
<b>Eq.18</b>	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
<b>Eq.19</b>	$(MM/\theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
<b>Eq.20</b>	$(Teb/\theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$

**Tableau (5.8) : Différentes formes de l'équation F(θ) dans le cas d'une CGAI**

**5.5.1. Collecte des données de la viscosité :**

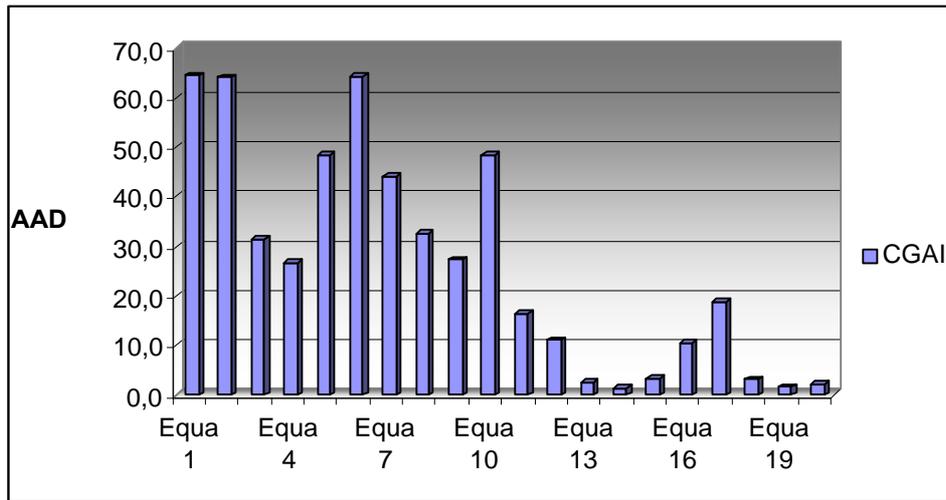
Les valeurs de la viscosité utilisées sont les mêmes que pour la méthode de CGSI. L'analyse des données par régression multilinéaire a permis de dresser le tableau suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes formes d'équations de contribution de groupes par rapport aux données des tables prises comme références.

Famille	n-Paraffies	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD
intervalle	C5-C30	C5-C30	C5-C30	C5-C30	C5-C30
Equation 1	71,9	85,2	50,4	50,3	64,5
Equation 2	71,7	84,5	50,2	50,1	64,1
Equation 3	24,8	23,8	6,0	70,9	31,4
Equation 4	30,5	33,3	24,0	19,1	26,7
Equation 5	58,7	57,3	38,6	39,2	48,5
Equation 6	71,9	85,2	50,3	50,3	64,4
Equation 7	71,8	84,5	9,3	10,7	44,1
Equation 8	24,7	25,2	6,0	74,8	32,7
Equation 9	30,5	33,3	23,8	21,3	27,2
Equation 10	58,7	57,2	40,9	37,3	48,5
Equation 11	16,0	2,9	24,0	23,0	16,5
Equation 12	12,6	1,1	24,9	5,4	11,0
Equation 13	2,2	0,7	6,0	1,5	2,6
<b>Equation 14</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>
Equation 15	4,0	1,6	6,1	1,6	3,3
Equation 16	16,0	2,8	21,5	1,2	10,4
Equation 17	12,7	1,1	50,6	10,8	18,8
Equation 18	1,4	2,7	7,1	1,5	3,2
Equation 19	1,8	1,8	1,4	1,3	1,6
Equation 20	4,6	1,3	1,3	0,8	2,0

**Tableau (5.9): déviation absolues moyenne AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour la CGAI**

**5.5.2. Sélection de la meilleure corrélation :**

Nous avons tracé dans la figure 5.4 les écarts moyens absolus enregistrés par les 20 équations étudiées.



**Figure (5.4) : Comparaison des écarts moyennes absolues AAD des équations utilisées pour la contribution de groupes avec interactions**

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 14 a fourni relativement le plus faible écart moyen. De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation.

**5.5.3. Comparaison de la corrélation établie avec la méthode d'Orrick Erbar :**

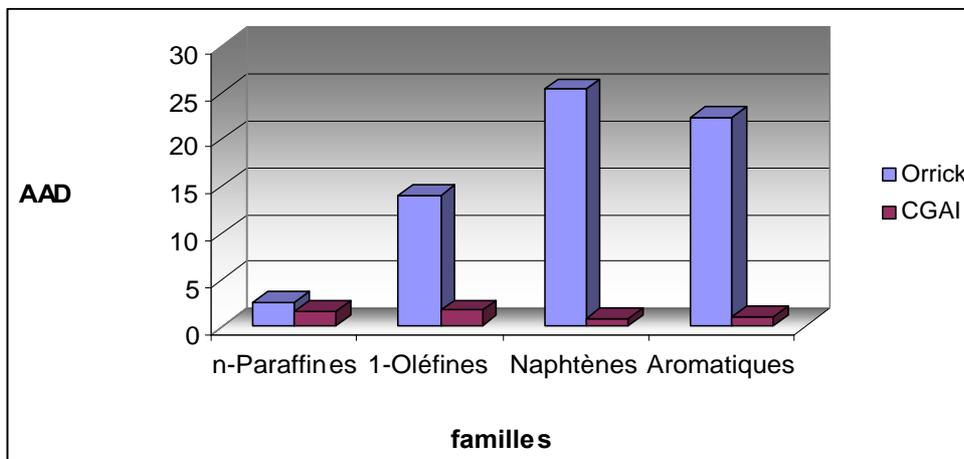
Nous avons comparé ci-après l'équation établie avec la corrélation d'Orrick-Erbar :

Famille	Intervalle	AAD Orrick et Erbar	AAD CGAI
n-Paraffines	C5-C30	20,94	1,6
1-Oléfines	C5-C30	11,75	1,6
Naphtènes	C5-C30	42,04	0,9
Aromatiques	C5-C30	44,18	1,1

**Tableau (5.10) : déviation absolue moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et la méthode d'Orrick Erbar**

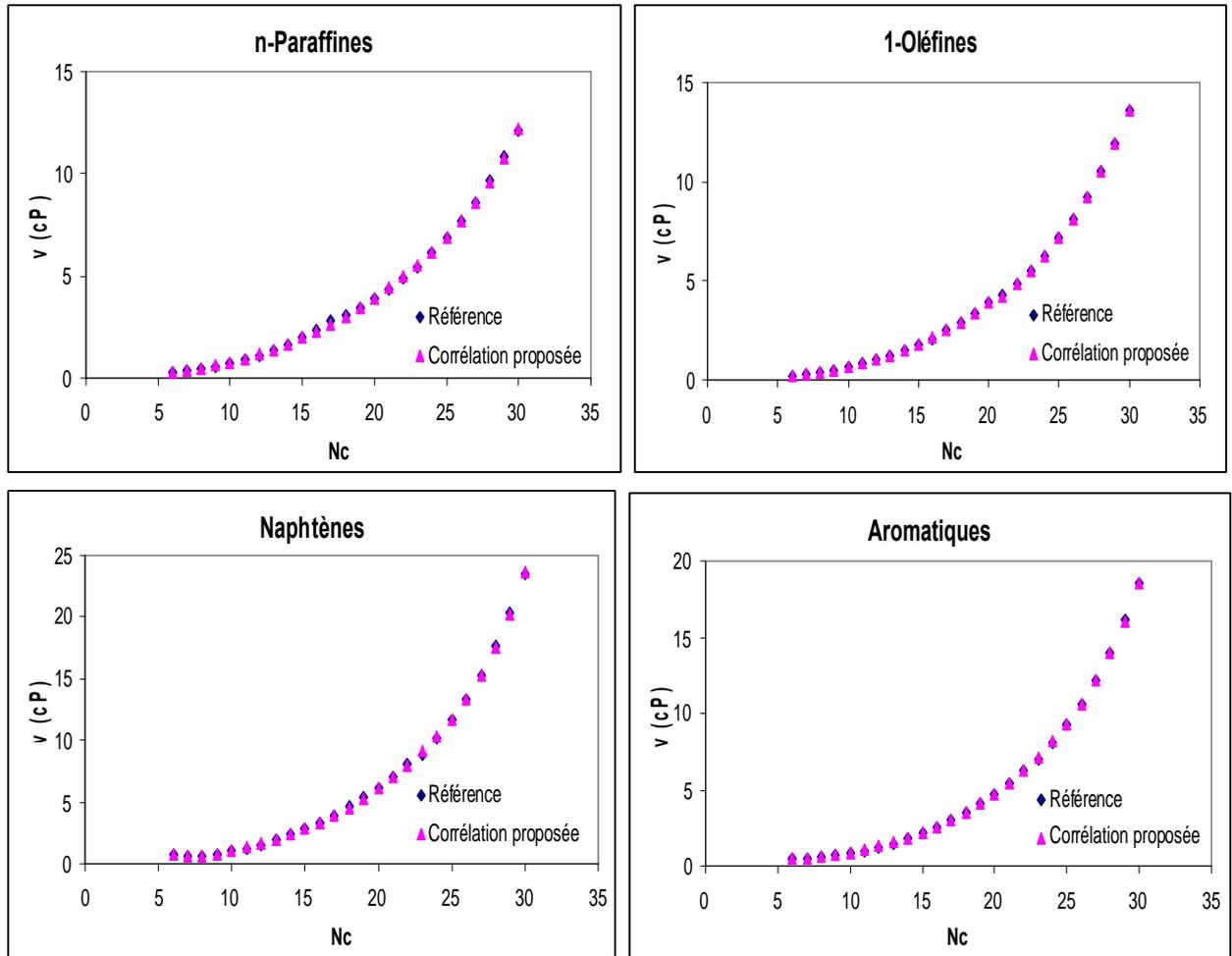
D'après le tableau précédent, et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudié, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour les famille étudiées ( n-Paraffines ; oléfines ; Naphtènes ; et les Aromatiques). Les déviations enregistrées par l'équation proposée sont nettement plus faibles que celles obtenues par l'autre méthode de la littérature.

La figure (5.5) présente les écarts enregistrés par la corrélation établie et la corrélation d'Orrick-Erbar pour les différentes familles d'hydrocarbures:



**Figure (5.5) : déviation absolue moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée de CGAI et la méthode d'Orrick et Erbar**

Dans la figure 5.6, nous comparons les viscosités estimées par la corrélation établie et celles de référence.



**Figure (5.6): Comparaison entre la méthode établie de la contribution de groupe avec interaction et les données de tables pour les quatre familles**

Nous constatons que les points sont totalement superposés ce qui confirme le bon choix de la corrélation sélectionnée, soit :

$$(MM / \theta) = a + b \times \left( \sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left( \sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$$

Et les valeurs des paramètres de cette équation sont données dans le tableau suivant :

<b>n-paraffines</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq 14</b>
<b>Paramètres</b>	
A	-4,49045306
b	11,241467
c	2,28920048
m	0,48436393
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	1,2896196
-CH <sub>2</sub> -	-0,76210123
<b>Groupements principaux d'interactions</b>	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	2,57923925
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	1,0585E-05
CH <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub>	7,26348401

<b>1-Oléfines</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq 14</b>
<b>Paramètres</b>	
a	-3,792901238E+00
b	6,5000765618E+00
c	4,9845574528E-06
m	1904101320E+00
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH <sub>3</sub>	3,85972949E+00
-CH <sub>2</sub> -	-3,9036289E-02
=CH <sub>2</sub>	2,86016634E+00
=CH-	2,86016634E+00
<b>Groupements principaux d'interactions</b>	
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	2,860166346E+00
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	2,860166346E+00
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-4,72623256E-01
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,860166346E+00

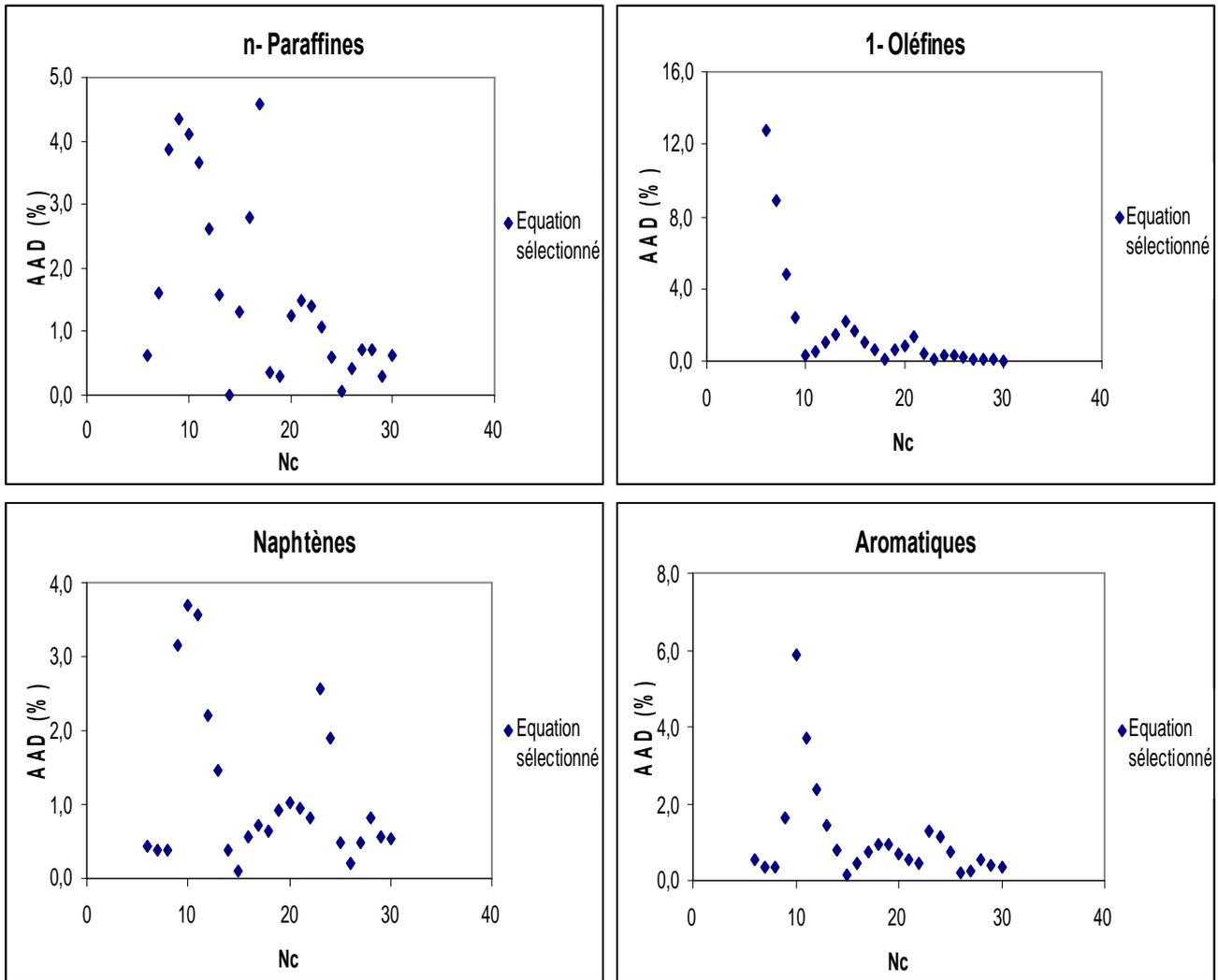
<b>n-alkylcyclohexanes</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq 14</b>
<b>Paramètres</b>	
A	-5,88792683
b	7,0734864
c	4,108E-05
m	6,36954931

<b>n-alkylbenzènes</b>	
<b>Equation</b>	<b>Eq 14</b>
<b>Paramètres</b>	
a	7,55204824
b	2,66462694
c	0,00011582
m	4,21082469

Groupements structuraux			Groupements structuraux		
-CH <sub>3</sub>		71,5182652	-CH <sub>3</sub>		-0,28123663
-CH <sub>2</sub> -		1,11424167	-CH <sub>2</sub> -		6,0558513
-CH<		71,5182652	=CH-		1,85284646
			=C<		1,85284646
Groupements principaux d'interactions			Groupements principaux d'interactions		
Cycles- Ramifications	-CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH <sub>2c</sub> -	-28,5379547	Cycles - Ramifications	-CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH=	-0,79156651
	-CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -	-41,5456023		-CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH-	-0,79156651
	CH <sub>3r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH <sub>2c</sub> -	-28,327304		CH <sub>3r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH=	3,00886103
	CH <sub>3r</sub> -CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -	-27,9031883		CH <sub>3r</sub> -CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =	1,5578827
				CH <sub>3r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH-	3,00886103
			CH <sub>2r</sub> -CH <sub>2r</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =	-3,187807	
Ramifications	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-1,42868562	Ramifications	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-2,18704074
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-14,207085		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-7,01576046
Cycles	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -	-14,207085	Cycles	=CH-CH=CH-	2,20917369
	-CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH-	-28,327304		=CH-CH= $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -	3,00886103
	-CH <sub>2</sub> - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH <sub>2</sub> -	-28,5379547		-CH=CH- $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =	-1,28113882
		-CH= $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH=		-1,28113882	

Tableau (5.11): les valeurs des paramètres et les groupement structuraux d'équation choisie

Nous avons tracé les valeurs des écarts enregistrés dans la corrélation sélectionnée par rapport au nombre de carbone pour chaque famille.



**Figure (5.7) : Les écarts enregistrés dans la corrélation sélectionnée de CGAI à 100°F par rapport au nombre de carbone**

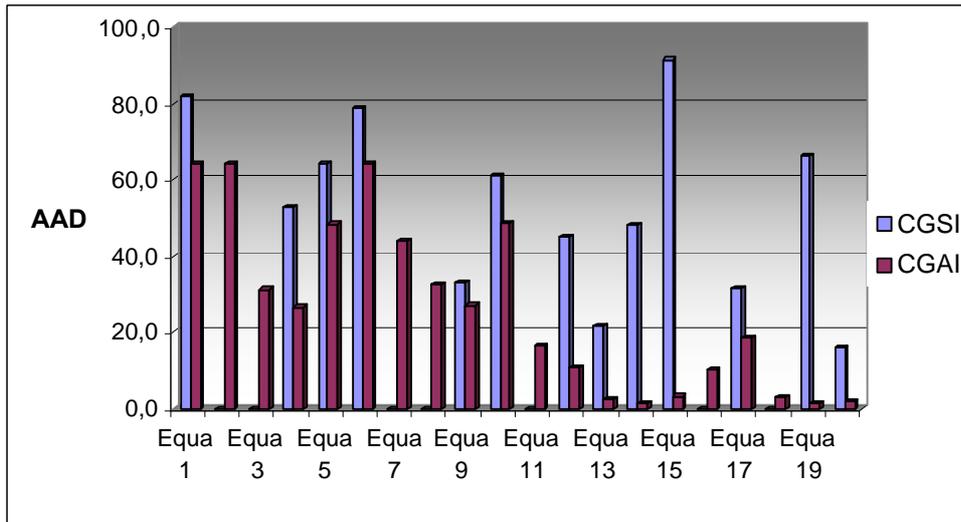
Comme dans le cas de la corrélation de contribution de groupes sans interactions, nous remarquons ici également que les écarts diminuent au fur et à mesure que les nombres de carbone augmentent, soient pour des valeurs de viscosités élevées.

Et si on travail dans notre corrélation de C15 à C30. On trouve les valeurs suivantes :

Famille	AAD (%) CGAI	AAD (%) CGAI
intervalle	C6 à C30	C15 à C30
<b>n-Paraffines</b>	<b>1,6</b>	<b>1,21</b>
<b>1-Oléfines</b>	<b>1,6</b>	<b>0,49</b>
<b>Naphtènes</b>	<b>0,9</b>	<b>0,83</b>
<b>Aromatiques</b>	<b>1,1</b>	<b>0,61</b>

D'où l'écart diminue en fonction du nombre de carbone ce qui justifier l'allure de nuage de point dans la figure (5.7).

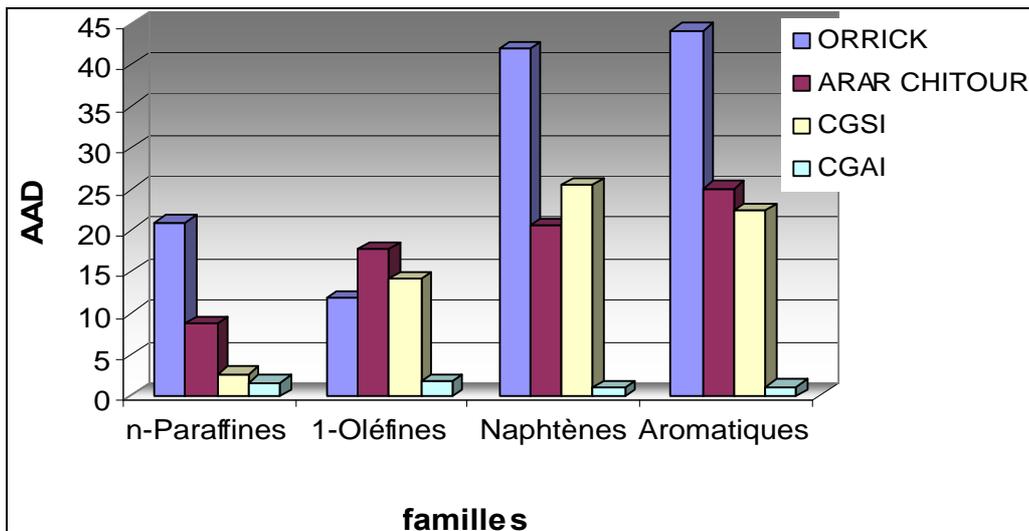
**5.5.4. Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de viscosité :**



**Figure (5.8): déviations absolues moyennes AAD enregistrées par 20 équations par la méthode de contribution de groupe sans et avec interaction**

On remarque que les déviations absolues des équation de CGAI son relativement plus faibles par celles obtenues dans le cas des équations CGSI.

Dans la figure suivante qui présente les déviations absolues moyennes AAD des différentes méthodes pour les équations sélectionnées on voit toujours que la corrélation de CGAI est la meilleure.



**Figure (5.9) : les déviations absolues moyennes AAD des différentes méthodes**

**Remarque :**

Pour la CGAI : on a représenté l'équation 14 sélectionné précédemment

Pour la CGSI : on a représenté l'équation 20 sélectionné précédemment

Et pour l'équation de Arrar Chitour est une équation étudiée en 2005 dans le cadre d'un projet de fin d'étude

**5.6. Application de la corrélation établie au calcul des viscosités des mélanges et des fractions pétrolières**

**Introduction :**

L'une des applications de la corrélation de contribution de groupe établie est la prédiction de la viscosité des mélanges simples dont la composition est parfaitement connue, mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières en admettant l'hypothèse d'additivité.

**5.6.1. Application aux mélanges simples :**

Nous avons considéré des mélanges d'hydrocarbures ternaires. Ces mélanges représentent une combinaison d'hydrocarbures lourds et légers et appartenant soit à la même famille, soit à des familles différentes.

Etant donné que la viscosité n'est pas une propriété additive, pour calculer la viscosité des mélanges de composition connue, nous avons appliqué une règle de mélange de type logarithmique.

$$\ln(\eta) = \sum x_i \cdot \ln \eta_i$$

Avec :  $\eta_i$  viscosité du constituant i, et  $x_i$  sa fraction molaire

Le calcul de viscosité du mélange a consisté dans un premier temps, au calcul des viscosités présent dans chacune des fractions en utilisant la corrélation de CGAI établie précédemment, dans un deuxième temps à la détermination de la propriété moyenne de chaque mélange au moyen de règles de mélange logarithmique.

La viscosité calculée est comparée aux valeurs expérimentales prises comme références, nous avons présenté dans le tableau (5.12), les résultats obtenus dans le cas de la viscosité pour les 11 mélanges traités.

Mélanges	Viscosité* expérimentale (cP)	n- paraffines		naphènes			aromatiques		AAD			
		Nc	$x_i$	$\eta_P$ 100°F (cP)	Nc	$x_i$	$\eta_N$ 100°F (cP)	Nc		$x_i$	$\eta_A$ 100°F (cP)	V (cP) calculé
Mélange 1	0,409	6	0,3	0,264374	7	0,3	0,5812649	6	0,1	0,479692	0,3878	5,17639
		7	0,3	0,353632								
Mélange 2	0,544	8	0,2	0,462239	7	0,2	0,5812649	7	0,2	0,479692	0,5438	0,03348
					8	0,2	0,6685983	8	0,2	0,551948		
Mélange 3	0,516	7	0,3	0,353632	6	0,2	0,731216	6	0,2	0,511825	0,5014	2,83265
					7	0,2	0,5812649	7	0,1	0,479692		
Mélange 4	0,521	7	0,2	0,353632	6	0,1	0,731216	6	0,1	0,511825	0,5124	1,66017
		8	0,2	0,462239	7	0,1	0,5812649	7	0,1	0,479692		
					8	0,2	0,6685983					
Mélange 5	0,79	9	0,1	0,592738	9	0,2	0,8034716	9	0,1	0,687071	0,8092	2,4364
		10	0,2	0,747521	10	0,2	1,0183718	10	0,1	0,851285		
		11	0,1	0,928698								
Mélange 6	0,938	10	0,2	0,747521	10	0,1	1,0183718	10	0,2	0,851285	0,9592	2,2555
		11	0,1	0,928698	11	0,1	1,2739568	11	0,1	1,043061		
		12	0,2	1,137959								
Mélange 7	1,093	10	0,2	0,747521	10	0,1	1,0183718	10	0,1	0,851285	1,0427	4,6054
		11	0,1	0,928698	11	0,2	1,2739568	11	0,1	1,043061		
					12	0,1	1,5748863	12	0,1	1,266102		
Mélange 8	1,204	11	0,2	0,928698	11	0,2	1,2739568	11	0,1	1,043061	1,2179	1,15748
		12	0,1	1,137959	12	0,2	1,5748863	12	0,1	1,266102		
		13	0,1	1,376522								
Mélange 9	1,475	12	0,2	1,137959	12	0,2	1,5748863	12	0,1	1,266102	1,4765	0,10425
		13	0,1	1,376522	13	0,1	1,9256003	13	0,1	1,524388		
		14	0,1	1,645108				14	0,1	1,82216		
Mélange 10	1,62	13	0,2	1,376522	12	0,2	1,5748863	12	0,1	1,266102	1,6167	0,20201
		14	0,1	1,645108	13	0,1	1,9256003	13	0,1	1,524388		
					14	0,1	2,3301963	14	0,1	1,82216		
Mélange 11	1,822	13	0,1	1,376522	13	0,2	1,9256003	13	0,2	1,524388	1,809	0,71374
		14	0,1	1,645108	14	0,2	2,3301963	14	0,1	1,82216		
		15	0,1	1,944031								

**Tableau (5.12) : Calcul des viscosités des mélanges d'hydrocarbures**

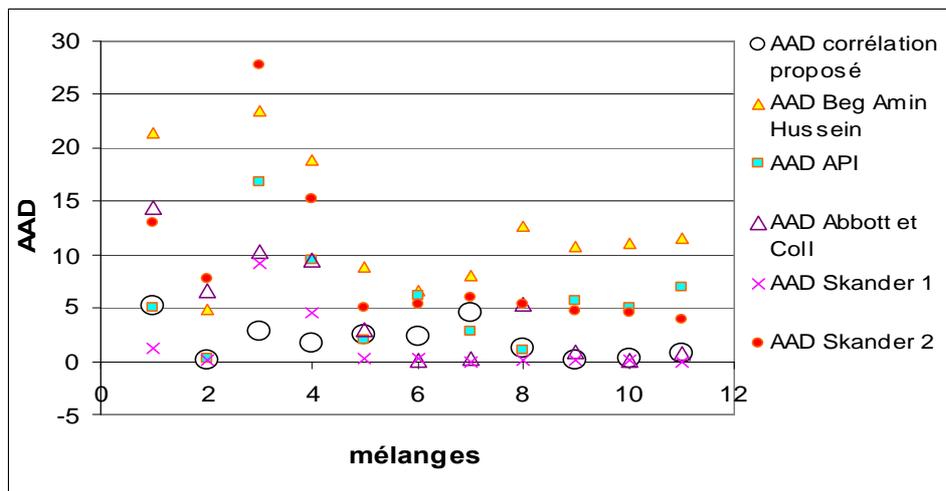
\* Les valeurs expérimentales sont tirées de la thèse de magister de mademoiselle Skander (1997).

Nous avons regroupé dans le tableau (5.13) les principaux résultats relatifs aux écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.

mélange	AAD Corrélation (14)proposée	AAD Beg Amin et Hussein	AAD API	AAD Abbot et Coll	AAD Skander1	AAD Skander2
Mélange 1	5,2	21,4	5,1	14,4	1,2	13
Mélange 2	0,0	4,8	0,2	6,6	0,1	7,8
Mélange 3	2,8	23,4	16,8	10,2	9,2	27,7
Mélange 4	1,7	18,8	9,4	9,4	4,6	15,2
Mélange 5	2,4	8,9	2	2,9	0,3	5
Mélange 6	2,3	6,6	6,1	0,1	0,2	5,4
Mélange 7	4,6	8,1	2,8	0,2	0	6
Mélange 8	1,2	12,7	1,1	5,3	0,1	5,4
Mélange 9	0,1	10,7	5,7	0,9	0,1	4,7
Mélange 10	0,2	11,1	5	0,1	0,1	4,6
Mélange 11	0,7	11,6	6,9	0,7	0	3,9
Moyenne	1.9	12.55	5.55	4,61	1,44	8,97

**Tableau (5.13) : les écarts moyens enregistré par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.**

Nous avons présenté dans la figure (5.10) les différents écarts moyens enregistrés (AAD) par les différentes méthodes



**Figure (5.10) : comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul de la viscosité pour les mélanges**

L'examen des différents écarts montre d'une manière générale, que la méthode proposée fournit les plus faibles écarts comparativement aux autres méthodes, à l'exception de la corrélation de Skander1, cela est dû au fait que cette corrélation est valable pour un nombre de carbone compris entre C5 et C16 alors que notre corrélation est valable pour un nombre de carbone compris entre C5 et C30.

Les écarts enregistrés par les autres méthodes restent élevés, en particulier pour la corrélation de l'API. Ceci peut s'expliquer par le fait que la propriété d'additivité de la viscosité n'est pas totalement vérifiée.

**5.6.2. Application aux fractions pétrolières :**

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les corrélations établies aux fractions pétrolières. Les fractions choisies ont des températures d'ébullition supérieures à 255°C, soient des fractions moyennes et lourdes.

Nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants en se basant sur la température d'ébullition de la fraction pétrolière. Nous assimilons la fraction pétrolière à une paraffine, à un naphène puis à un aromatique, ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière. Connaissant les compositions des trois familles chimiques dans la fraction pétrolière, nous pouvons utiliser la règle de mélange suivante :

$$\ln(\eta) = \sum x_i \cdot \ln \eta_i$$

fractions	T eb (°K)	Viscosité exp.(cP)	Nc équivalents	n-Paraffines			naphènes			aromatique		AAD corrélation proposé	
				x <sub>p</sub>	η <sub>p</sub> <sup>*</sup> (cP)	Nc équivalents	x <sub>n</sub>	η <sub>n</sub> <sup>*</sup> (cP)	Nc Equivalents	x <sub>a</sub>	η <sub>a</sub> <sup>*</sup> (cP)		calculé (cP)
Fraction <sup>1</sup> 1	558,15	2,93	16	0,62	2,27	15	0,24	2,79	15	0,14	2,164	2,37	19,0
Fraction <sup>3</sup> 2	587,15	4,80	18	0,59	3,02	17	0,30	3,90	17	0,12	2,998	3,26	32,0
Fraction <sup>3</sup> 3	598,15	5,86	19	0,28	3,45	18	0,31	4,56	18	0,11	3,501	2,60	55,7
Fraction <sup>2</sup> 4	618,15	8,19	20	0,62	3,90	19	0,26	5,29	19	0,12	4,069	4,25	48,1
Fraction <sup>1</sup> 5	628,15	9,29	21	0,67	4,40	20	0,18	6,09	20	0,16	4,707	4,71	49,3
Fraction <sup>3</sup> 6	638,15	12,58	22	0,62	4,93	21	0,29	6,98	21	0,1	5,424	5,50	56,3
Fraction <sup>4</sup> 7	648,15	13,47	23	0,71	5,52	22	0,12	7,97	22	0,18	6,229	5,89	56,3
Fraction <sup>4</sup> 8	668,15	12,17	24	0,72	6,16	23	0,10	9,08	23	0,18	7,132	6,58	45,9

**Tableau (5.14) : Calcul des viscosités des fractions pétrolières**

Les nombres de carbone équivalent sont déterminés à partir des tables connaissant la température d'ébullition des Hydrocarbures des différentes familles ;

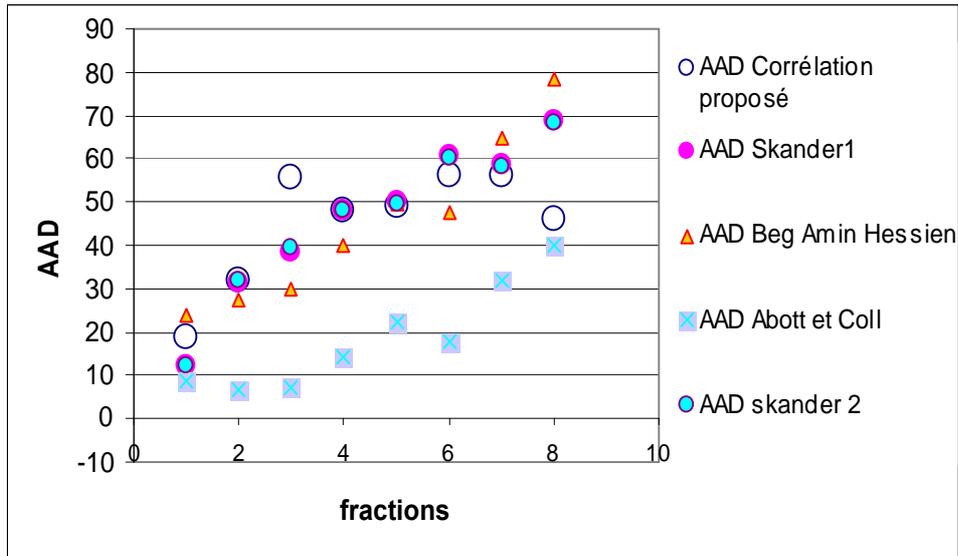
Nous avons résumé les principaux résultats obtenus dans le tableau (5.15) dans lequel nous avons reporté les écarts moyens enregistré par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.

fraction	AAD corrélation proposée	AAD Skander1	AAD Beg Amin Hessien	AAD Abott et Coll	AAD skander 2
fraction 1	19,03	12,3	24	8,8	12
fraction 2	32,03	31,3	27,5	6,7	32,1
fraction 3	55,65	38,6	30	7,2	39,3
fraction 4	48,08	48	40	14,3	48
fraction 5	49,34	49,9	49,8	22,4	49,5
fraction 6	56,27	60,6	47,6	17,8	60,2
fraction 7	56,32	58,9	64,7	32	58,4
fraction 8	45,93	68,8	78,3	39,8	68,5

**Tableau (5.15) : les écarts moyens enregistré par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.**

- <sup>1</sup> : fraction pétrolière issues de la distillation du pétrole brut de Hassi R'mel
- <sup>2</sup> : fraction pétrolière issues de la distillation du pétrole de Guelala (CRD 1995)
- <sup>3</sup> : fraction pétrolière issues de la distillation du pétrole brut de Hassi Massaoud (CRD 1988)
- <sup>4</sup> : fraction pétrolière issues de la distillation du pétrole brut de Gassi Touil (CRD 1987)
- \* : sont des viscosité calculé par corrélation établie de CGAI

Nous avons présenté les différents écarts moyens enregistrés (AAD) par les différentes méthodes dans la figure (5.11) suivante.



**Figure (5.11) : comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul de la viscosité pour les fractions pétrolières**

Les calculs des viscosités des fractions pétrolières à 100°F par différentes méthodes ont été menés et comparés aux valeurs données par la corrélation de l'API prise comme référence.

Les différentes corrélations présentent des écarts élevés par rapport à l'API. Ces écarts élevés peuvent être engendrés par différents facteurs dont, principalement, l'additivité et l'imprécision de la composition.

## CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté trois parties principales :

Dans une première étape, nous avons proposé une corrélation basée sur le principe de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation de la viscosité des hydrocarbures purs que nous avons comparé par la suite à l'expérience ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. Ces écarts sont très faibles par rapport aux autres méthodes de calcul utilisées pour la comparaison.

La deuxième étape, a concerné les mélanges des corps purs; les équations proposées ont présenté des écarts de même ordre de grandeur par rapport à d'autres corrélations. Pour les fractions pétrolières nous avons obtenu des écarts assez élevés. Différents facteurs peuvent, alors, constituer des sources d'erreurs dont, principalement les erreurs provenant de l'imprécision de la température d'ébullition et de la composition ainsi que de la propriété de non additivité de la viscosité.

Enfin, les corrélations proposées donnent de faibles erreurs par rapport à d'autres corrélations pour les corps purs, mais elles restent tout même élevées lorsque on passe aux fractions pétrolières.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] AFNOR, méthode d'essais des produit pétroliers bnpes, [1975]
- [2] Annual book of ASTM standards, American society of Testing and Materials, [1972]
- [3] Chems Eddine Chitour  
Raffinage du pérole.  
Tome 1,édition OPU, [1983].
- [4] Chems Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.  
Tome 1. OPU [1998]
- [5] Chems Eddine Chitour  
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.  
Tome 2, OPU, [1998]
- [6] Chems Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés thermiques  
Tome 3, OPU, [1999]
- [7] Jean Pierre wauquier  
Pétrole brut, produits pétroliers, Schéma de fabrication.  
Institut français du pétrole, édition technip, [1994]
- [8] P. Henrion, P.Picard.  
Analyse des pétroles bruts  
Institut français du pétrole, vol 19, n°14, [1966]
- [9] P. Wuitier  
Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome 1. edition Technip, [1972].
- [10] R.C.Reid, J.M. Prausnitz et T.K Sherwood,  
The properties of gases and liquids  
3<sup>eme</sup> edition Mac Graw Hill, [1977].
- [11] J. Vidal  
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.  
Edition Technip, Paris, [1997]
- [12] X.Normal A Treil l'industrie du raffinage du pétrole.  
Tome 1, édition Technip, [1985]
- [13] A. Adamou  
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.  
PFE, génie chimique, [2001]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [14] I. Hadj Ali  
Etude de nouvelle corrélation basée sur les contributions de groupes appliqués a la détermination de la tension de vapeur.

- PFE, génie chimique [2004].  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [15] N. Skander  
Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et fraction pétrolière par la méthode de contribution de groupes.  
Thèse de magister, génie chimique,[1997]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [16] O. Berradj  
Etablissement de nouvelle règle de mélanges pour le calcul des propriété physique des mélanges des hydrocarbures.  
PFE, génie chimique [2002]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [17] S.Benselama.  
Etablissement de nouvelles règle de mélange pour le calcul des propriété physique des mélanges des hydrocarbures et des fractions pétrolières.  
Thèse de magister, génie chimique, [2005]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [18] Lyman.  
Chemical property estimation methods environment behaviors of organic compound.[1998]
- [19] W.C.Edmister.  
Applied hydrocarbon thermodynamics, Pet.refiner, [1958]
- [20] N.Skander, F, Souahi et C.E.Chitour  
Premier congrès Algérien de génie des procédés (CAPGEP), Alger, Dec [1996]
- [21] A.L.Lydersen.  
Estimation of critical properties of organic compounds by method of group contribution.University of Winconsin ,Engineering Experiment Station, Report N°3 Madison,Wis. (1955).
- [22] H.G.Rackett. equation of state for saturated liquids, J,Chem,Eng,data,vol 17
- [23]P.K.Huang these de doctorat (phD): characterisation and thermodynamic correlation for undefined hydrocarbon mixtures, directeur de thèse: T.E.daubert.the pensylvania sate university.[1977]
- [24] M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.eng.Chem.process.Des.Dev., vol 19, p289. [1980].
- [25] M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.eng.Chem.process.Des.Dev., vol 25 , p 1009-1015.[1986].
- [26] F.Bouamra. Thèse de Magister : Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes. Directeur de thèse : C.E Chitour. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Ecole nationale Polytechnique. Alger.[1991].

## Résumé

**العنوان:** إنشاء علاقة تجريبية جديدة بمبدأ مساهمة المجموعات مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ التجاذب من أجل تقدير لزوجة الأجسام النقية و كذا تطبيقها على الخلائط و الأجزاء البترولية

### الملخص

إن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إنشاء علاقة تجريبية تسمح بتقدير الخاصية الفيزيائية "اللزوجة" و هذا باستعمال مبدأ مساهمة المجموعات.

لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم ترشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة.

في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلة عملنا على تطبيقها على الخلائط الهيدروكربونية ذات تركيبات معلومة و أيضا على بعض الأجزاء البترولية.

الكلمات الأساسية. التجاذب, علاقة تجريبية, لزوجة الأجسام الخلائط الهيدروكربونية,

**Titre :** Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes sans et avec interaction pour l'estimation de la viscosité des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

### Résumé

Le but principal de cette étude est l'établissement d'une nouvelle corrélation pour prédire la viscosité des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières, en utilisant le principe de contribution de groupes.

Dans la première partie, nous avons établi une corrélation permettant le calcul de la viscosité des hydrocarbures purs, de type n-paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques. Cette opération a nécessité le recueil des données des viscosités en fonction de la température à partir des banques de données TRC et DIPPR.

Une fois la corrélation établie, nous avons procédé dans une deuxième partie à son application aux mélanges de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions pétrolières.

**Mots clés :** interaction ; corrélation, viscosité ; hydrocarbure ;

**Title:** Establishment of new correlation of groups contribution with interaction to predict the viscosity of pure hydrocarbons and its application for mixtures and oil fractions.

### Summary:

The main objective of this study is to establish a new correlation to predict the viscosity of pure hydrocarbons and simple mixtures as well as oil fractions.

As a first step, we have established the correlation which allows us to calculate the viscosity of the pure hydrocarbons which belong to: n-paraffines, olefins, naphthenes and aromatiques families.

Finally, we have applied the correlation to calculate the viscosity of mixtures with known compositions and of oil fractions.

**Key words :** interaction; correlation; viscosity; hydrocarbons