

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

**THESE**

Présenté par : Mme FARIZA BOUDJELLALI NEE BOUAMRA  
Ingenieur d'état  
pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique

CONTRIBUTION À LA DETERMINATION  
DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES  
DES FRACTIONS, PETROLIERES LOURDES

Soutenue le 10 Juillet 1991 devant le jury composé de :

Monsieur	R. BELABDES	Professeur	ENP	President
Monsieur	A. AIT KACI	Professeur	USTHB	Rapporteur
Monsieur	M.H. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Examineur
Monsieur	S.E. CHITOUR	Professeur	ENP	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère aux Universités

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

**THESE**

Présenté par : Mme FARIZA BOUDJELLALI NEE BOUAMRA  
Ingenieur d'état  
pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en Génie - Chimique

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION  
DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES  
DES FRACTIONS PETROLIERES LOURDES

Soutenu le 10 Juillet 1991 devant le jury composé de :

Monsieur R. BELABBES	Professeur	ENP	President
Monsieur A. AITKACI	Professeur	USTHB	Rapporteur
Monsieur M.H. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Examineur
Monsieur S.E. CHITOUR	Professeur	ENP	Rapporteur

### REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur le Professeur S.E.CHITOUR .

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

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

Je remercie vivement Monsieur le Professeur A.AIT KACI et Monsieur le Professeur M.H.GUERMOUCHE pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

Que l'équipe du Centre de Calcul et de son Annexe trouve ici mes remerciements sincères, en particulier Madame la directrice du Centre N.TAIBI pour sa gentillesse et sa sympathie.

Je n'oublierai pas de remercier mes parents, mes frères et soeurs ,mon mari ,mes beaux parents, qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.

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

SOMMAIRE

Partie théorique et bibliographique

1.	Introduction	1
2.	Origine du pétrole	2
3.	Accumulation du pétrole	2
4.	Prospection	3
4.1	Prospection géologique	3
4.2	Prospection gophysique	3
4.3	Production	4
5.	Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières	4
6.	Les familles chimiques présentes dans le pétrole	5
6.1	Les hydrocarbures saturés	5
6.1.1	Les alcanes	
6.1.2	Les cycloalcanes	
6.2	Les hydrocarbures insaturés	6
6.3	Les hydrocarbures aromatiques	6
6.4	Les hydrocarbures mixtes	7
6.5	Dénomination des pétroles bruts	7
7.	Analyse des pétroles bruts	7
7.1	Analyses préliminaires	7
7.2	La distillation fractionnée	8
7.2.1	Courbe de distillation TBP	
7.2.2	Courbe de distillation ASTM	
7.2.3	Distillation simulée	
7.3	Propriétés physiques correspondant à des essais normalisés	10
7.3.1	Le point de trouble	
7.3.2	L'indice d'octane	
7.3.3	La teneur en soufre	
7.3.4	Le plomb tétraéthyle	
7.3.5	Les gommes	
7.3.6	L'indice d'acide	
7.3.7	L'indice de cétane	

8.	Méthodes de détermination des propriétés physiques moyennes des fractions pétrolières	16
8.1	Hydrocarbures purs	16
8.2	Mélange d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières	16
9.	Définition des différentes propriétés physico-chimiques	17
9.1	Température d'ébullition	17
9.1.1	Température d'ébullition des corps purs	
9.2	La densité	18
9.3	L'indice de réfraction	19
9.3.1	L'indice de corrélation	
9.3.2	La réfraction molaire	
9.4	La viscosité	22
9.4.1	La viscosité des corps purs	
9.4.2	La viscosité d'un mélange de corps purs	
9.5	Le point de congélation	26
9.6	La tension superficielle	27
9.6.1	La tension superficielle des corps purs	
9.6.2	La tension superficielle d'un mélange de corps purs	
9.7	Le point d'aniline	29
9.8	Les propriétés critiques	32
9.8.1	Les propriétés critiques des corps purs	
9.8.2	Les propriétés critiques d'un mélange de corps purs	
9.8.3	Les propriétés critiques des fractions pétrolières	
9.9	La tension de vapeur	35
9.9.1	La tension de vapeur des corps purs	
9.9.2	La tension de vapeur d'un mélange de corps purs	
9.9.3	La tension de vapeur d'une fraction pétrolière	

9.10	Les propriétés thermiques	39
9.10.1	La chaleur spécifique d'un corps pur	
9.10.2	La chaleur spécifique d'un mélange de corps purs	
9.10.3	La chaleur spécifique d'une fraction pétrolière	
9.10.4	La chaleur latente de vaporisation	
9.10.5	La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur	
9.10.6	La chaleur latente de vaporisation d'un mélange de corps purs	
9.11	Le volume molaire	48
9.11.1	Le volume molaire des corps purs	
9.11.2	Le volume molaire d'un mélange	
9.12	La masse moléculaire	49
10.	Propriétés physiques spécifiques du pétrole et des fractions pétrolières basées sur des corrélations	51
10.1	Le facteur de caractérisation Kuop	51
10.2	La viscosity gravity fonction VGF	53
10.3	La viscosity gravity constant VGC	53
10.4	La réfractivité intercept	53
11.	Méthodes de détermination de la composition des fractions pétrolières	55
11.1	Par analyse	55
11.1.1	La chromatographie en phase gazeuse	
11.1.2	La chromatographie en phase liquide	
11.1.3	Le couplage chromatographie en phase gazeuse avec la spectométrie de masse	
11.2	Par corrélations	56
11.2.1	Méthode ndPA	
11.2.2	Méthode ndM	
11.2.3	Méthode de RIAZI-DAUBERT	

Partie Calcul

DETERMINATION DES EQUATIONS PAR UNE METHODE NUMERIQUE POUR DES HYDROCARBURES DONT LA TEMPERATURE D'EBULLITION EST SUPERIEURE A 200°C	63
1. INTRODUCTION	63
2. APPLICATION DES EQUATIONS DE TYPE $Y_i=f(X_i)$	64
2.1 Application des équations aux corps purs	64
2.2 Application des équations aux mélanges de corps purs de même famille	74
2.2.1 Mélange de deux corps purs naphténiques	
2.2.2 Mélange de trois corps purs paraffiniques	
2.2.3 Mélange de trois corps purs aromatiques	
2.3 Application aux mélanges de corps purs issus de familles différentes	77
2.3.1 Application à un mélange de trois corps purs ayant chacun vingt atomes de carbone	
2.3.2 Application à un mélange de trois corps purs ayant chacun vingt deux atomes de carbone	
2.4 Application aux fractions pétrolières	79
2.4.1 Application des équations à une charge de normales paraffines obtenue par chloration à l'urée	
2.4.2 Application à distillat lourd	
2.4.3 Application à deux fractions pétrolières issues de la distillation TBP d'un pétrole	
3. APPLICATION DES EQUATIONS DE TYPE $Y_i=A+B T_{eb}+C d$	84
3.1 Application des équations aux corps purs	84
3.2 Application à un mélange de corps purs de même famille	90
3.2.1 Application à un mélange de corps purs paraffiniques	
3.2.2 Application à un mélange de corps purs naphténiques	
3.2.3 Application à un mélange de corps purs aromatiques	

3.3	Application aux mélanges de corps purs de familles différentes	88
3.3.1	Exemple N°1 de la fraction pétrolière simulée	
3.3.2	Exemple N°2 de la fraction pétrolière simulée	
3.4	Application aux fractions pétrolières	90
3.4.1	Application des équations à une charge de normales paraffines extraites à l'urée	
3.4.2	Application des équations à deux fractions pétrolières	
4.	<b>APPLICATION DES EQUATIONS DE TYPE <math>Y_i=f(\ln X_i)</math></b>	<b>93</b>
4.1	Application des équations aux corps purs	93
4.2	Application aux mélanges de corps pur de même famille	96
4.2.1	Application à un mélange de corps purs paraffiniques	
4.2.2	Application à un mélange de corps purs naphténiques	
4.2.3	Application à un mélange de corps purs aromatiques	
4.3	Application aux mélanges de corps purs de familles différentes	99
4.4	Application aux fractions pétrolières	100
4.4.1	Application à une charge de normales paraffines obtenue par chlatriation à l'urée	
4.4.2	Application aux fractions pétrolières issues de la distillation d'un pétrole brut	
5.	<b>COMPARAISON DES PROPRIETES PAR LES TROIS METHODES</b>	<b>103</b>
5.1	Cas des mélanges de corps purs de même famille	103
5.2	Cas de la fraction pétrolière	103



6.	UTILISATION DE LA NOMOGRAPHIE POUR LA DETERMINATION GRAPHIQUE DES PROPRIETES DES CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES	112
6.1	Introduction	112
6.2	Application des nomogrammes aux corps purs	112
6.3	Application des nomogrammes aux mélanges de corps purs	115
6.3.1	Application aux mélanges de corps purs même familles	
6.3.2	Application aux mélanges de corps purs de familles différentes	
6.3.3	Application aux fractions pétrolières	
7.	CONTRIBUTION A L'APPROCHE DE LA CONNAISSANCE DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES	146
7.1	Introduction	146
7.2	Méthode de calcul	146
7.3	Méthode graphique	146
7.3.1	Application de la méthode ndPA	
7.3.2	Application des corrélations de RIAZI-DAUBERT	
7.3.3	Application de la corrélation de S.E.CHITOUR et O.DERMOUNE	

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

PARTIE THEORIQUE

- Tableau N°1 Production et réserve mondiale du  
Pétrole en l'année 1980
- Tableau N°2 Essais normalisés effectués sur  
le pétrole et fractions pétrolières

PARTIE CALCUL

- Tableau N°2.1 Résultats d'écarts des corps purs  
pour les quatre familles
- Tableau N°2.2 Application à un mélange de  
naphtènes
- Tableau N°2.3 Application à un mélange de  
paraffines
- Tableau N°2.4 Application à un mélange  
d'aromatiques
- Tableau N°2.5 Application à un mélange de  
corps purs des trois familles
- Tableau N°2.6 Application à un mélange de  
corps purs des trois familles
- Tableau N°2.7 Application à une charge de normales  
paraffines
- Tableau N°2.8 Résultats d'écarts à un gaz-oil lourd
- Tableau N°2.9 Résultats d'application à un distillat  
lourd
- Tableau N°2.10 Résultats d'application à la fraction  
pétrolière N°3
- Tableau N°2.11 Résultats d'application à la fraction  
pétrolière N°6
- Tableau N°3.1 Résultats d'écarts pour les corps purs  
des quatre familles
- Tableau N°3.2 Résultats d'écarts pour un mélange  
de corps purs paraffiniques
- Tableau N°3.3 Résultats d'écarts pour un mélange de  
corps purs naphténiques
- Tableau N°3.4 Résultats d'écarts pour un mélange de  
corps purs aromatiques
- Tableau N°3.5 Résultats d'écarts pour un mélange de  
corps purs de familles différentes
- Tableau N°3.6 Résultats d'écarts pour un mélange de  
corps purs de familles différentes
- Tableau N°3.7 Résultats d'écarts pour une charge  
de normales paraffines
- Tableau N°3.8 Résultats d'écarts pour deux  
fractions pétrolières

- Tableau N°4.1 Valeurs des constantes de l'équation de type  $\text{Exp}(Y_i) = f(\text{Ln } X_i)$
- Tableau N°4.2 Résultats d'écart pour un corps pur paraffinique
- Tableau N°4.3 Résultats d'écart pour un corps pur naphténique
- Tableau N°4.4 Résultats d'écart pour un corps pur aromatique
- Tableau N°4.5 Résultats d'écart pour un mélange de corps purs paraffiniques
- Tableau N°4.6 Résultats d'écart pour un mélange de corps purs naphténiques
- Tableau N°4.7 Résultats d'écart pour un mélange de corps purs aromatiques
- Tableau N°4.8 Résultats d'écart pour un mélange de corps purs de familles différentes
- Tableau N°4.9 Résultats d'écart pour une charge de normales paraffines
- Tableau N°4.10 Résultats d'écart pour deux fractions pétrolières
- Tableau N°5.1 Résultats de comparaison pour les paraffines
- Tableau N°5.2 Résultats de comparaison pour les naphtènes
- Tableau N°5.3 Résultats de comparaison pour les aromatiques
- Tableau N°5.4 Résultats de comparaison par les trois méthodes pour la fraction pétrolière N°3
- Tableau N°6.1 Résultats d'écart calculés pour un corps pur paraffinique
- Tableau N°6.2 Résultats d'écart calculés pour un corps pur naphténique
- Tableau N°6.3 Résultats d'écart calculés pour un corps pur aromatique
- Tableau N°6.4 Résultats d'écart calculés pour un corps pur oléfinique
- Tableau N°6.5 Résultats d'écart calculés pour un mélange de corps purs paraffiniques
- Tableau N°6.6 Résultats d'écart calculés pour un mélange de corps purs oléfiniques

- Tableau N°6.7 Résultats d'écarts calculés pour un mélange de corps purs naphténiques
- Tableau N°6.8 Résultats d'écarts calculés pour un mélange de corps purs aromatiques
- Tableau N°6.9 Résultats d'écarts pour une fraction simulée
- Tableau N°6.10 Résultats d'écarts pour la fraction pétrolière N°3
- Tableau N°7.1 Valeurs attribuées aux différentes fonctions et constantes pour la méthode ndPA

## INDEX (Suite)

- Figure N°1 : Courbe de distillation TBP pour quatre (04) constituants
- Figure N°2 : Courbe de distillation TBP pour un pétrole brut
- Figure N°3 : Variation de la densité en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°4 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°5 : Variation de l'indice de corrélation en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°6 : Variation de la réfraction molaire en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°7 : Variation de la viscosité absolue en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°8 : Variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°9 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°10 : Variation du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°11 : Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°12 : Variation de la pression critique en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°13 : Variation du volume critique en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°14 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°15 : Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°16 : Variation du volume molaire en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°17 : Variation de la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°18 : Variation du Facteur de caractérisation Kuop en fonction de la température d'ébullition
- Figure N°19 : Représentation graphique de la méthode ndPA
- Figure N°20 : Représentation graphique de la corrélation de RIAZI-DAUBERT pour les fractions lourdes
- Figure N°21 : Représentation graphique de la corrélation de RIAZI-DAUBERT pour les fractions légères
- Figure N°22 : Représentation graphique de la corrélation DERMOUNE-CHITOUR

## NOTATIONS ET ABREVIATIONS

MM :Masse moléculaire en g/mol  
Teb :Température d'ébullition en degrés Kelvin  
Cg :Température de congélation en degrés Kelvin  
Tc :Température critique en degrés Kelvin  
Vc :Volume critique en cm<sup>3</sup>/mol  
d :densité à 20°C  
n :Indice de réfraction à 20°C  
VA :Viscosité absolue en cpoise  
VM :Volume molaire en cm<sup>3</sup>/mol  
TS :Tension superficielle en dyne/cm  
Hv :Enthalpie de vaporisation en cal/mol  
Hc :Chaleur de combustion en cal/mol  
Cp :Capacité calorifique en cal/mol K  
Kuop:Facteur de caractérisation  
I :Indice de corrélation  
PA :Point d'aniline en °C  
RM :Réfraction molaire en ml/mol  
Pc :Pression critique en atm  
ASTM:American society for testing material  
API :American petroleum institute  
TBP :True Boiling Point  
Atm :Atmosphères  
°C, °F, °R, K :Degrés Celcius, Fahrenheit, Rankine, Kelvin  
CPG :Chromatographie en phase gazeuse  
Cpoise:Centipoise  
g :Grammes  
ml :Millilitres  
ndM :Indice de réfraction, densité, masse moléculaire  
ndPA:Indice de réfraction, densité, point d'aniline  
Ri :Réfractivité intercept  
SpGr:Specific Gravity  
VGC :Viscosity Gravity Constant  
VGF :Viscosity Gravity Fonction  
Val exp:Valeurs expérimentales  
Val calc:Valeurs calculées par les équations  
Val calc par Eq1:Valeurs calculées par les  
équations de type 1  
Val calc par Eq2:Valeurs calculées par les  
équations de type 2  
Val calc par Eq3:Valeurs calculées par les  
équations de type 3  
Val NOMO :Valeurs obtenues par nomographie  
Prop:Propriétés  
Val :Valeurs

**PARTIE THEORIQUE**

## 2. ORIGINE DU PETROLE

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées; celle de l'origine minérale et celle de l'origine organique.

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microfaune et de la microflore que se serait formé le pétrole. La matière organique se serait ainsi accumulée au fond de la mer, mélangée à des sédiments fins et formant avec eux le "Sapropel" qui est un limon pétrifié. La pression développée au fur et à mesure, par l'accumulation des sédiments au cours des temps géologiques, la température, l'action des bactéries en milieu réducteur, c'est à dire en absence d'oxygène auraient, petit à petit, facilité la transformation de ce "sapropel" en pétrole.

La présence de bactéries dans certains gisements de pétrole, la présence d'azote, de soufre et parfois de phosphore dans les pétroles naturels, la présence presque générale d'eau salée en bordure des gisements de pétrole sont d'autant d'arguments pour la théorie organique de l'origine du pétrole «1», «2».

## 3. ACCUMULATION DU PETROLE

Les hydrocarbures sont susceptibles de se former dans les roches mères, cependant d'autres phénomènes vont intervenir, ce sont essentiellement les processus de migration et de piègeage. Lorsque du pétrole est formé dans une roche mère, deux cas peuvent se présenter:

\* Le pétrole produit n'est pas expulsé, la roche s'enrichit en pétrole et devient un schiste bitumeux.

\* Le pétrole est expulsé, c'est le processus de migration primaire mal connu. Une fois expulsé, il circule dans le milieu poreux obéissant aux lois de la mécanique des fluides, c'est la migration secondaire.

\* Si le pétrole au cours de sa circulation rencontre une barrière de perméabilité, il peut être piégé. Un gisement se forme donc au cours de cette migration, accumulation et conservation des hydrocarbures dans ces pièges «1», «3».



## 4. PROSPECTION

### 4.1 Prospection géologique

On admet que toutes les roches qui contribuent à la constitution d'un champ pétrolifère sont sédimentaires, mais il n'existe pas de méthode directe de recherche des gisements d'hydrocarbures dans un terrain sédimentaire ou autre.

Pour effectuer cette étude de détail, les géologues parcourent la surface du sol en relevant systématiquement, à l'aplomb de la structure supposée, l'âge des terrains affleurant, leur pendage, c'est à dire l'inclinaison des strates et la direction de ces pendages. A partir d'un tel travail on peut établir des coupes de terrain et reconstituer ainsi la forme de l'ensemble des couches géologiques «4».

### 4.2 Prospection géophysique

Il arrive souvent qu'une étude géologique des surfaces ne soit pas possible, la forme des terrains récents profonds étant masquée par des terrains récents, il faut donc la compléter par des méthodes de prospection géophysiques.

Certaines d'entre elles, comme par exemple la méthode gravimétrique et la méthode magnétique ne donnent que des résultats qualitatifs. Les deux méthodes gravimétriques et magnétiques, peuvent être utilisées à partir d'avions.

La méthode sismique par contre, donne des résultats quantitatifs et c'est la méthode la plus largement utilisée pour l'exploitation des gisements de pétrole.

Il existe deux méthodes de prospection sismique, la prospection sismique réflexion et la prospection sismique réfraction.

Dans la sismique réflexion, une charge de quelques kilogrammes d'explosifs est mise à feu dans un puit creusé à faible profondeur, les ondes sonores créées par l'explosion se propagent à travers les terrains sédimentaires en donnant des ondes réfléchies qui permettent de calculer, connaissant les différentes vitesses de propagation dans les différents terrains, les profondeurs et obtenir une coupe des terrains profonds. C'est une méthode qui est utilisée là où la forme des terrains est compliquée.

La sismique réfraction utilise la différence de vitesse des ondes à travers les éléments qui constituent le sous sol. C'est une méthode particulièrement adaptée aux structures qui ont une taille importante et des mouvements de faible amplitude, ce qui est généralement le cas du Sahara «4», «5».

### 4.3 Production

Le tableau N°1 donne les réserves et la production du pétrole brut dans le monde, le gaz naturel étant exclu, pendant l'année 1980«1».

	RESERVES (billion barils)	PRODUCTION (million barils/jour)
USA	26	8.6
CANADA	6	1.3
AMERIQUE LATINE	71	5.6
Mexique	44	1.9
Venezuela	20	2.2
EUROPE DE L'OUEST	17	2.4
AFRIQUE	58	6.0
Lybie	26	1.8
Algerie	12	1.0
Nigeria	11	2.1
MOYEN ORIENT	307	18.4
Arabie Saoudite	113	9.6
Koweït	68	1.4
Iran	40	1.5
Abou Dhabi	35	1.3
Irak	34	2.6
ASIE et AUSTRALIE	20	2.6
Indonesie	11	1.5
PAYS COMMUNISTES	86	14.3
URSS	65	11.8
Chine	19	2.1
TOTAL (MONDE)	591	59.2

Tableau N°1 : Réserves et production du pétrole dans le monde

### 5. COMPOSITION DES PETROLES BRUTS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composées de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents, appelées hydrocarbures. En outre le pétrole brut contient également du soufre, essentiellement sous forme de composés tels que l'Hydrogène sulfuré, les mercaptans R-SH, disulfures, et polysulfures (R-S-R-S)<sub>n</sub>, de l'oxygène et de l'azote.

Les fractions lourdes du pétrole brut renferment à l'état de traces des composés organométalliques à base de Fer, Nickel, et de Vanadium. Malgré une décantation prolongée, le pétrole brut contient toujours un peu de sédiments et d'eau salée provenant du gisement «6».

## 6. LES FAMILLES CHIMIQUES PRESENTES DANS LE PETROLE

### 6.1. LES HYDROCARBURES SATURES

#### 6.1.1 Les alcanes

Les alcanes sont des corps gazeux, liquides ou solides. La teneur totale en alcanes des pétroles est généralement comprise entre 25% et 30% volumique. Si l'on tient compte des hydrocarbures dissous, cette teneur atteint 40% à 50%. Les pétroles paraffineux échappent à cette règle. Parmi les alcanes, on trouve les isomères normaux ou ramifiés, leurs quantités relatives étant fonction du type de pétrole.

Les gaz associés au pétrole sont extraits en même temps que le pétrole. Lorsque le pétrole surgit à la surface, le gaz s'en échappe par baisse de pression. Les gaz associés sont du type humide et fournissent une essence légère dite essence de gaz ou gazoline «6».

Le plus simple des alcanes est le méthane dans lequel les quatre valences du carbone sont satisfaites par quatre (04) atomes d'hydrogène. Les alcanes ou hydrocarbures paraffiniques ont une formule générale satisfaisant à  $C_nH_{2n+2}$ . Le point d'ébullition des hydrocarbures paraffiniques normaux augmente avec la longueur de la chaîne. L'augmentation du point d'ébullition est dû à l'augmentation des interactions entre molécules lorsque le poids moléculaire augmente. L'introduction de branchements dans la chaîne diminue le point d'ébullition «7».

Les alcanes sont inertes vis à vis de nombreux réactifs chimiques. Les réactions les plus intéressantes en raffinage sont l'oxydation et les transformations thermiques (craquage qui se produit selon le mécanisme radicalaire en chaîne), l'halogénéation (nous citerons la nitration qui consiste une substitution du groupement nitré sur un carbone), l'isomérisation «8».

### 6.1.2 Les cycloalcanes

Les chaînes d'hydrocarbures saturés peuvent se fermer sur elles mêmes et former des cycles. Il s'agit des cyclanes ou cycloalcanes encore appelés hydrocarbures naphténiques ou simplement naphtènes, ils ont une formule globale  $C_nH_{2n}$ .

Les cycloalcanes bouillent, 10 à 20 degrés plus haut que les alcanes linéaires du même nombre atomes de carbone«7».

A partir du cycle ayant cinq atomes de carbones, les cycloalcanes sont plus ou moins dépourvus de tensions, leur liaison C-C sont peu réactives. Les propriétés de ces composés sont semblables à celles des alcanes. Les principales réactions auxquelles participent les cycloalcanes sont la nitration, l'oxydation, transformations catalytiques«8».

### 6.2 LES HYDROCARBURES INSATURES

Ils ont une formule générale  $C_nH_{2n}$  lorsqu'ils sont en chaîne ouverte et  $C_nH_{2n-2}$  lorsqu'ils sont cycliques. Les alcènes sont également appelés hydrocarbures oléfiniques. Les hydrocarbures insaturés ayant plus d'une double liaison sont désignés par le terme polyènes, on distingue les diènes, les triènes, etc.

De même qu'on passe des alcanes aux alcènes par création d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée, on passe des cyclanes aux cyclènes«7».

Les composés non saturés (alcènes ou oléfines) sont absents dans le pétrole et le gaz naturel. Il ya deux groupes de procédés fournissant les composés non saturés, le premier groupe est constitué par le craquage thermique et catalytique, le réformage et la cokéfaction des résidus pétroliers, le second groupe comprend la pyrolyse, la polymérisation des alcènes, deshydrogénation des alcanes et synthèse d'alcènes supérieures en présence de catalyseurs rganométriques.«8».

### 6.3 LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Nous appelons hydrocarbure aromatique, tout composé contenant au moins un noyau benzénique dans sa molécule. Ce groupe d'hydrocarbures est différent des deux premiers, le rapport C/H est plus élevé que pour les précédents. Les hydrocarbures aromatiques existent dans les pétroles bruts, mais sont moins abondants que les alcanes et les cyclanes. La séparation des hydrocarbures aromatiques des mélanges avec les alcanes et cyclanes est souvent difficile car les points d'ébullitions sont très voisins«7». Leurs réactions les plus caractéristiques sont celles de substitution électrophile«8».

## 6.4 LES HYDROCARBURES MIXTES

Des cycles saturés ,ou des noyaux benzéniques peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement.

Ces types de molécules sont très abondantes dans les pétroles bruts et l'on peut même dire que ce sont elles qui constituent pratiquement les fractions lourdes tels que les gas-oils ,les fuels et coupes lubrifiantes.

Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes dans la structure.

## 6.5 DENOMINATION DES PETROLES BRUTS

On dit que les pétroles bruts sont à base paraffinique ou à base naphténique, suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères.

On ne parle pas de pétrole à base aromatique parce que dans les pétroles bruts rencontrés jusqu'ici, les hydrocarbures aromatiques n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères.

En fait ,tous les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures des trois séries.

## 7. ANALYSE DES PETROLES BRUTS

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

### 7.1 Analyses préliminaires

Les coupes pétrolières sont des mélanges complexes d'un très grand nombre d'hydrocarbures , nous ne pouvons donc pas leur appliquer les méthodes d'identification utilisées pour les substances chimiques définies. Comme nous le savons, une coupe pétrolière n'aura pas un point d'ébullition comme un corps pur, mais un intervalle de distillation, borné par une température initiale et finale.

Il est donc nécessaire de comparer les produits pétroliers dans des conditions strictement définies. Les normes qui peuvent paraître trop détaillées sont le fruit d'un long travail.

les essais préliminaires que nous réalisons sur le pétrole sont la détermination de la densité et la courbe de distillation ASTM, qui permet la détermination de la température moyenne pondérée d'ébullition «6».

## 7.2 La distillation fractionnée

Les pétroles des différents gisements peuvent présenter des différences considérables du point de vue composition.

Tous les dérivés liquides ou solides du pétrole sont des mélanges très complexes contenant souvent plusieurs dizaines d'hydrocarbures associés à de petites quantités de combinaisons sulfurées, oxygénées ou azotées. L'analyse complète serait longue et difficile.

La distillation fractionnée permet de séparer des coupes d'hydrocarbures de propriétés suffisamment voisines. La distillation fractionnée est un procédé de séparation qui utilise la différence des points d'ébullition entre des produits qui se trouvent mélangés, et même dissous les uns dans les autres dans la matière première.

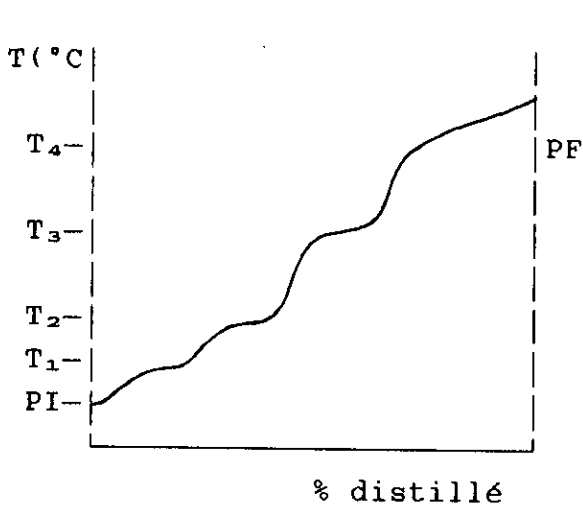
A tout moment, les vapeurs qui s'échappent sont des mélanges de produits, les premières fractions ont une concentration plus importantes en produits volatils que le mélange de départ, les dernières fractions auront une concentration en produits lourds plus grande que la matière première «6».

### 7.2.1 Courbe de distillation TBP

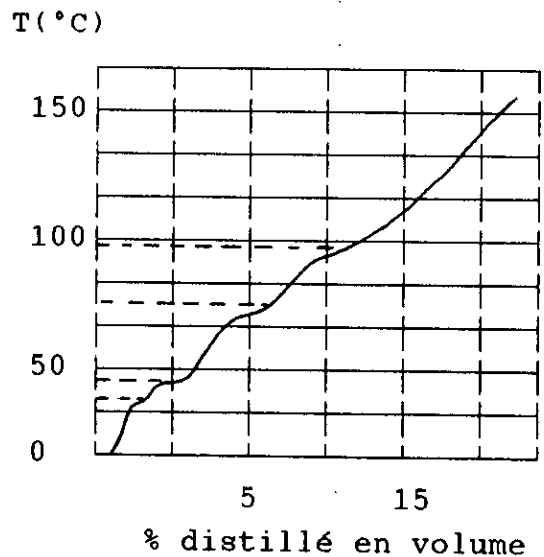
Si la distillation est faite dans un appareillage représentant un nombre important d'étages, c'est à dire un appareillage à très bonne sélectivité équivalent à la succession d'un très grand nombre de distillations simples élémentaires, on obtient en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite "TBP". Cela signifie que les corps purs passent successivement en phase vapeur en tête de colonne à distiller, à leur température d'ébullition, à la pression de marche de la colonne.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange (figure 1).

Si le mélange est très complexe (pétrole brut), la succession de paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux avec des points d'ébullitions voisins, et la courbe est en fait une courbe continue (figure 2).



Courbe TBP d'un mélange de (04) constituants



Courbe de distillation TBP d'un pétrole brut.

Figure N°1

Figure N°2

### 7.2.2 Courbe de distillation ASTM

La distillation dite ASTM (American Standard for testing material) nous permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. En effet la courbe ASTM fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition du pétrole brut.

L'appareillage présente un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 centimètres cubes, de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilé puis recueillies dans une éprouvette graduée.

L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube. C'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20, ... 90 et 95 % du produit sont distillés. Le maximum de température est le point final de distillation «6».

On estime que les points 10%,50%,90% sont assez représentatifs de la teneur du pétrole brut en composés légers,moyens et lourds.

La distillation ASTM est beaucoup moins selective que la distillation TBP.Les distillations ASTM sont utilisées pour fournir les spécifications de distillation des produits pétroliers.De plus leur principal avantage est le temps court qu'elle nécessite.

### 7.2.3 Distillation simulée «10»,«11»,«12»

La distillation simulée d'un pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne capillaire courte, a conduit à une distribution de points d'ébullition qui sont en excellente comparaison avec les points d'ébullition obtenus par la distillation fractionnée.

La distillation TBP simulée par chromatographie en phase gazeuse a été réalisée sur trois (03) types de pétroles ,un condensat,un pétrole brut léger,et un brut lourd.

Dans les trois exemples,l'ensemble des corrélations obtenues à partir des séries de données recueillies par les deux méthodes c'est à dire par distillation simulée et par distillation TBP classique étaient excellentes.

La distillation simulée d'un pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse s'avère interressante dans la mesure ou grâce à cette méthode,nous pouvons établir une courbe de ditillation % poids en fonction de la température pour tous les produits pétroliers,pétroles bruts,ou distillats.Cette méthode remplace avantageusement les méthodes de distillation classique.De plus nous réduisons considérablement le facteur temps.

### 7.3 Propriétés physiques correspondant à des essais normalisés«13»

Dans une première étape ,le pétrole brut est fractionné en coupes de volatilités différentes par distillation fractionnée.Chacune de ces fractions sera ensuite destinée à un mode d'utilisation bien déterminé.La fraction la plus légère est l'essence,qui correspond à la coupe qui contient globalement des hydrocarbures ayant entre 5 et 12 atomes de carbone. La fraction qui suit est une coupe lourde ,elle comporte entre 12 et 15 atomes de carbone ,cette coupe est connue sous le nom de pétrole lampant.Plus lourde ,la coupe qui comporte entre 15 et 21 atomes de carbone constitue le gas-oil qui sert de carburant pour moteurs diesels(engins à faibles vitesse) «6».



Nous devons nous assurer que le dérivé en question a des caractéristiques qui conviennent bien à tous les emplois qu'il pourrait recevoir. On le soumet donc à une série d'essais normalisés qui permettent de voir si le dérivé concerné satisfait aux spécifications fixées pour lui.

Les méthodes d'essais normalisés sont les méthodes adoptées à l'échelle internationale. Il existe différentes normes selon les pays, les plus utilisées sont:

En France : AFNOR  
 Aux USA : ASTM  
 En Angleterre: IB  
 En Allemagne : DIN.

Actuellement, la majorité des méthodes sont devenues internationales et ne diffèrent souvent que par le choix de l'appareil d'analyse.

Les différentes coupes doivent être analysées selon les normes citées ci-dessous pour pouvoir répondre aux spécifications requises en vue de leur commercialisation.

Le tableau N°2 indique les différentes normes appliquées aux fractions pétrolières, nous citerons principalement les normes AFNOR.

### 7.3.1 Point de trouble et d'écoulement

Il peut être déterminé par la norme NF T.60.105

Lorsqu'on refroidit lentement une huile, elle peut soit se figer en une masse pâteuse, soit devenir seulement de plus en plus visqueuse, suivant la nature.

La détermination du point de trouble et le point d'écoulement correspond à la température pour laquelle le tube étant placé horizontalement, la surface de l'huile reste immobile.

Le but de l'essai est de caractériser la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits. Le point de trouble et le point d'écoulement permettent d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en oeuvre des produits, en particulier, pour leur pompage en hiver.

### 7.3.2 Indice d'octane

C'est une caractéristique essentielle des essences. Elle détermine les qualités de combustion du carburant.

	Normes	P.Brut	Essence	W.Spirit	Kérozène
produits pétroliers					
Distillation des produits pétroliers	M07002	+	+	+	+
Gommes actuelles	M07004	+		+	
Pression vap REID	M0707	+	+	+	+
Teneur en sédiments	M07010	+			
Point éclair	M07011			+	+
Corrsion lame de Cu	M07015		+	+	+
Point d'aniline	M07021			+	+
Point de fumée	M07028				+
% Soufre (à quartz)	T60108	+			
% soufre (à lampe)	M07031		+	+	+
Viscosité cinématiq	T60100				+
Masse volumique	T60102	+	+	+	+
Point trouble	T60105	+			
Teneur en eau	T60113	+	+		
Résidu conradson	T60116	+			
Point éclair et feu	T60118				
Point ramollissement	T66008				
H2S et mercaptan	M07029		+	+	+
Indice réfraction	D 1218		+	+	+
Distillation TBP	D 2892	+	+	+	+
Indice de cétane	D 976				

Tableau N°2: Différentes normes appliquées au pétrole brut et aux fractions pétrolières.

	Normes	G.Oil	P.Oil	H.lubrifi	Graisses
produits pétroliers					
Distillation des produits pétroliers	M07002	+	+		
Gommes actuelles	M07004				
Pression vap REID	M0707				
Teneur en sédiments	M07010	+	+		
Point éclair	M07011				
Corosion lame de Cu	M07015	+	+		
Point d'aniline	M07021	+	+		+
Point de fumée	M07028				
% Soufre (à quartz)	T60108	+	+	+	
% soufre (à lampe)	M07031				
Viscosité cinématique	T60100	+	+		
Masse volumique	T60102	+	+	+	+
Point trouble	T60105	+	+	+	
Teneur en eau	T60113	+	+	+	
Résidu conradson	T60116	+	+	+	
Point éclair et feu	T60118	+	+	+	
Point ramollissement	T66008				+
H <sub>2</sub> S et mercaptan	M07029				
Indice réfraction	D 1218	+			
Distillation TBP	D 2892	+	+	+	
Indice de cétane	D 976	+			

Tableau N°2 :(Suite)

### 7.3.5 Les gommes

Sont des molécules condensées par oxydation et polymérisation des oléfines instables. Si leurs teneurs dépassent les spécifications, elles risquent de former des dépôts très gênants.

#### 7.3.5.1 Les gommes potentielles

Les gommes potentielles peuvent être obtenues par la Norme M.07.013 «13».

Elles sont surtout déterminées pour les carburants d'aviation. L'appareillage requis sert à évaluer la stabilité à l'oxydation c'est à dire déterminer le comportement d'une essence en présence d'oxygène et de provoquer son vieillissement artificiel.

#### 7.3.5.2 Les gommes actuelles

Peuvent être obtenues par la Norme M.07.004 «13».

Elles sont le résidu obtenu quand le carburant s'est évaporé dans des conditions données de température et en présence d'un fluide évaporateur qui peut être de l'air chaud ou de la vapeur surchauffée.

### 7.3.6 Indice d'acide

L'obtention de l'indice d'acide peut se faire avec la Norme T.60.112 «13».

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser un gramme d'huile. Cet indice permet de suivre l'altération d'une huile par son oxydation et la détermination des acides gras ajoutés intentionnellement ou accidentellement dans une huile.

### 7.3.7 Indice de cétane «6»

L'indice de cétane montre l'aptitude d'un combustible à s'enflammer.

Un gas-oil a un indice de cétane égal à x, si dans le moteur standard, il a un délai d'allumage équivalent à celui d'un mélange de x parties en volume de cétane et (100-x) parties d'alphaméthylnaphtène.

La précision de la mesure du délai d'allumage est comparé à un mélange de deux carburants étalons. Le normal cétane qui est un hydrocarbure en 16 atomes de carbone en chaîne droite, donnant une excellente combustion dans le moteur, est affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100.

L'alphaméthylnaphtalène, hydrocarbure aromatique bicyclique, ayant un délai d'allumage très élevé, est affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0.

On a recherché une relation simple entre l'indice de cétane, et la nature chimique du gas-oil, pour cela il suffit de caractériser le combustible par deux propriétés facilement mesurables, sa densité exprimée en °API et son point d'Aniline. On définit l'indice Diesel par la relation suivante:

$$\text{Indice diesel} = \frac{\text{PA} (^{\circ}\text{C}). \text{degré API}}{100} \quad (1)$$

## 8. METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES MOYENNES DES FRACTIONS PETROLIERES «6»

L'étude d'un pétrole brut ou d'une fraction pétrolière diffère de l'étude d'un corps pur ou d'un mélange défini d'hydrocarbures, dont on connaît la composition qualitative et quantitative. La fraction pétrolière étant un mélange complexe d'hydrocarbures contribuant chacun de par sa nature et sa concentration, à la grandeur physique moyenne.

### 8.1 Hydrocarbures purs

Les principales propriétés physico-chimiques sont connues pour la plupart expérimentalement, ou déduites par calcul, et dans certain cas à partir de corrélations empiriques.

### 8.2 Mélange d'hydrocarbures purs et les fractions pétrolières

Les produits raffinés commercialisés sont en général, des mélanges de fractions pétrolières, elles mêmes complexes tels que les essences, les carburateurs, les fuels-oil et les huiles.

Il est donc nécessaire de connaître les lois d'additivité des propriétés en mélange. Si certaines caractéristiques telles que la densité, le poids moléculaire, le pouvoir calorifique, l'indice d'octane et l'enthalpie se pondèrent selon une formule mathématique très simple, d'autres au contraire telles que la viscosité, le point de congélation, la tension de vapeur Reid, font appel à des corrélations empiriques.

Pour les mélanges d'hydrocarbures purs, il suffit de connaître les lois d'additivité pour pouvoir calculer la propriété car la composition est connue qualitativement et quantitativement. Par contre, pour les fractions pétrolières, il est souvent plus commode d'utiliser la règle qui consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction (Loi des états correspondants).

## 9. DEFINITION DES DIFFERENTES PROPRIETES

### 9.1 Température d'ébullition «6» et «14»

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un liquide, elle se produit au sein même du liquide et à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression bien déterminée.

Pour un corps pur, la température d'ébullition reste constante pendant toute la durée de l'ébullition.

Pour un mélange défini de corps purs, la température d'ébullition n'a pas de signification, nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition, correspondant à la température du point 50% de la distillation.

Pour un pétrole brut, ou une fraction pétrolière il existe divers abaques qui donnent les valeurs de la pente des courbes de distillation TBP et ASTM. Ces incréments sont ajoutés à la température moyenne pondérée  $T_{mav}$ . Nous notons que la température d'ébullition est une propriété additive. Pour un mélange de corps purs, nous pouvons la calculer selon la formule suivante:

$$(T_{eb})_m = \frac{\sum T_{ebi} X_i}{X_i} \quad (2)$$

$X_i$  : Fraction molaire

$T_{ebi}$ : Température d'ébullition du constituant  $i$ .

$T_{ebm}$ : Température d'ébullition du mélange.

#### 9.1.1 Température d'ébullition des corps purs

\*\* La température d'ébullition peut être estimée par une expression mathématique élaborée par SUGDEN «15» faisant intervenir des contributions de groupes.

$$T_{eb} = \frac{637(R_D)^{1.47} + B}{(P)} \quad (3)$$

$R_D$  et  $(P)$  sont des contributions de groupe respectivement de la réfraction molaire et du Parachor.

$B$  est une constante qui est fonction de la famille chimique du composé. La température d'ébullition d'un corps pur peut être estimée à 5% par cette corrélation.

\*\* Certains auteurs«16», proposent une méthode de calcul de la température d'ébullition de corps purs basée sur la connaissance des indices de rétention obtenus par chromatographie en phase gazeuse, après avoir effectué une centaine de mesures sur des hydrocarbures polyaromatiques

$$T_b(K) = 1.0672 I + 282.82 \quad (4)$$

$T_b$  représente la température d'ébullition normale (K)  
I représente l'indice de rétention des hydrocarbures.

\*\* Une équation empirique a été développée par STIEL et THODOS«15» pour le calcul de la température d'ébullition normale des corps purs mais valable uniquement pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_{bN} = 1209 - \frac{1163}{1 + 0.0742 (N^{0.85})} \quad (5)$$

N: le nombre d'atomes de carbone dans le composé  
 $T_{bN}$ : Température d'ébullition (K)

\*\* Pour les normales alcanes, KREGLEWSKI ET ZWOLINSKI «17» proposent une équation qui lie la température d'ébullition au nombre d'atomes de carbone pour un nombre supérieur ou égal à trois (03).

$$\log_{10}(1078 - T_b) = 3.03191 - 0.0499901 n_c^{2/3} \quad (6)$$

ou

$$L_n(1071.28 - T_b) = 6.97596 - 0.116307 n_c^{2/3} \quad (7)$$

$n_c$ : représente le nombre d'atomes de carbone.  
Le maximum de déviation atteint 0.1 % .

## 9.2 La densité

La norme NFT 60-101 est utilisée pour les produits courants.  
La densité est définie comme le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard (généralement on prend l'eau à une température de 4°C).



La densité d'un corps pur, d'un mélange de corps purs, ou d'une fraction pétrolière est l'une des grandeurs facilement accessible expérimentalement.

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

$$d_{4}^{20} = d_{4t} \pm K(t-20) \quad (8)$$

K est un coefficient qui dépend de la densité du produit «14».

La densité est une propriété additive.

Les Américains utilisent également pour mesurer la densité, le degré API défini par l'American petroleum institute, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity notée Spgr:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Spgr}_{60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}}} - 131.5 \quad (9)$$

Cet indice de densité peut être sujet de confusion. Un pétrole brut de densité élevé possède un poids spécifique faible. Des produits lourds ont un poids spécifique élevé et un degré API faible.

Le graphique de la figure 3, montre la variation de la densité des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.

### 9.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un appareil que nous appelons réfractomètre.

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

Le graphique de la figure 4 montre l'évolution de l'indice de réfraction des corps purs en fonction de la température d'ébullition.

### 9.3.1 L'indice de corrélation I

Il est défini par la formule suivante :

$$I = \frac{n^2-1}{n^2+2} \quad (10)$$

La figure 5 montre la variation de l'indice de corrélation des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.

La réfraction spécifique est une propriété qui dépend de l'indice de réfraction, elle est donnée par la relation :

$$R = I/d \quad (11)$$

d est la densité du produit mesuré à la même température que l'indice de réfraction.

### 9.3.2 La réfraction molaire RM

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

$$RM = I \frac{M}{d} \quad (12)$$

Le graphique de la figure 6 montre la variation de la réfraction molaire en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.

Figure N 3 :Variation de la densite  
en fonction de la  
temperature d'ebullition

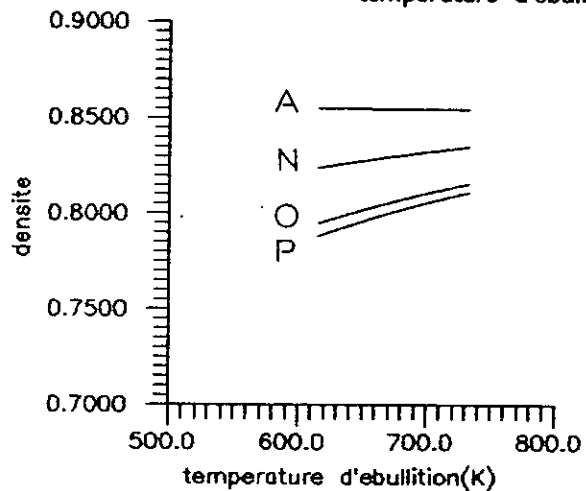


Figure N 4 : Variation de l'indice  
de refraction en fonction  
de la temperature d'ebullition

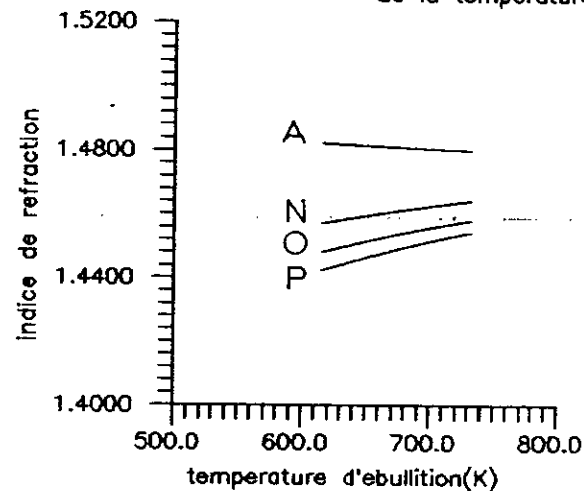


Figure N 5 : Variation de l'indice  
de correlation en fonction  
de la temperature d'ebullition

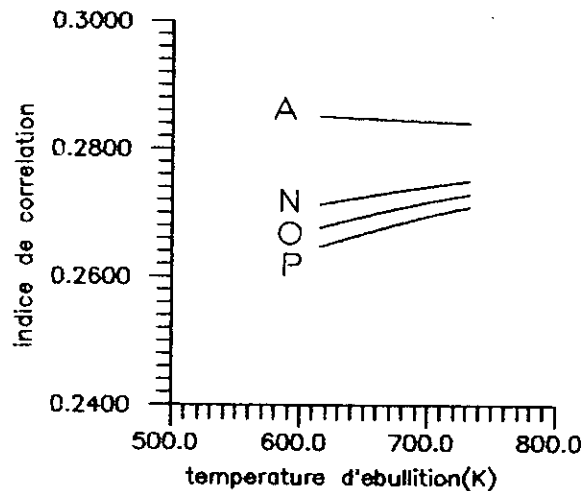
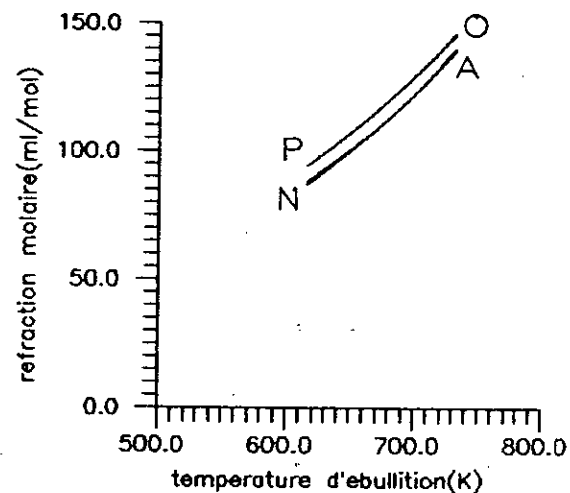


Figure N 6 :Variation de la refraction  
molaire en fonction de la  
temperature d'ebullition



#### 9.4 La viscosité «18» et «19»

La viscosité peut être obtenue par la norme NFT 60-100 «13». Deux couches contigues de fluide en mouvement parallèle exercent l'une sur l'autre, par frottement intérieur, une force tangentielle. La viscosité est la force nécessaire par unité de surface, pour maintenir entre deux plans parallèles séparés par l'unité de distance, un gradient de vitesse égal à un.

$$\eta = \frac{dF}{dS} \frac{dz}{dv} \quad (13)$$

$\eta$  a pour équation aux dimensions  $[\eta] = M / L T$   
 Dans le système CGS, l'unité est le poise (Po)  
 Dans le système SI, l'unité est le poiseuille (Pl)

Nous avons également défini un coefficient de viscosité cinématique noté  $\mu$ .

$$\mu = \eta / \sigma \quad (14)$$

$\sigma$  représentant la masse volumique du fluide  
 L'équation aux dimensions :  $[\mu] = L^2 / T$

La détermination de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps  $t$  d'écoulement du produit entre les deux traits repères d'un tube capillaire calibré. La valeur en centistokes de la viscosité est  $\mu = C t$ , ou  $C$  représente la constante de calibrage du tube.

C'est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations «6».

De nombreuses méthodes pour le calcul de la viscosité des liquides pour les substances pures et pour les mélanges à différentes températures et pressions ont été suggérées.

Le graphique de la figure 7 montre la variation de la viscosité en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.

### 9.4.1 La viscosité des corps purs

\*\* corrélation d'ANDRADE «18»

La seule qui ait donné des résultats satisfaisants compte tenu de l'erreur expérimentale (5%)

$$\eta = A \exp(B/C+T) \quad (15)$$

A ,B et C sont des constantes

L'introduction d'un terme correctif s'est révélé nécessaire pour des substances plus complexes.

\*\* La viscosité d'un corps pur peut être prédite par l'équation suivante«20»:

$$\log(\log(10\mu)) = (I \sigma_1/M - 2.900) \quad (16)$$

$\mu$  :viscosité absolue en centipoise

I :facteur de contribution .

$\sigma_1$ :densité du liquide g/cm<sup>3</sup>

M :Masse moléculaire

\*\* La méthode d'ORRICK et ERBAR «21».

$$\text{Ln} \frac{n_L}{\sigma_1 \cdot M} = A + B/T \quad (17)$$

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

$$A = (6.95 + 0.21 n) + GC \quad (17.1)$$

$$B = 275 + 99 n + GC \quad (17.2)$$

GC :Contribution de groupe

$n_L$  :Viscosité du liquide en cpoise

$\sigma_1$  :densité du liquide en g/cm<sup>3</sup>

M :Masse moléculaire

T :Température (K)

\*\* Velzen «15» propose l'équation suivante :

$$\text{Log } n_L = B3(1/T - 1/T_0) \quad (18)$$

$T, T_0$  températures absolues

Pour des hydrocarbures à chaînes linéaires contenant  $N$  atomes de carbone.

$$\{ B3 = 24.79 + 66.885 N - 1.3173 N^2 - 0.00377 N^3 \} \quad (18.1)$$

$$N \leq 20 \{ T_0 = 28.86 + 37.439 N - 1.3547 N^2 + 0.02076 N^3 \} \quad (18.2)$$

$$\{ B3 = 530.59 + 13.740 N \} \quad (18.3)$$

$$N \geq 20 \{ T_0 = 238.59 + 8.164 N \} \quad (18.4)$$

\*\* Méthode de Thomas «22»

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

$$\log(8.569 \frac{n_1}{\sigma_1^{1/2}}) = \theta(1/T_r - 1) \quad (19)$$

$n_1$  : Viscosité du liquide en cpoise

$\sigma_1$  : Densité en  $\text{g/cm}^3$

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

\*\* Pour évaluer la viscosité d'un liquide à haute température et pour une température réduite comprise entre 0.76 et 0.98 nous avons: «21»

$$n_1 \epsilon = (n_1 \epsilon)^0 + \Omega (n_1 \epsilon)^1 \quad (20)$$

$$(n_1 \epsilon)^0 = 0.015174 - 0.02135 T_r + 0.007 T_r^2 \quad (20.1)$$

$$(n_1 \epsilon)_1 = 0.042552 - 0.07674 T_r + 0.0340 T_r^2 \quad (20.2)$$

$n_1$  : Viscosité en cpoise

$\Omega$  : Coefficient acentrique calculé par l'expression de PITZER.

Les équations donnant le coefficient acentrique sont données en page 46.

### 9.4.2 Viscosité d'un mélange d'hydrocarbures purs

\*\* L'équation suivante proposée par KENDALL et MONROE «18» est valable pour des mélanges de composés purs, l'erreur commise atteint 8 % .

$$\mu_m = \left( \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad (21)$$

$\mu_m$  : Viscosité du mélange en cpoise.

$\mu_i$  : Viscosité du composé i en cpoise.

n : Le nombre de composants dans le mélange.

$x_i$  : Fraction molaire du composant i.

Cette équation n'est pas recommandée pour les fractions pétrolières.

\*\* L'équation d'ARRHENIUS «18»

$$\text{Log } \mu = \sum X_i \text{ Log } \mu_i \quad (22)$$

L'incertitude relative moyenne obtenue pour des mélanges complexes définis est inférieure à 20%.

\*\* Pour un mélange de corps purs, une relation du type:

$$f(\mu_m)_1 = \sum_i x_i f(\mu_i)_1 \quad (23)$$

a été développée ou  $f(\mu_i)_1$  peut être  $\mu_i$ ,  $\text{Ln}(\mu_i)$ ,  $1/\mu_i$  et  $x_i$  peut être fraction molaire, fraction volumique «19»«21».

LOBE propose l'expression suivante «19», «21».

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \mu_i \exp\left( \sum_{j=1}^n (\alpha_j \phi_j) / R T \right) \quad i \text{ différent de } j \quad (24)$$

$\mu_m$  : Viscosité cinématique (Cstockes),  $\mu_m = \eta_m / d$

$\phi_j$  : Fraction volumique du composé j

$\alpha_j$  : Paramètre caractéristique de la viscosité du composé j dans le mélange (cal/g.mole.K)

R : Constante des gaz parfaits = 1.987 cal/g.mol.K.

T : Température (K).

Pour un mélange binaire et en posant

$$\alpha_1^* = \alpha_1 / R T \quad (24.1)$$

$$\alpha_A^* = - 1.7 \text{ Ln}(\mu_B/\mu_A) \quad (24.2)$$

$$\alpha_B^* = + 0.27 \text{ Ln}(\mu_B/\mu_A) + (1.3 \text{ Ln}(\mu_B/\mu_A))^{1/2} \quad (24.3)$$

$$\mu_m = \phi_A \mu_A \exp \alpha_B^* \phi_B + \phi_B \mu_B \exp \alpha_A^* \phi_A \quad (24.4)$$

Cette expression est applicable au mélange de deux (02) corps purs à basses températures. L'erreur peut atteindre 6 % .

#### 9.4.3 Viscosité des fractions pétrolières «6»

La viscosité des fractions pétrolières liquides est en relation étroite avec le poids moléculaire et la structure chimique. WATSON et HOUGEN «6» ont proposé une corrélation en fonction de la température moyenne d'ébullition pondérée, et la densité.

#### 9.5 Point de congélation «6», «23»

Le point de congélation est la température à laquelle la fraction soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45°. Généralement les points de congélation des paraffines sont plus faibles que ceux des naphthènes qui ont des valeurs intermédiaires, et celles des aromatiques sont les plus élevées.

Nous notons que le point de congélation est une propriété additive.

Il n'y a pas de règle générale pour prévoir ces points de congélation (ou d'écoulement) à partir des paramètres classiques, tels que densité, Kuop, point d'aniline car la composition des distillats est très complexe.

Pour les huiles, la valeur du point d'écoulement peut être estimée en fonction du facteur de caractérisation et de la teneur en paraffines.

En mélange, et en général le point d'écoulement est toujours nettement supérieur à celui que l'on pourrait calculer par une moyenne volumétrique.

Le graphique de la figure 8 montre la variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.



## 9.6 Tension superficielle «6», «24»

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 aire unité. Cette grandeur est appelée "tension superficielle" que nous avons noté TS et est exprimée en dyne/cm.

$$TS = (\delta G_s / \delta S)_{T, P} \quad (25)$$

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire. L'essai fait l'objet de la norme D971.50. Pour estimer la tension superficielle des mélanges, nous faisons appel à des corrélations empiriques.

A la température réduite  $0.45 < T_r < 0.65$ , la tension superficielle, pour beaucoup de liquides organiques a une valeur variant de 20 à 40 dyne/cm.

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

La figure 9 montre la variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition.

### 9.6.1 La tension superficielle des corps purs

#### \*\*Corrélation de MACLEOD-SUGDEN «19»

Macleod en 1923 a suggéré une relation entre TS et les masses volumiques du liquide et de la vapeur.

$$(TS)^{1/4} = [P][\sigma_L - \sigma_V] \quad (26)$$

TS : Tension superficielle en dyne/cm.

$\sigma_L, \sigma_V$ : Masses volumiques en g.mol/cm<sup>3</sup> du liquide et de la vapeur

P : Parachor

Il suggère une méthode additive pour corréler P à la structure de la molécule.

\*\* GOLDHAMMER et GAMBILL «19»

Ces deux auteurs proposent:

$$TS = ([P] \sigma_{LB})^4 \left( \frac{1-T_r}{1-T_{br}} \right)^{4n} \quad (27)$$

$4n$  : Varie entre 1.0 et 1.24

$\sigma_{LB}$  : est la masse volumique du liquide à la température normale d'ébullition (g.mol/cm<sup>3</sup>).

$T_r$  : est la température réduite =  $T/T_c$

$T_{br}$  : est égale à  $T_b/T_c$

$T_b$  : Température d'ébullition en K

$T_c$  : Température critique en K.

\*\* SANCHEZ (1983) «25» propose une équation pour le calcul de la tension superficielle en fonction du coefficient de compressibilité isotherme  $K$  et la densité  $d$ .

$$TS = (A_0 d / K)^{1/2} \quad (28)$$

$A_0$  : Constante indépendante de la température

$A_0 \approx \epsilon_0 \sigma_0^2 / Z$ .

$\epsilon_0$  et  $\sigma_0$  sont des constantes de force caractérisant l'attraction et la répulsion d'après LENNARD-JONES.

$Z$  : Nombre d'électrons dans la molécule.

\*\* BROCK et BIRD «19» proposent pour les liquides non polaires l'équation suivante:

$$\frac{TS}{P_0^{2/3} T_0^{1/3}} = (0.133 \alpha_0 - 0.281) (1 - T_r)^{11/9} \quad (29)$$

Avec:

$P_0$  (atm),  $T_0$  (K) et  $T_r = T/T_0$

$$\alpha_0 = 0.9076 \left( 1 + \frac{T_{br} \ln P_0}{1 - T_{br}} \right) \quad (29.1)$$

$$Q = 0.1207 \left( 1 + \frac{T_{br} \ln P_0}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad (29.2)$$

$$\text{d'ou } TS = P_0^{2/3} T_0^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (30)$$

Cette corrélation des états correspondants n'est pas applicable aux alcools et acides. Les erreurs par toutes ces méthodes atteignent 5 à 10 % .

### 9.6.2 Tension superficielle d'un mélange

\*\* Il est possible d'estimer la tension superficielle ,et ceci à basses pressions ,des mélanges de liquides en utilisant la relation de MACLEOD-SUGDEN «19».

$$(TS)_m^{1/4} = \sigma_{1m} \sum x_i TS_i^{0.25} \sigma_{1i}^{-1} \quad (31)$$

$(TS)_m$  : Tension superficielle en dyne /cm  
 $\sigma_{1m}$  : Densité du mélange liquide en g.mol/cm<sup>3</sup>  
 $x_i$  : Fraction molaire du constituant i  
 $TS_i$  : Tension superficielle du constituant i  
 $\sigma_{1i}$  : Densité du constituant i

\*\* La tension superficielle peut se calculer, pour un mélange défini et à hautes pressions, par l'expression suivante «20»:

$$(TS)_m = \left\{ \sum_{i=1}^n \left[ P_i \left( \frac{\sigma_l}{M_L} x_i - \frac{\sigma_v}{M_V} y_i \right) \right] \right\}^4 \quad (32)$$

$(TS)_m$ : Tension superficielle (dyne/cm)  
n : Nombre de composants dans le mélange  
 $P_i$  : Parachor du composant i  
 $M_L$  : densité du mélange liquide en g/ml  
 $M_V$  : densité du mélange vapeur en g/ml  
 $\sigma_l$  : Masse moléculaire du mélange liquide  
 $\sigma_v$  : Masse moléculaire du mélange vapeur  
 $x_i$  : Fraction molaire du composant i dans le liquide  
 $y_i$  : Fraction molaire du composant i dans la vapeur

### 9.7 Point d'aniline

Nous pouvons nous servir de la norme M.07.021 pour le déterminer.

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 et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés. La mesure du point d'aniline peut se faire au laboratoire. Les valeurs des points d'aniline obtenus avant et après l'élimination des aromatiques peut servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière .

Le point d'aniline d'une fraction pétrolière peut être estimé par la corrélation établie par R.P.WALSH et J.V.MORTIMER «26»: Le graphique de la figure 10 montre la variation du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition.

$$PA = -204.9 - 1.498(NC_{50}) + 100.5 [(NC_{50})^{1/3}/d] \quad (33)$$

PA : Point d'aniline en °C pour la fraction pétrolière.

NC<sub>50</sub>: Est le nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50 % .

Figure N 7 :Variation de la viscosité absolue en fonction de la température d'ébullition

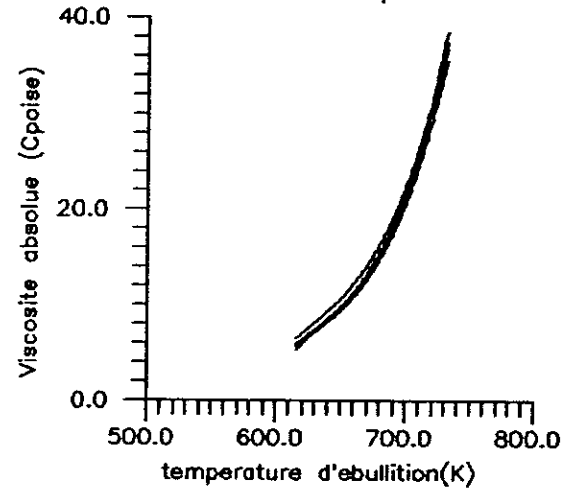


Figure N 8 :Variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition

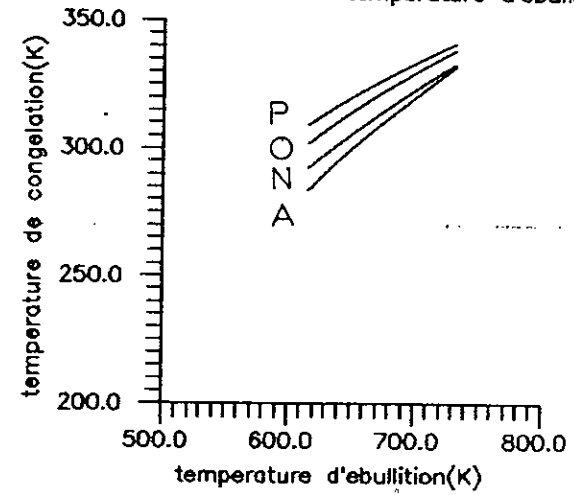


Figure N 9 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition

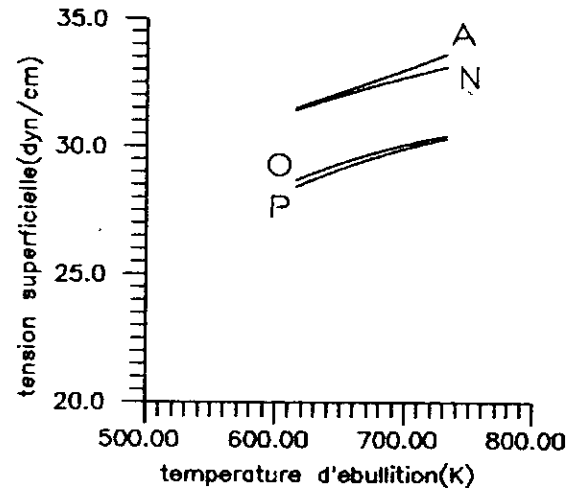
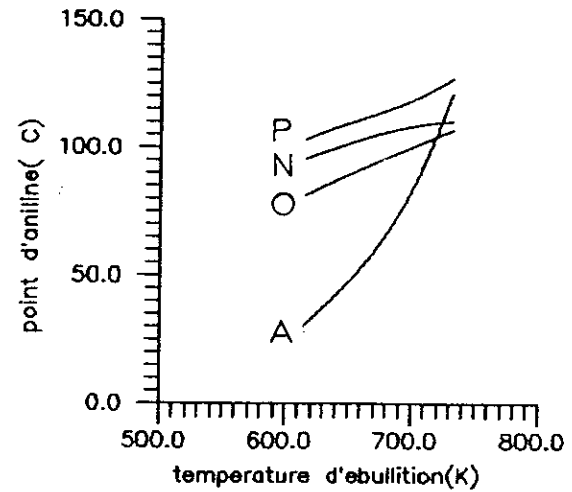


Figure N 10: Variation du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition



## 9.8 Etude des propriétés critiques

Dans un domaine de coordonnées température -pression, les équilibres de sublimation, fusion et vaporisation sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquides, solides et vapeurs.

Cette distinction entre les états physiques n'est cependant pas aussi nette. En effet la courbe de tension de vapeur est limitée au point triple et au point critique.

La détermination des propriétés critiques ( $P_c, T_c, V_c$ ) est d'une importance pratique considérable, elles permettent de prévoir le comportement des corps purs dans un large intervalle de pression et de température.

Il existe des corrélations permettant leur prévision à partir de la structure moléculaire «27».

### 9.8.1 Estimation des propriétés des corps purs

Les températures et pressions critiques sont deux paramètres qui sont définis par un point limite supérieur, au delà duquel le changement de phase n'est plus observé. Ce point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur. En particulier en ce point, la chaleur de vaporisation devient nulle.

Les figures 11, 12, 13 montrent, respectivement les variations de la température critique, de la pression critique, du volume critique en fonction de la température d'ébullition.

\*\* Méthode de LYDERSEN

$$T_c = T_{eb} [0.567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1} \quad (34)$$

$$P_c = M [0.34 + \sum \delta P]^{-2} \quad (35)$$

$$V_c = 40 + \sum \delta V \quad (36)$$

$T_c$  : Température critique (K)

$T_{eb}$  : Température d'ébullition (K)

$P_c$  : Pression critique (atm)

M : Masse moléculaire

$V_c$  : Volume critique

$\sum \delta T, \sum \delta P, \sum \delta V$  : Sont les incréments évalués par sommation des groupements d'atomes et leurs valeurs sont tabulées «14».

\*\* Une autre méthode, expérimentale cette fois ci, permet de mesurer la température critique des n-alkanes. L'appareil mis au point permet de mesurer la température critique des fluides thermiquement instables, c'est à dire qui peuvent se décomposer à des températures inférieures à leurs températures critiques. Cette méthode se base sur la cinétique des réactions (détermination de l'ordre de la réaction) «28», «29».

\*\* BOLOTIN «17» a publié en 1979 une équation qui lie la température critique des alcanes au nombre d'atomes de carbone.

$$\ln(959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145 n_c^{2/3} \quad (37)$$

$$n_c \geq 3$$

Le maximum de déviation atteint 0.5 % .

De même la pression critique peut être calculée pour les n-alkanes par l'expression suivante:

$$\ln P_c = 2.01718 - 0.274281 n_c^{2/3} \quad (38)$$

$P_c$  : Pression critique en MPa

Le maximum de déviation atteint 6.11 % .

\*\* LYDERSEN en 1955 «17», propose une corrélation qui donne la température critique des n-alkanes en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n_c$ . Il suggère l'équation suivante:

$$T_b/T_c = 0.567 + 0.02 n_c - (0.02 n_c)^2 \quad (39)$$

$$P_c = \frac{0.101325 M}{(0.34 + 0.227 n_c)^2} \quad (40)$$

\*\* AMBROSE propose «17»:

$$T_b/T_c = \frac{1.242 + 0.138 n_c}{2.242 + 0.138 n_c} \quad (41)$$

$T_b$  et  $T_c$  sont exprimés en °K

\*\* Méthode de NOKAY«14»,«19»

$$\log T_c = A + B \log \text{SpGr} + C \log T_b \quad (42)$$

$T_b$  : Température d'ébullition en K

$T_c$  : Température critique en K

SpGr: Specific gravity de l'hydrocarbure à 60°F

A,B,C: constantes .

### 9.8.2 Estimation des propriétés critiques d'un mélange de corps purs.

Comme il est difficile de mesurer les propriétés critiques d'un mélange expérimentalement, nous avons recours à des méthodes faisant appel à des corrélations pour la prédiction de ces propriétés.

\*\* SPENCER (1973) «30» propose une expression basée sur la connaissance de la capacité calorifique. Si nous représentons par  $\delta_i$  la composition du mélange, alors:

La température critique du mélange s'écrit:

$$T_{cm} = \sum \delta_i T_{ci} \quad (43)$$

Avec: 
$$\delta_i = Y_i C_{vi} / \sum Y_i C_{vi} \quad (44)$$

$Y_i$  : Fraction molaire du constituant i

$C_{vi}$  : Capacité calorifique du constituant i

$T_{ci}$  : Température critique du constituant i

$T_{cm}$  : Température critique du mélange



### 9.8.3 Estimation des propriétés critiques des fractions pétrolières.

Pour une fraction pétrolière, la courbe de tension de vapeur se décompose en deux courbes bulle et rosée définissant ainsi un domaine d'existence liquide vapeur.

Les deux courbes se joignent en un point "C" qui définit les coordonnées du mélange ( $T_c, P_c$ ).

En assimilant la fraction pétrolière à un hydrocarbure fictif ayant une tension de vapeur comprise entre la courbe de bulle et de rosée de la fraction, cet hydrocarbure aurait un point critique vrai situé entre la courbe de bulle et de rosée, que l'on appellera le point pseudocritique de la fraction, ces coordonnées pseudocritiques seront utilisées de la même manière que les coordonnées critiques.

La détermination de ces coordonnées pseudocritiques s'opère de la façon suivante selon la méthode de W.B.KAY«20».

Pour un mélange défini de constituant:

$$T_{po} = \sum_{i=1}^n x_i T_{ci} \quad (45)$$

$T_{po}$  : Température pseudocritique du mélange en °R

$T_{ci}$  : Température critique du constituant pur  $i$  en °R

$n$  : Nombre de constituants en mélange

$x_i$  : Fraction molaire du composé pur  $i$  dans le mélange

Pour une fraction pétrolière complexe, nous utilisons des abaques faisant intervenir la  $T_{max}$  et la  $Spgr$ .

### 9.9 La tension de vapeur

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer un équilibre thermodynamique. Il existe de nombreux diagrammes représentant les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures purs comportant huit (08) à dix (10) atomes de carbone dans la molécule. Quand aux hydrocarbures lourds, ils n'interviennent que dans des mélanges très complexes et la connaissance de leur courbe de tension de vapeur ne présente pas d'intérêt«6».

### 9.9.1 Tension de vapeur d'un corps pur

\*\* Généralement pour les composés organiques, on utilise l'équation d'ANTOINE «31» et «32».

$$\log P_v = A - [B/(T+C)] \quad (46)$$

P : Pression de vapeur en mmHg

A, B, C: Coefficients d'ANTOINE, qui ont été déterminés pour 700 composés organiques.

\*\* Diverses formules empiriques ont été utilisées. Nous pouvons citer par exemple l'expression proposée par RIEDEL «19».

$$\ln P_v = A_1 - A_2/T + A_3 \ln T + D T^6 \quad (47)$$

$P_v$  : Tension de vapeur en mmHg

$A_1, A_2, A_3, D$  : Constantes

T : Température en K

\*\* Le calcul de la pression de vapeur par l'expression suivante requière la connaissance des propriétés critiques : la température critique  $T_c$  et la pression critique  $P_c$  ainsi que la chaleur de vaporisation  $\delta H_v$ .

L'expression donnant la tension de vapeur en fonction de la température dérive de l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON «15»:

$$\frac{d \ln P_{vP}}{dT} = \frac{\delta H_v}{\delta Z R T^2} \quad (48)$$

Après integration nous aboutissons à l'expression suivante:

$$\ln P_{vP} = \frac{\delta H_{vb} (T_b - C_2)^2}{\delta Z_b R T_b^2} \left[ \frac{1}{(T_b - C_2)} - \frac{1}{(T - C_2)} \right] \quad (49)$$

Avec:

$$\delta H_v/T_b = \delta S_{vb} = K_F (8.75 + R \ln T_b) \quad (50)$$

L'expression (50) a été proposée par FISHTINE «15»

L'expression de  $C_2$  a été proposée par THOMSON «15»

$$C_2 = -18.00 + 0.19 T_b \quad (51)$$

et  $\delta Z_b$  est évalué à 0.97 .

\*\* La deuxième expression qui donne la tension de vapeur en fonction de la température est de la même forme que la précédente.

A partir de la modification de l'expression de WATSON«15» qui est la suivante:

$$\delta H_v = \delta H_{vb} \left( \frac{1 - T/T_c}{1 - T_b/T_c} \right)^m \quad (52)$$

Nous obtenons :

$$\ln P_{vp} = + \frac{\delta H_{vb}}{\delta Z_b R T_b} \left[ 1 - \left( \frac{3 - 2 T_{rb}}{T_{rb}} \right)^m - 2m(3 - 2T_{rb})^{m-1} \ln T_{rb} \right] \quad (53)$$

$m = 0.19$  pour tous les liquides.

$0.5 < T_{rb} < 0.6$  «15»

Cette expression est valable pour estimer les pressions de vapeur des solides et des liquides.

\*\* L'équation suivante permet d'estimer la pression de vapeur d'hydrocarbures purs «20»

$$\log P_r^* = (\log P_r^{*})^{(0)} + \Omega (\log P_r^{*})^{(1)} \quad (54)$$

Cette équation est valable pour  $T_r$  constant.

$P_r^*$  : Pression de vapeur réduite ,  $P^*/P_c$

$P^*$  : Pression de vapeur en pounds par inch carré .

$P_c$  : Pression critique en pounds par inch carré

$(\log P_r^{*})^{(0)}$  et  $(\log P_r^{*})^{(1)}$  ont été définis comme suit:

$$(\log P_r^*)^{(0)} = C - 1.192 B \quad (54.1)$$

$$(\log P_r^*)^{(1)} = 4.93 B \quad (54.2)$$

$$C = 7 \log (T_r) - 0.118 A \quad (54.3)$$

$$A = 36/T_r - 35 - T_r^6 + 96.73 \log (T_r) \quad (54.4)$$

$$B = \log (T_r) - 0.0364 A \quad (54.5)$$

$\Omega$  : Coefficient acentrique

$T_r$  : Température réduite égale à  $T/T_0$

$T$  : Température en °R

$T_0$  : Température critique en °R

### 9.9.2 Tension de vapeur d'un mélange de corps purs

La tension de vapeur est une propriété additive, cette additivité de tensions de vapeur vraie met en cause des molécules; par conséquent il faut pondérer cette propriété en fonction du pourcentage moléculaire de chaque constituant.

$$(T_{vv})_m = \Sigma (T_{vv})_i x_i / \Sigma x_i \quad (55)$$

$(T_{vv})_m$  et  $(T_{vv})_i$  sont les tensions de vapeur vraie du mélange et du constituant  $i$  à  $T_0$ .

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

### 9.9.3 Tension de vapeur d'une fraction pétrolière

Elle peut se mesurer comme celle d'un corps pur. L'étude des équilibres liquide-vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée. En réalité, on mesure cette tendance par un essai plus simple et qui donne la tension de vapeur REID ou TVR. La valeur de la TVR à 37.8°C (100°F) est la somme de la tension de vapeur partielle des hydrocarbures et de la pression partielle de l'air. Comme le volume de la chambre à air est normalisé, il est donc possible d'établir une corrélation entre la tension de vapeur REID et la tension de vapeur vraie du mélange.

Pour l'estimation de la pression de vapeur d'hydrocarbures purs (quand on ne dispose pas de données sur les propriétés critiques) et pour les fractions pétrolières de température d'ébullition étroites nous avons l'expression suivante «20».

$$\log P^* = \sum_{i=0}^6 A_i (X^i) \quad (56)$$

$P^*$  : Pression de vapeur en pound/in<sup>2</sup> absolu

$$A_0 = 5.32159 \quad (56.1)$$

$$A_1 = - 4615.5003 \quad (56.2)$$

$$A_2 = 2.6174539 \quad E+06 \quad (56.3)$$

$$A_3 = - 1.6013485 \quad E+09 \quad (56.4)$$

$$A_4 = 4.3264211 \quad E+11 \quad (56.5)$$

$$A_5 = - 5.2576461 \quad E+13 \quad (56.6)$$

$$A_6 = 2.2744129 \quad E+15 \quad (56.7)$$

$$X = \frac{T'_b/T - 0.0002867 (T'_b)}{748.1 - 0.2145 (T'_b)} \quad (56.8)$$

$T'_b$  : Température normale d'ébullition corrigée à  $K = 12$  en °R

$T$  : Température absolue en °R

$$\delta T = T_b - T'_b = 2.5 f (K - 12) \log P^*/14.7 \quad (56.9)$$

$T_b$  : Température normale d'ébullition en °R

$f$  : Facteur de correction

$f = 1$  pour  $T_b > 400$  °F

$f = 0$  pour  $T_b < 400$  °F

$$f = \frac{T_b - 659.7}{200} \quad \text{pour } 200 < T_b < 400 \quad (56.10)$$

$K$  : Facteur de caractérisation de WATSON.

## 9.10 Propriétés thermiques

### 9.10.1 Chaleur spécifique d'un corps pur

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'une substance pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime en cal/g.°C ou en BTU/lb.°F.

On définit les chaleurs spécifiques à volume et à pression constantes respectivement par:

$$C_v = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_v \quad \text{et} \quad C_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad (57)$$

ou  $U$  et  $H$  représentent respectivement l'énergie interne et l'enthalpie du système .

La chaleur spécifique dépend directement de la température. Certains auteurs «28» estiment généralement la chaleur spécifique par l'équation empirique suivante:

$$C_p = a + b T + c/T^2 \quad (58)$$

$T$  : Température exprimée en K

$a, b, c$ : Sont des constantes données dans la littérature .

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers. Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions .

La chaleur spécifique à pression constante à l'état vapeur est une fonction des mêmes variables, mais elle dépend en outre d'une façon très sensible de la pression «23».

Le graphique de la figure 14 montre la variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition.

Figure N 11: Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition

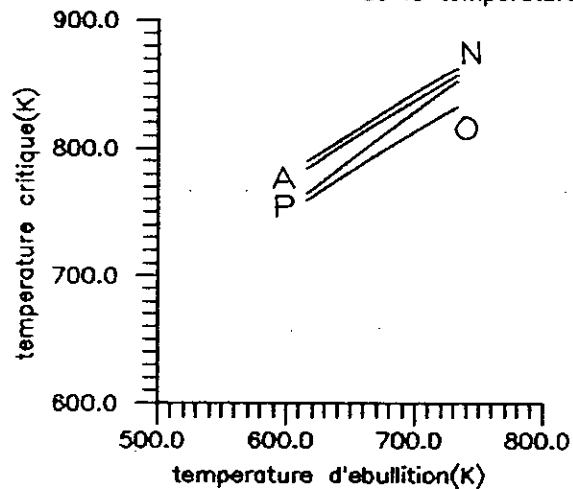


Figure N 12: Variation de la pression critique en fonction de la température d'ébullition

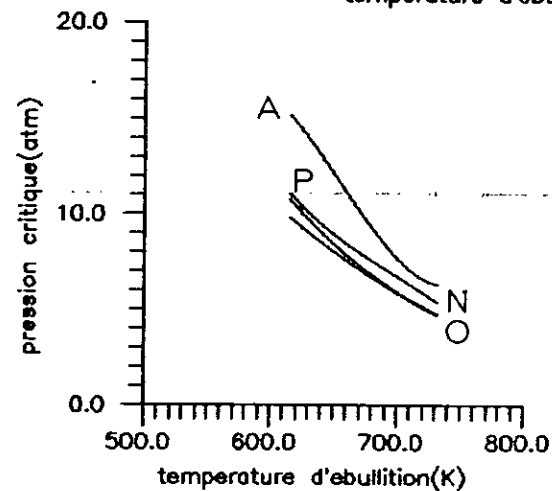


Figure N 13: Variation du volume critique en fonction de la température d'ébullition

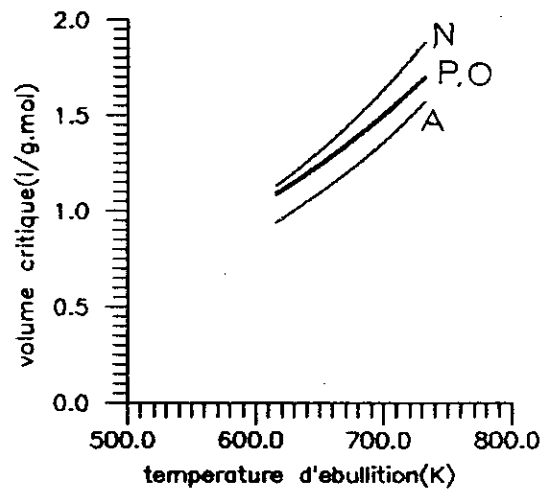
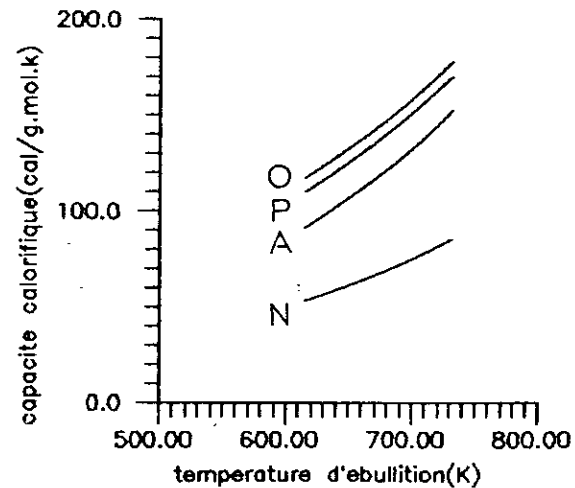


Figure N 14 :Variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition



\*\* La relation de LAURIA BENSON «14» représente la variation du  $C_p$  avec la température en dessous de la température d'ébullition:

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (59)$$

$C_p$  : Chaleur spécifique exprimée en cal/g.mol.K

A,B,C,D: Constantes

### 9.10.2 Chaleur spécifique d'un mélange de corps purs

Pour les mélanges à nombre fini de constituants la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants.

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_{wi} C_i \quad (60)$$

$x_{wi}$  : Fraction massique

$C_p$  : Chaleur spécifique liquide à pression constante exprimée en Btu/(lb)(deg F) «20»

### 9.10.3 Chaleur spécifique d'une fraction pétrolière

\*\* Pour une fraction pétrolière, il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante:

$$C_p = (0.0450 K + 0.233) + (0.440 + 0.01777 K) E-03 T - 0.1530 E-06 T^2 \quad (61)$$

T : Température comprise entre 0 et 1400 °F

K : Facteur de caractérisation Kuop

\*\* FALLON et WATSON ont établi une équation empirique pour déterminer la capacité calorifique de hydrocarbures liquides et des fractions pétrolières aux alentours de 0°F et aux températures réduites de 0.85.

$$C_p = [(0.355 + 0.128 E-02 API) + (0.503 + 0.117 E-02 API) E-03 T] * [\alpha]$$

$$[\alpha] = (0.05 K + 0.41)$$

(62)



T : Température exprimée en °F

K : Facteur de caractérisation Kuop

\*\* De la même façon la capacité calorifique d'une fraction pétrolière peut se calculer par l'expression suivante «20»:

$$C_p = [0.6811 - 0.308 S + (0.000815 - 0.000306 S)T] * (0.055 K + 0.35) \quad (63)$$

$C_p$ : Chaleur spécifique en Btu/(lb)(degF)

S : Specific gravity

T : Température en degré fahrenheit

K : Facteur de caractérisation de Watson.

#### 9.10.4 Chaleur latente de vaporisation

Elle est définie comme étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids ou à une molécule liquide pour les vaporiser à température constante. Elle s'exprime en cal/g ou Btu/lb.

La figure 15 montre la variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température pour les quatre familles.

#### 9.10.5 Chaleur latente de vaporisation des corps purs

\*\* La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de CLAPEYRON:

$$H_v = R T (- \ln P_v + \text{Constante}) \quad (64)$$

Pour les hydrocarbures purs, la chaleur de vaporisation est fonction de la température et de la pression. MAXWELL «6» donne les chaleurs latentes de vaporisation des hydrocarbures légers jusqu'à l'octane ainsi que celles des hydrocarbures paraffiniques plus lourds repérés par leur température d'ébullition normale. Lorsqu'on a affaire à un hydrocarbure non paraffinique, MAXWELL propose:

#### Règle de MAXWELL

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température et à la même pression réduite.

Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en multipliant la pression réduite de l'hydrocarbure non paraffinique par la pression critique de la paraffine, cette valeur de la tension de vapeur, associée à la température d'ébullition donne la chaleur de vaporisation cherchée.

### Loi des états correspondants

$$d(\ln P_{vr}) / d(1/T_r) = - (\Delta H_v / R T_o) (1/\Delta Z_v) \quad (65)$$

$-\Delta H_v / R T_o$  : Enthalpie de vaporisation réduite est dans ce cas fonction de deux paramètres qui sont

$1/\Delta Z_v$  et  $d(\ln P_{vr})/d(1/T_r)$

$P_{vr}$  : Pression de vapeur réduite

$\Delta Z_v$  : Incrément

$T_r$  : Température réduite

### \*\* Corrélation de PITZER «19»

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique  $\Omega$  et la température réduite  $T_r$ .

$$\frac{\Delta H_v}{R T_o} = 7.08(1-T_r)^{0.354} + 10.95 \Omega (1-T_r)^{0.454} \quad (66)$$

$\Omega$  : Facteur acentrique peut être calculé par trois corrélations:

$$\Omega = -\log P_{vPr} - 1.000 \quad \text{à } T_r = 0.7 \quad (67)$$

\*\* EDMISTER «19» suggère la relation :

$$\Omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} (\log P_o - 1) \quad (68)$$

$P_o$  : Pression critique en atm

$\theta = T_b(K)/T_o(K)$ .

## \*\* LEE-KESLER«19»

$$\Omega = \frac{- \ln P_o - 5.92714 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6} \quad (69)$$

$$\theta = T_b(K)/T_o(K) \quad , \quad P_o(\text{atm})$$

## \*\* Règle de TROUTON

$$L_v/T_{eb} = 21 \quad (70)$$

$L_v$  : Chaleur de vaporisation

$T_{eb}$  : Température d'ébullition

Cette méthode n'est qu'approximative car la constante varie selon les liquides, de 15 à 26 pour les liquides les plus usuels.

## \*\* Corrélation de CHEN«19»

$$H_v = \frac{[(3.978 R T_o T_{br}) - 3.938 - 1.555 \ln P_o]}{(1.07 - T_{br})} \quad (71)$$

$T_o$  : Température critique (K)

$P_o$  : Pression critique (atm)

$T_{br}$  : Température réduite rapportée à la température d'ébullition normale.

$R$  : Constante des gaz parfaits.

## \*\* Corrélation de RIEDEL «19»

$$H_v = 1.095 R T_o \left[ T_{br} \frac{(\ln P_o - 1)}{0.930 - T_{br}} \right] \quad (72)$$

L'erreur varie de 1 à 4% selon la famille d'hydrocarbure considérée

$T_o$  : Température critique (K)

$T_{br}$  : Température d'ébullition réduite

$P_o$  : Pression critique (atm)

\*\* Equation de KLEIN«15»

$$H_{vB} = R K_{KL} T_B \frac{(\ln P_o)(1 - 1/[P_o (T_B/T_o)^3])^{1/2}}{1 - [T_B/T_o]} \quad (73)$$

R = 1.9872 cal/K.mol

$H_{vB}$ : Chaleur de vaporisation à la température d'ébullition en cal /mol.

$P_o$  : Pression critique en atm

$T_B$  : Température d'ébullition en K

$T_o$  : Température critique en K

$K_{KL}$  : Constante qui varie en fonction de la température d'ébullition.

\*\* Une autre équation donnant la chaleur de vaporisation à des températures autre qu'à la température d'ébullition.

C'est la relation de WATSON-THEISSEN«23»

$$\Delta H_v = \Delta H_{vB} \left[ \frac{(1 - T/T_o)}{(1 - T_B/T_o)} \right]^n \quad (74)$$

n est exprimé en fonction de  $T_B$  et  $T_o$  «9»

WATSON propose n= 0.38

\*\* Enthalpie de vaporisation mesurée par Chromatographie en phase gazeuse«33»

C'est une méthode qui a été appliquée aux substances liquides qui bouent entre 100 et 360 °C .

L'équipement requis est un chromatographe et un calorimètre et une quantité de l'échantillon à analyser.

L'enthalpie de transfert de la vapeur au liquide:

$$\Delta H = - R \frac{d \ln V_g}{d(1/T)} \quad (75)$$

$V_g$ : Volume de rétention défini par:

$$V_g = \frac{F_c j}{W_t} (t_r - t_a) \frac{273.15}{T_m P_o} (P_o - P_w). \quad (76)$$

$F_c$  : est le débit du gaz vecteur  
 $j$  : Coefficient de compressibilité  
 $W_t$  : Poids de la phase stationnaire  
 $t_r$  : Temps de rétention de l'échantillon  
 $t_a$  : Temps de rétention de l'air  
 $P_o$  : Pression de sortie  
 $P_w$  : Pression de vapeur de l'eau dans la chambre.

#### 9.10.6 Chaleur de vaporisation d'un mélange d'hydrocarbures purs

L'enthalpie molaire d'un mélange liquide est égale à la somme des produits des enthalpies des constituants par leurs fractions molaires.

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i X_i \quad (77)$$

$\Delta H$  : Enthalpie de vaporisation du mélange  
 $\Delta H_i$  : Enthalpie de vaporisation du mélange  $i$

La règle d'additivité des enthalpies pour ce cas reste valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal c'est à dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixtion.

Toute fois les déviations par rapport à l'idéalité même au delà du point critique restent faibles en général, surtout dans le cas de mélange d'hydrocarbures de la même famille.

Sous basses pressions entre 0 et 1 atmosphères, les enthalpies des constituants gazeux formant la vapeur sont également additives comme en phase liquide.

Pour avoir la chaleur latente d'une fraction pétrolière, nous avons recours à des corrélations basées sur les états correspondants «23».

#### 9.11 Le volume molaire

Le volume molaire d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression.

Le graphique de la figure 16 montre la variation du volume molaire des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles..

### 9.11.1 Le volume molaire d'un corps pur

\*\* SCHROEDER «19» a suggéré une méthode additive simple pour l'évaluation du volume molaire à la température normale d'ébullition, celle-ci consiste à compter le nombre d'atomes de carbone, d'ajouter un (01) pour chaque double liaison et de multiplier la somme par sept (07).

Le résultat donnera le volume en centimètres cube par gramme.mole. Cette règle est très pratique et les écarts ne sont que de 3 à 4%.

\*\* TYN et CALUS «19» donnent une relation qui relie le volume critique  $V_c$  au volume molaire VM

$$VM = 0.285 V_c^{1.048} \quad (78)$$

$V_c$  : Volume critique en  $\text{cm}^3/\text{g.mol}$

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

\*\* Nous pouvons également calculer les volumes molaires des hydrocarbures liquides à partir des équations suivantes «34»:

A  $20^\circ\text{C}$  et 1 atm.

$$VM = 16.28 N_1 + 13.15 N_2 + 9.7 N_3 + 6.2 N_4 + 31.2 \quad (79)$$

A  $-253^\circ\text{C}$  et 1 atm

$$VM = 13.15 N_1 + 11.13 N_2 + 8.9 N_3 - 4.0 N_4 \quad (80)$$

$N_1$ : Nombre d'atomes de carbone dans la structure

$N_2$ : Nombre d'atomes de carbone dans le cycle

$N_3$ : Nombre d'atomes de carbone liés au cycle

$N_4$ : Nombre de doubles liaisons

### 9.11.2 Volume molaire d'un mélange

Le volume molaire est une propriété additive «35».

$$(VM)_m^L = \sum_j X_j (VM)_j^L \quad (81)$$

$X_j$ : Fraction molaire du constituant j

$(VM)_j^L$ : Volume molaire du constituant j

### 9.12. La masse moléculaire «14», «36».

La connaissance de la masse moléculaire est importante pour le calcul du bilan massique .

La détermination de la masse moléculaire ne pose pas de problèmes pour un corps pur ou pour un mélange de corps purs. Il est en effet possible d'écrire :

$$M = \frac{\sum M_i X_i}{\sum X_i} \quad (82)$$

$X_i$  : représente la fraction molaire du constituant  $i$

Dans la pratique analytique, on utilise des méthodes cryoscopiques et ébullioscopiques.

Il est facile de déterminer la masse moléculaire quand la formule brute est connue de la substance.

Le graphique de la figure 17 montre la variation de la masse moléculaire des corps purs en fonction de la température d'ébullition pour les quatre familles.

Pour une fraction pétrolière, nous avons recours à des corrélations faisant intervenir des grandeurs physiques différentes.

#### \*\* Corrélation de M. ROBERT

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

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} + 4.553 PA - 3287 \quad (83)$$

#### \*\* La méthode de HERSCH

$$\log M = 0.001978 T_{eb} + 1.9394 + \log (2.1500 - n_D^{20}) \quad (84)$$

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

#### \*\* Méthode de HUANG «36».

Huang (1977) a corrélé la masse moléculaire à la température d'ébullition, l'indice de réfraction ainsi que la densité.

$$M = 7.7776 E-06 T_b^{2.1197} I^{-2.089} d \quad (85)$$

M :Masse moléculaire

$T_b$ :Température d'ébullition (°R)

d :Densité à 20°C et 1 atm

I :Facteur de caractérisation

\*Pour  $M \leq 200$

$$I = 3.583 \text{ E-03 } T_b^{1.0147} (M/d)^{-0.4787} \quad (86)$$

n :Indice de réfraction à 20°C

$T_b$ :Température d'ébullition à 50%.

\* Pour  $M \geq 200$

$$I = 1.4 \text{ E-03 } T_b^{1.09} (M/d)^{-0.3984} \quad (87)$$



## 10. PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES DU PETROLE ET DES FRACTIONS PETROLIERES BASEES SUR DES CORRELATIONS

### 10.1 Facteur de caractérisation Kuop«14».

NELSON, WATSON, MURPHY de la société UOP (Universal oil products), ont proposés la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop

$$\text{Kuop} = (T_{eb})^{1/3} / \text{SpGr}_{60^\circ/60^\circ F} \quad (88)$$

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

Spgr: Specific gravity

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup de renseignements sur la nature des pétroles bruts .

Kuop = 13 Paraffines normales et isoparaffines.

Kuop = 12 Hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

Kuop = 11 Naphtènes purs ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop = 10 Aromatiques purs.

Le graphique de la figure 18 montre la variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la température d'ébullition.

Figure N 15 :Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition

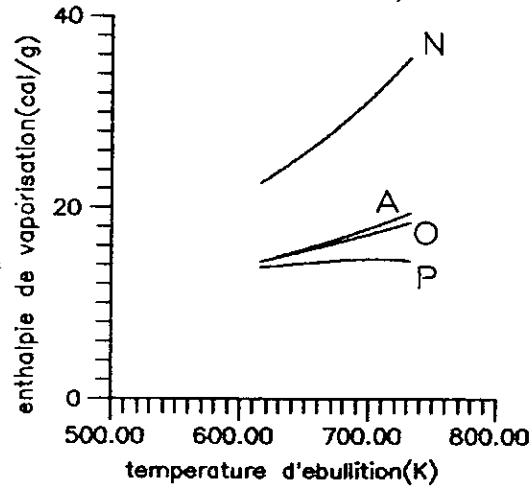


Figure N 16 :Variation du volume molaire en fonction de la température d'ébullition

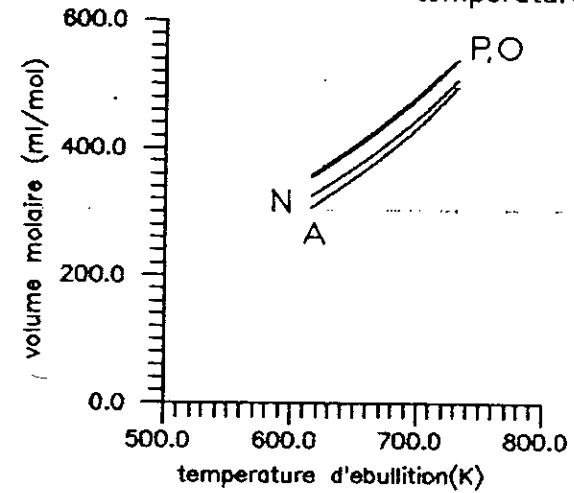


Figure N 17 : Variation de la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition

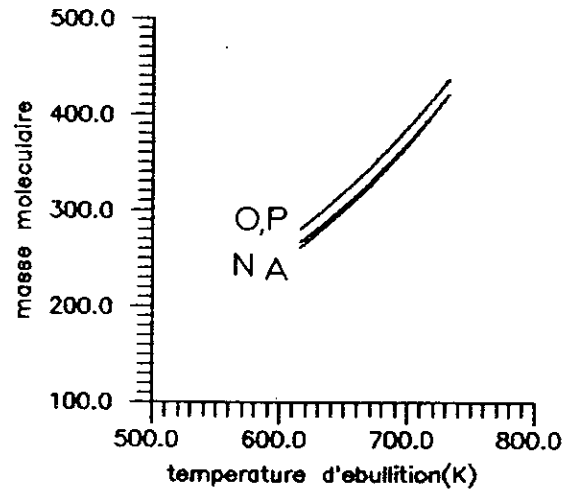
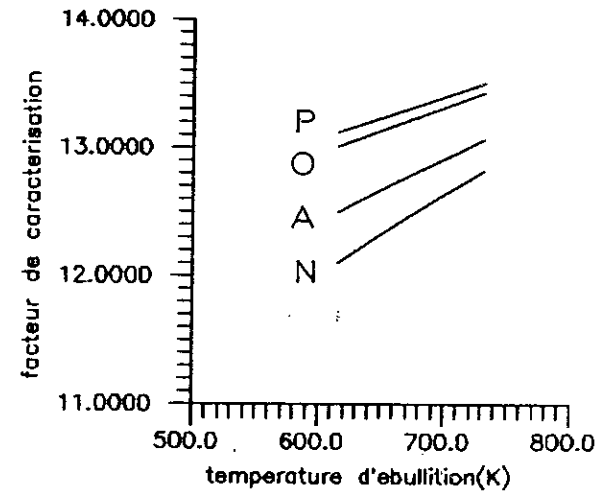


Figure N 18: Variation du facteur de caractérisation en fonction de la température d'ébullition



### 10.2 La viscosité gravity fonction VGF «36».

VGF est la fonction viscosité gravité qui est définie par :

$$VGF = - 1.816 + 3.484 S - 0.1156 \text{ Ln } \mu_{100} \quad (89)$$

S est la specific gravity à 60°F

De même on définit VGF par

$$VGF = -1.948 + 3.535 S - 0.1613 \text{ Ln } \mu_{210} \quad (90)$$

$\mu_{100}$  et  $\mu_{210}$  sont les viscosités cinématiques respectivement à 100°F et 210°F en centistokes.

### 10.3 La viscosité gravity constant VGC «3».

VGC a été définie par HILL et COATS (1928)

$$VGC = \frac{10 S - 1.0752 \log(V_1 - 38)}{10 - \log(V_1 - 38)} \quad (91)$$

$$VGC = \frac{S - 0.24 - 0.022 \log(V_2 - 35.5)}{0.755} \quad (92)$$

$V_1$  et  $V_2$  sont les viscosités en unités Saybolt respectivement à 100°F et 210°F.

S est la specific gravity à 60°F.

### 10.4 La réfractivité intercept $R_i$ «37».

$$R_i = n - d/2 \quad (93)$$

Cette constante dépend de la température, la pression n'a pas d'effet significatif sur  $R_i$ . La réfractivité intercept est très utile pour différencier les naphthènes, des paraffines et des aromatiques.

## 11. METHODES DE DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES

### 11.1 Par analyse«38»,«39».

#### 11.1.1 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est une méthode d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibres 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.

Les succès remarquables remportés 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 modifications chimiques préalable de l'échantillon.

De 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 300 g.
- 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).

#### 11.1.2 La chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique. D'autres part, la chromatographie en phase liquide est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas des séparations difficiles .

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.

### 11.1.3 L'association chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse

L'identification de composés organiques est particulièrement utile lorsqu'on se trouve en présence de mélanges.

La chromatographie en phase gazeuse constitue pour de nombreux composés, une méthode de séparation extrêmement puissante, par contre une mauvaise méthode d'identification.

La spectrométrie de masse, qui n'est pas une méthode de séparation, est une excellente méthode d'identification.

L'association chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse connaît un essor extraordinaire, et ce couplage est très utile c'est en fait la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe, sur des quantités très faibles.

Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps. L'exploitation de ces spectres (Comptage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilise t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres contenus dans une bibliothèque de spectres.

## 11.2. Corrélations

La détermination de la composition individuelle des fractions pétrolières étant impossible, des méthodes ont été développées pour connaître la proportion des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques présents dans la fraction pétrolière «14».

### 11.2.1 Méthode ndPA

Elle est basée sur la connaissance des propriétés suivantes: L'indice de réfraction noté  $n_D^{20}$ , la densité notée  $d_4^{20}$ , et le point d'aniline noté PA et sur le système d'équations suivant:

$$\% \text{ CA} = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 \text{ PA} - 1094.3$$

$$\% \text{ CN} = -1573.3 n + 840.15 d - 0.4619 \text{ PA} + 1662.2 \quad (94)$$

$$\% \text{ CP} = 100 - (\% \text{ CA} + \% \text{ CN})$$

### 11.2.2 Méthode ndM

Elle nécessite la connaissance de trois constantes:

l'indice de réfraction  $n$ , densité  $d$ , le poids moléculaire  $M$ . Elle permet la détermination de la distribution du carbone et les taux des cycles, dans les fractions pétrolières.

Elle donne une précision de l'ordre de  $\pm 1.5\%$  pour les pourcentages en carbone à condition que  $M$  soit supérieure à 200 et que  $CA < 1.5$  CN et CP  $> 25\%$ .

### 11.2.3 Méthode de RIAZI-DAUBERT

La fraction molaire des paraffines, naphthènes et aromatiques d'un pétrole brut ne contenant pas d'oléfinés est définie respectivement comme  $X_p$ ,  $X_n$  et  $X_a$ .

Pour la prédiction de ces trois inconnues, les fractions ont été divisées en deux "plages" de poids moléculaire:

\* Les fractions légères  $M < 200$

\* Les fractions visqueuses dont  $200 < M < 500$

#### \* Fractions légères «7»

Deux paramètres ont été choisis  $R_i$  et VGF pour les corrélations proposées pour les fractions légères.

La composition des fractions pétrolières est alors déterminée à partir des équations suivantes:

$$\begin{aligned} X_p &= - 23.94 + 24.21 R_i - 1.092 \text{ VGF} \\ X_n &= 41.14 - 39.43 R_i + 0.627 \text{ VGF} \\ X_a &= - 16.20 + 15.22 R_i + 0.465 \text{ VGF} \end{aligned} \quad (95)$$

#### \* Fractions visqueuses

Parmi les différents facteurs de caractérisation proposés par la littérature, la réfractivité intercept  $R_i$  et la viscosité gravity constant (VGC) ont été choisis. Les équations donnant  $X_p$ ,  $X_n$ , et  $X_a$  sont les suivantes:

$$\begin{aligned} X_p &= - 9.00 + 12.53 R_i - 4.228 \text{ VGC} \\ X_n &= + 18.66 - 19.90 R_i + 2.973 \text{ VGC} \\ X_a &= - 8.66 + 7.37 R_i + 1.225 \text{ VGC} \end{aligned} \quad (96)$$

***PARTIE EXPERIMENTALE***

## Partie expérimentale

Dans la partie calcul que nous verrons plus loin, ont été étudiés plusieurs mélanges de corps purs, ainsi que plusieurs fractions pétrolières. Les mélanges en question sont les suivants:

1/ Mélanges équivolumiques constitués de corps purs de même familles

1.1/ Mélange formé de trois corps purs paraffiniques .Nous citerons l'eicosane, le docosane, et le pentacosane. La composition de chacun des corps dans le mélange sont :

$$X(C_{20})=0.366$$

$$X(C_{22})=0.335$$

$$X(C_{25})=0.298$$

En admettant la loi d'additivité de certaines propriétés , nous avons calculé la densité moyenne qui est égale à 0.7934, la température d'ébullition moyenne qui est égale à 641.95 K.

1.2/ Mélange formé de trois corps purs oléfiniques .Nous citerons l'eicosène, le docosène, et le pentacosène. La composition de chacun des corps dans le mélange sont :

$$X(C_{20})=0.3668$$

$$X(C_{22})=0.3356$$

$$X(C_{25})=0.2976$$

De la même manière que précédemment, et en admettant la loi d'additivité de certaines propriétés , nous avons calculé la densité moyenne qui est égale à 0.8000, la température d'ébullition moyenne qui est égale à 641.24 K.

1.3/ Mélange formé de deux corps purs naphthéniques. Nous citerons le tétradecylcyclohexane, et l'hexadecylcyclohexane. La composition de chacun des corps dans le mélange sont :

$$X(C_{20})=0.523$$

$$X(C_{22})=0.476$$

De la même manière que précédemment, et en admettant la loi d'additivité de certaines propriétés , nous avons calculé la densité moyenne qui est égale à 0.8257, la température d'ébullition moyenne qui est égale à 639.42 K.

1.4/ Mélange formé de trois corps purs aromatiques .Nous citerons le tétradecylbenzène, l'hexadecylbenzène et le nonadecylbenzène. La composition de chacun des corps dans le mélange sont :

$$X(C_{20})=0.3699$$

$$X(C_{22})=0.3355$$

$$X(C_{25})=0.2945$$



De la même manière que précédemment, et en admettant la loi d'additivité de certaines propriétés, nous avons calculé la densité moyenne qui est égale à 0.8546, la température d'ébullition moyenne qui est égale à 651.63 K.

2/ Mélanges équivolument constitués de corps purs de familles différentes. Nous avons étudié deux mélanges, à savoir:

2.1/Mélange constitué de trois(03) corps purs issus des trois familles paraffinique, naphténique et aromatique qui sont respectivement l'eicosane, le tétradécylcyclohexane et le tétradécylbenzène.

Les compositions de chacun des trois corps dans le mélange sont  $X_a=0.352$ ,  $X_n=0.3325$ ,  $X_p=0.3154$  respectivement des aromatiques, des naphtènes, et des paraffines.

En admettant la validité de la loi d'additivité des propriétés, nous avons calculé la température d'ébullition moyenne du mélange qui est égale à 623.64 K, et la densité moyenne du mélange qui est égale à 0.8233.

2.2/Mélange constitué de trois(03) corps purs issus des trois familles paraffinique, naphténique et aromatique qui sont respectivement le docosane, l'hexadécylcyclohexane et l'hexadécylbenzène.

Les compositions de chacun des trois corps dans le mélange sont  $X_a=0.350$ ,  $X_n=0.332$ ,  $X_p=0.317$  respectivement des aromatiques, des naphtènes, et des paraffines.

En admettant la validité de la loi d'additivité des propriétés, nous avons calculé la température d'ébullition moyenne du mélange qui est égale à 648.18 K, et la densité moyenne du mélange qui est égale à 0.8258.

2/En ce qui concerne les fractions pétrolières, nous avons étudié:

2.1/ Un mélange de normales paraffines obtenues par chloration à l'urée à partir d'un gaz-oil. L'ASTM du gaz-oil ainsi que quelques propriétés ont été regroupées dans le tableau suivant:

VA(Cst)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	PA(°C)	PI (°C)	10 %Vol	30 %vol	50 %vol	70 %vol	90 %vol	PF (°C)
6	.836	1.464	82	180	230	262	286	310	353	368

Le mode opératoire suivit pour effectuer l'extraction des normales paraffines est le suivant:

Nous mettons dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, les quantités des produits suivants:

Gaz-oil : 200 ml  
 Urée : 100 g  
 Ethanol : 100 ml (activateur)  
 Benzène : 100 ml (solvant)

La température de travail a été fixée à 80 °C «42».

Le temps d'agitation a une durée de 30 minutes.

La condensation des vapeurs est assurée par un réfrigérant.

une fois que le temps de contact s'est écoulé, nous procédons à la filtration du mélange, puis à la décomplexation du gâteau obtenu, avec de l'eau chaude. Nous obtenons ainsi deux phases, une phase aqueuse formée de la solution d'urée et d'eau, et une phase organique contenant les normales paraffines qui nous intéressent.

Les caractéristiques du benzène, de l'urée et de l'éthanol sont les suivantes:

	M(g/mol)	$d_4^{20}$	% pureté	$t_{fusion}(^{\circ}C)$
Urée				
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60.06		46	131
Benzene				
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		0.879		
Ethanol				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	0.79		

L'identification de la fraction de normales paraffines par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse a révélé l'existence de paraffines contenant un nombre d'atomes de carbone allant de 12 jusqu'à 27.

Les conditions opératoires sont:

Quantité injectée : 0.2  $\mu$ l  
 Split : 1/100  
 Colonne : OV 101  
 Injecteur : 250  $^{\circ}C$   
 Four : 150 à 250 à raison de 2 $^{\circ}C$  par minutes  
 Gas vecteur : Helium 12 psi, 0.5 ml/min

Le chromatogramme obtenu est donné en annexe (1).

2.2/ Un gaz-oil lourd.

C'est une coupe dont l'intervalle d'ébullition est le suivant [250-360 $^{\circ}C$ ].

Les résultats des analyses effectuées sur cette coupe sont regroupés dans le tableau suivant (ces données ont été recueillies à l'IAP, institut algérien du pétrole).

Kuop	$^{\circ}API$	$C_g(^{\circ}C)$	$PA(^{\circ}C)$	PI ( $^{\circ}C$ )	10 %Vol	30 %vol	50 %vol	70 %vol	90 %vol	PF ( $^{\circ}C$ )
11.8	35	- 17	70.6	262	272	278	285	296	312	323

Les compositions en paraffines, naphthènes, et aromatiques sont égales respectivement à  $X_p=56.6$ ,  $X_n=34.66$ ,  $X_a=8.74$ .

Celles-ci ont été calculées par la méthode ndPA.

2.3/ Un autre exemple est le suivant: C'est un distillat lourd issu de la distillation TBP d'un pétrole brut de Hassi-Messaoud. L'intervalle de température d'ébullition est égal à [ 360 à 400 °C.

Les quelques propriétés expérimentales qui ont pu être déterminées sont (Données recueillies de l'IAP).

$$d_{15} = 0.8868, n_{20} = 1.4927, PA = 78.5^{\circ}C$$

$$C_g = +17^{\circ}C$$

$$^{\circ}API = 28.1$$

Les compositions en paraffines, naphtènes, et aromatiques sont respectivement égales à  $X_p = 63.3$ ,  $X_n = 19.9$ ,  $X_a = 16.8$ . Ces valeurs ont été calculées par la méthode ndPA.

2.4/ Deux autres exemples de fractions pétrolières ont été étudiés. Les données de ces deux fractions ont été tirées d'une thèse de projet de fin d'études «43».

Ces deux fractions ont été le résultat obtenue à partir d'une distillation atmosphérique puis sous vide effectuée sur un pétrole brut de Hassi-Messaoud.

Les données recueillies sont les suivantes:

N° de la fraction	densité à 20°C	$T_{mav}$ (K)	PA (°C)	n (à 20°C)	$X_p$	$X_n$	$X_a$
Fraction N°3	0.8378	646	81	1.464	67	25	8
Fraction N°6	0.8676	688	88	1.479	69.7	22.3	8

Nota bene

Dans la partie calcul, nous avons adopté les notations suivantes (notations qui figurent surtout dans les tableaux), à savoir:

Val exp: Veut dire valeurs expérimentales pour pouvoir différencier des valeurs calculées par les équations, mais elles ne constituent pas des valeurs réellement expérimentales, ce sont des valeurs calculées en admettant la validité de la loi d'additivité des propriétés, ceci étant valable pour tous les cas ou on avait à étudier, les corps purs, les mélanges de corps purs de mêmes familles, et les mélanges de corps purs de familles différentes.

Mais dès qu'il s'agit des exemples concernant les fractions pétrolières, les valeurs expérimentales notées Val exp sont réellement expérimentales (ou déterminées par abaques).

**PARTIE CALCUL**

DETERMINATION DES EQUATIONS PAR UNE METHODE NUMERIQUE  
POUR DES HYDROCARBURES DONT LA TEMPERATURE  
D'EBULLITION EST SUPERIEURE A 200°C

## 1. INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques considérées et les plus importantes sont au nombre de dix huit. Nous citerons la masse moléculaire  $MM$ , la densité  $d$ , la température d'ébullition  $T_{eb}$ , les propriétés critiques  $P_c, T_c, V_c$ , l'indice de réfraction  $n_D^{20}$ , la chaleur de vaporisation  $H_v$ , le point de congélation  $C_g$ , la chaleur spécifique  $C_p$ , la chaleur de combustion  $H_c$ , la réfraction molaire  $RM$ , la viscosité absolue  $VA$ , la tension superficielle  $TS$ , le point d'aniline  $PA$ , le facteur de caractérisation  $Kuop$ , le volume molaire  $VM$ , l'indice de corrélation  $I$ .

Le choix de la méthode numérique a été porté sur celle des moindres carrés. Une autre méthode (celle de l'interpolation du polynôme de NEWTON) a été utilisée dans un travail précédent pour des fractions légères et a donné des résultats très satisfaisants «23». La méthode des moindres carrés que nous nous sommes proposés d'utiliser présente l'avantage de donner un écart minimal entre les points expérimentaux et les points calculés par la méthode, et permet de mettre les équations sous la forme que nous désirons c'est à dire polynômiale, logarithmique.

L'élaboration d'équations qui lient les propriétés entre elles a été rendu possible par le programme écrit en langage basic, celui-ci permet d'avoir toutes les relations interpropriétés, il suffit uniquement d'introduire les données des corps purs. Les données expérimentales ont été tirées principalement de l'API project 44 «20» et figurent en annexe (2). Le programme de calcul en question donné en annexe (3), permet de traiter les quatre familles en même temps.

Le but attendu du travail est de trouver un type d'équations qui lie les propriétés entre elles, qui présente une forme assez simple quant à son utilisation et qui donne des écarts acceptables par rapport aux données expérimentales.

Nous rappelons les domaines de validité des équations en terme de température d'ébullition:

Paraffines : 617 - 722 K  
Oléfines : 615 - 721 K  
Naphtènes : 628 - 731 K  
Aromatiques : 627 - 727 K

## 2. APPLICATION DES EQUATIONS DE TYPE $Y_i=f(X_i)$

Les équations considérées sont de la forme :

$$Y_i = B_3 X_i^3 + B_2 X_i^2 + B_1 X_i^1 + B_4 \quad (1)$$

C'est un polynôme du troisième degré, la variable peut être l'une des quelconque variables citées ci dessus, et l'on peut ainsi calculer facilement  $Y_i$ .

Les équations ont été déterminées pour les quatre familles à savoir les paraffines, les oléfines, les naphthènes et les aromatiques.

Nous proposons d'illustrer dans les exemples ci après, les équations qui permettent de calculer toutes les autres propriétés en fonction de la température d'ébullition. Les équations figurent en pages 65, 67, 69, et 71.

### 2.1 Application des équations aux corps purs

Nous représentons dans le tableau 2.1, les résultats obtenus à partir de l'application des équations en fonction de la température d'ébullition, et ceci pour les quatre (04) familles, respectivement, les paraffines, les naphthènes, les aromatiques, et les oléfines. Les corps purs choisis sont l'eicosane, le tétradecylcyclohexane, le tétradecylbenzène et enfin l'eicosène.

Dans tous les tableaux de la partie calcul, figurent des calculs d'écarts, ceux-ci ont été calculés comme suit:

$$\text{Ecart (\%)} = \left| \frac{\text{Val calc} - \text{Val exp}}{\text{Val exp}} \right| \cdot 100$$

Val calc : représente valeurs calculées par les équations.

Val exp, ont été définis en page 62 .

Paraffines :C20-C30

$$MM = + 15.38E-07 * Teb^3 - 6.38E-04 * Teb^2 + 10.28E-02 * Teb + 10.07E+01$$

$$ERMAX = 0.02\%$$

$$Cg = -43.50E-08 * Teb^3 + 4.60E-04 * Teb^2 + 24.57E-02 * Teb + 85.01E+00$$

$$ERMAX = 0.06\%$$

$$Tc = -20.86E-08 * Teb^3 + 4.92E-05 * Teb^2 + 97.95E-02 * Teb + 19.15E+01$$

$$ERMAX = 0.01\%$$

$$Pc = + 16.94E-08 * Teb^3 - 2.14E-04 * Teb^2 + 10.56E-03 * Teb + 45.99E+00$$

$$ERMAX = 1.27\%$$

$$Vc = + 65.69E-10 * Teb^3 - 3.62E-06 * Teb^2 + 11.80E-04 * Teb + 20.79E-02$$

$$ERMAX = 0.02\%$$

$$d = -14.30E-11 * Teb^3 - 7.73E-08 * Teb^2 + 49.44E-05 * Teb + 54.66E-02$$

$$ERMAX = 0.01\%$$

$$n = + 13.34E-10 * Teb^3 - 2.99E-06 * Teb^2 + 23.14E-04 * Teb + 84.00E-02$$

$$ERMAX = 0.02\%$$

$$VA = + 17.21E-07 * Teb^3 - 1.35E-03 * Teb^2 - 27.92E-02 * Teb + 28.83E+01$$

$$ERMAX = 7.89\%$$



$$\text{VM} = + 17.59\text{E-}07 * \text{Teb}^3 - 6.24\text{E-}04 * \text{Teb}^2 + 15.28\text{E-}03 * \text{Teb} \\ + 17.48\text{E+}01$$

$$\text{ERMAX} = 0.02\%$$

$$\text{TS} = -39.79\text{E-}09 * \text{Teb}^3 + 2.88\text{E-}05 * \text{Teb}^2 + 31.54\text{E-}03 * \text{Teb} \\ + 73.66\text{E-}01$$

$$\text{ERMAX} = 0.02\%$$

$$\text{Hv} = -89.01\text{E-}06 * \text{Teb}^3 + 8.37\text{E-}02 * \text{Teb}^2 + 15.88\text{E+}00 * \text{Teb} \\ - 70.32\text{E+}02$$

$$\text{ERMAX} = 0.38\%$$

$$\text{Hc} = + 69.63\text{E-}07 * \text{Teb}^3 - 1.32\text{E-}02 * \text{Teb}^2 + 79.25\text{E-}01 * \text{Teb} \\ + 97.46\text{E+}02$$

$$\text{ERMAX} = 0.01\%$$

$$\text{Cp} = + 48.94\text{E-}08 * \text{Teb}^3 - 1.49\text{E-}05 * \text{Teb}^2 - 12.60\text{E-}02 * \text{Teb} \\ + 79.22\text{E+}00$$

$$\text{ERMAX} = 0.04\%$$

$$\text{Kuop} = + 45.17\text{E-}10 * \text{Teb}^3 - 7.73\text{E-}06 * \text{Teb}^2 + 76.02\text{E-}04 * \text{Teb} \\ + 10.32\text{E+}00$$

$$\text{ERMAX} = 0.01\%$$

$$\text{I} = + 17.98\text{E-}11 * \text{Teb}^3 - 4.68\text{E-}07 * \text{Teb}^2 + 43.94\text{E-}05 * \text{Teb} \\ + 12.97\text{E-}02$$

$$\text{ERMAX} = 0.03\%$$

$$\text{PA} = + 31.13\text{E-}08 * \text{Teb}^3 - 1.73\text{E-}04 * \text{Teb}^2 + 23.45\text{E-}04 * \text{Teb} \\ + 95.30\text{E+}00$$

$$\text{ERMAX} = 0.86\%$$

$$\text{RM} = + 39.53\text{E-}08 * \text{Teb}^3 + 3.29\text{E-}05 * \text{Teb}^2 - 13.95\text{E-}02 * \text{Teb} \\ + 75.68\text{E+}00$$

$$\text{ERMAX} = 0.03\%$$

## Olefines C20-C30

$MM = + 20.19E-07 * Teb^3 - 1.45E-03 * Teb^2 + 54.24E-02 * Teb$   
 $+ 23.95E+00$   
 (ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$Cg = -38.98E-08 * Teb^3 + 2.78E-04 * Teb^2 + 46.97E-02 * Teb$   
 $-15.84E-01$   
 (ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$Tc = -89.79E-09 * Teb^3 - 3.24E-04 * Teb^2 + 11.90E-01 * Teb$   
 $+ 17.08E+01$   
 (ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$Pc = + 11.87E-08 * Teb^3 - 1.54E-04 * Teb^2 + 16.25E-04 * Teb$   
 $+ 39.36E+00$   
 (ERMAX= .4 % ; ERMOY= .1 % )

$Vc = + 64.33E-10 * Teb^3 - 2.77E-06 * Teb^2 + 23.70E-05 * Teb$   
 $+ 48.30E-02$   
 (ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$d = + 76.60E-11 * Teb^3 - 1.80E-06 * Teb^2 + 15.53E-04 * Teb$   
 $+ 34.10E-02$   
 (ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$n = -73.66E-11 * Teb^3 + 1.25E-06 * Teb^2 - 59.38E-05 * Teb$   
 $+ 15.12E-01$   
 (ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$VA = + 20.64E-07 * Teb^3 - 1.87E-03 * Teb^2 - 45.75E-03 * Teb$   
 $+ 26.30E+01$   
 (ERMAX= 25.6 % ; ERMOY= 6.1 % )

$VM = + 21.34E-07 * Teb^3 - 1.21E-03 * Teb^2 + 30.49E-02 * Teb$   
 $+ 12.86E+01$   
 (ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{TS} = -57.59\text{E-}09 * \text{Teb}^3 + 6.37\text{E-}05 * \text{Teb}^2 + 74.01\text{E-}04 * \text{Teb} \\ + 13.43\text{E+}00$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{Hv} = + 15.56\text{E-}06 * \text{Teb}^3 - 1.37\text{E-}03 * \text{Teb}^2 + 15.66\text{E+}00 * \text{Teb} \\ + 16.34\text{E+}02$$

(ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{Hc} = -11.94\text{E-}07 * \text{Teb}^3 + 2.47\text{E-}03 * \text{Teb}^2 - 18.98\text{E-}01 * \text{Teb} \\ + 11.72\text{E+}03$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{Cp} = + 51.87\text{E-}08 * \text{Teb}^3 - 2.82\text{E-}05 * \text{Teb}^2 - 14.55\text{E-}02 * \text{Teb} \\ + 96.85\text{E+}00$$

(ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{Kuop} = + 32.10\text{E-}09 * \text{Teb}^3 - 6.30\text{E-}05 * \text{Teb}^2 + 44.84\text{E-}03 * \text{Teb} \\ + 18.18\text{E-}01$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{I} = + 38.80\text{E-}11 * \text{Teb}^3 - 8.57\text{E-}07 * \text{Teb}^2 + 66.98\text{E-}05 * \text{Teb} \\ + 89.53\text{E-}03$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{PA} = -82.65\text{E-}09 * \text{Teb}^3 + 1.57\text{E-}04 * \text{Teb}^2 + 12.58\text{E-}02 * \text{Teb} \\ - 35.93\text{E+}00$$

(ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$$\text{RM} = + 57.72\text{E-}08 * \text{Teb}^3 - 3.01\text{E-}04 * \text{Teb}^2 + 64.70\text{E-}03 * \text{Teb} \\ + 34.26\text{E+}00$$

(ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

## Naphtènes C20-C30

$$MM = + 34.97E-07 * Teb^3 - 4.16E-03 * Teb^2 + 21.69E-01 * Teb - 30.64E+01$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$Cg = -14.80E-07 * Teb^3 + 2.77E-03 * Teb^2 - 13.67E-01 * Teb + 42.97E+01$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$Tc = -16.25E-07 * Teb^3 + 3.03E-03 * Teb^2 - 12.34E-01 * Teb + 77.97E+01$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$Pc = + 42.61E-08 * Teb^3 - 7.27E-04 * Teb^2 + 34.87E-02 * Teb - 27.94E+00$$

(ERMAX= 2.4 % ; ERMOY= 1.2 % )

$$Vc = + 14.77E-06 * Teb^3 - 1.66E-02 * Teb^2 + 86.68E-01 * Teb - 13.79E+02$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$d = + 29.86E-11 * Teb^3 - 7.72E-07 * Teb^2 + 72.65E-05 * Teb + 59.95E-02$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$n = + 39.47E-10 * Teb^3 - 8.61E-06 * Teb^2 + 62.90E-04 * Teb - 74.49E-03$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$VA = + 37.10E-07 * Teb^3 - 5.41E-03 * Teb^2 + 24.80E-01 * Teb - 33.53E+01$$

(ERMAX= 4.1 % ; ERMOY= 1.8 % )

$$VM = + 38.04E-07 * Teb^3 - 4.25E-03 * Teb^2 + 21.05E-01 * Teb - 24.59E+01$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$TS = + 68.05E-10 * Teb^3 - 3.57E-05 * Teb^2 + 53.27E-03 * Teb$$

$$+ 10.58E+00$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$Hv = + 33.86E-08 * Teb^3 - 4.43E-04 * Teb^2 + 24.69E-02 * Teb$$

$$- 40.55E+00$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= .1 % )

$$Hc = + 22.63E-08 * Teb^3 - 4.87E-04 * Teb^2 + 34.83E-02 * Teb$$

$$+ 28.58E+00$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$Cp = + 63.39E-08 * Teb^3 - 6.78E-04 * Teb^2 + 32.68E-02 * Teb$$

$$- 38.72E+00$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

$$Kuop = + 14.24E-09 * Teb^3 - 3.15E-05 * Teb^2 + 27.93E-03 * Teb$$

$$+ 39.11E-01$$

(ERMAX= 0 % ; ERMOY= 0 % )

$$I = + 11.40E-10 * Teb^3 - 2.51E-06 * Teb^2 + 18.64E-04 * Teb$$

$$- 19.06E-02$$

(ERMAX= .1 % ; ERMOY= 0 % )

$$PA = -12.36E-07 * Teb^3 + 1.87E-03 * Teb^2 - 70.82E-02 * Teb$$

$$+ 10.96E+01$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= .1 % )

$$RM = + 98.67E-08 * Teb^3 - 1.01E-03 * Teb^2 + 45.57E-02 * Teb$$

$$- 39.30E+00$$

(ERMAX= .2 % ; ERMOY= 0 % )

## Aromatiques C20-C30

$$I = -5.154484E-09 *Teb^3 + 1.012653E-05 *Teb^2 + -6.622767E-03 *Teb + 1.726549$$

$$(ERmax = .2 \% \quad ERmoy = .1 \%)$$

$$Kuop = 1.033021E-07 *Teb^3 + -2.050108E-04 *Teb^2 + .1415532 *Teb + -21.43133$$

$$(ERmax = .1 \% \quad ERmoy = 0 \%)$$

$$Pc = -2.811185E-06 *Teb^3 + 5.816635E-03 *Teb^2 + -4.086457 *Teb + 982.6153$$

$$(ERmax = 6.8 \% \quad ERmoy = 3.6 \%)$$

$$MM = -1.185534E-05 *Teb^3 + 2.657595E-02 *Teb^2 + -18.2691 *Teb + 4202.995$$

$$(ERmax = .5 \% \quad ERmoy = .2 \%)$$

$$Hc = -7.12151E-05 *Teb^3 + .1355944 *Teb^2 + -84.58632 *Teb + 28084.34$$

$$(ERmax = 0 \% \quad ERmoy = 0 \%)$$

$$Cg = 7.010923E-07 *Teb^3 + -1.811359E-03 *Teb^2 + 1.894235 *Teb + -358.8981$$

$$(ERmax = .1 \% \quad ERmoy = 0 \%)$$

$$d = -1.457849E-08 *Teb^3 + 2.861471E-05 *Teb^2 + -1.867392E-02 *Teb + 4.906392$$

$$(ERmax = .2 \% \quad ERmoy = 0 \%)$$

$$Hv = -1.856191E-04 *Teb^3 + .4355422 *Teb^2 + -290.4619 *Teb + 71470.85$$

$$(ERmax = .2 \% \quad ERmoy = 0 \%)$$

$$VM = -8.802894E-06 *Teb^3 + 2.116397E-02 *Teb^2 + -14.89931 *Teb + 3513.571$$

$$(ERmax = .4 \% \quad ERmoy = .2 \%)$$

$$n = 2.781665E-09 *Teb^3 + -5.454118E-06 *Teb^2 + 3.536628E-03 *Teb + .7230112$$

$$(ERmax= 0 \% \quad ERmoy= 0 \%)$$

$$PA = -2.027696E-05 *Teb^3 + .0443484 *Teb^2 + -31.3539 *Teb + 7257.813$$

$$(ERmax= 3.5 \% \quad ERmoy= 2.1 \%)$$

$$TS = 1.770336E-07 *Teb^3 + -3.380197E-04 *Teb^2 + .2319756 *Teb + -24.46607$$

$$(ERmax= 0 \% \quad ERmoy= 0 \%)$$

$$VA = -1.359931E-05 *Teb^3 + 2.929857E-02 *Teb^2 + -20.6724 *Teb + 4802.129$$

$$(ERmax= 11.6 \% \quad ERmoy= 6.2 \%)$$

$$RM = -1.044823E-06 *Teb^3 + 3.148988E-03 *Teb^2 + -2.364763 *Teb + 593.8255$$

$$(ERmax= .2 \% \quad ERmoy= .1 \%)$$

$$Tc = -5.366975E-06 *Teb^3 + 1.026838E-02 *Teb^2 + -5.889544 *Teb + 1770.751$$

$$(ERmax= 0 \% \quad ERmoy= 0 \%)$$

$$Vc = -2.459555E-08 *Teb^3 + 6.123692E-05 *Teb^2 + -.0435961 *Teb + 10.31343$$

	Paraffines			Naphtènes			Aromatiques			Oléfines		
	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)
Cp	110.74	110.73	0.00	56.2	56.0	0.40	96.4	96.5	0.00	117.6	117.4	0.20
l	.2649	.2648	0.00	.2724	.2718	0.25	.2846	.2850	0.15	0.2676	0.2677	0.04
Kuop	13.13	13.13	0.00	12.55	12.56	0.08	12.19	12.18	0.10	13.03	13.01	0.15
Pc	10.8	11	2.00	9.85	9.87	0.20	14.14	14.0	1.00	9.7	9.8	1.10
MM	282.4	282.54	0.05	281.4	280.52	0.31	273.9	274.47	0.25	279.3	280.52	0.45
Hc	11246	11265	0.20	11130	11133	0.03	10801	10807	0.05	11209	11211	0.02
Cg	309.5	309.6	0.04	297.2	297.15	0.02	289.6	289.15	0.15	301.9	301.7	0.07
Hv	13722	13789	0.50	23667	23760	0.40	14827	14844	0.15	14383.5	14370	0.10
VM	359.8	359.8	0.00	342.2	341.3	0.30	322.2	322.4	0.06	355.5	354.4	0.35
n	1.4428	1.4425	0.02	1.4576	1.4579	0.02	1.4819	1.4818	0.00	1.4483	1.4480	0.02
PA	104.0	104.0	0.00	96.25	98	1.80	35.5	36.5	2.75	81.7	81.5	0.25
TS	28.44	28.46	0.07	31.6	31.65	0.15	31.73	31.72	0.00	28.68	28.69	0.04
RM	94.96	94.9	0.00	93.0	92.7	0.35	91.6	91.5	0.10	94.65	94.5	0.16
Tc	765.54	765.7	0.02	797.4	798.15	0.10	791.9	792.15	0.03	759.6	759.3	0.04
Vc	1.100	1.100	0.00	1.176	1.195	1.60	.990	0.991	0.10	1.08	1.08	0.00
d	0.7886	0.7886	0.00	.8252	.8253	0.00	0.8536	0.8548	0.15	0.7936	0.7950	0.20
Teb	-	616.95	-	-	628.15	-	-	627.15	-	-	615.55	-

Tableau N°2.1 : Résultats d'écarts des corps purs  
pour les quatre familles



## 2.2 Application des équations aux mélanges de corps purs de même famille

Nous avons appliqué les équations de type  $Y_i=f(X_i)$  aux mélanges de corps purs de même familles. Nous avons étudié les mélanges équivolumiques suivants et avons calculé les différentes propriétés.

### 2.2.1 Mélange équivolumique de deux constituants purs naphéniques

Les corps purs considérés sont le tétradecylcyclohexane et l'hexadecylcyclohexane.

La température moyenne d'ébullition  $(T_{eb})_m=639.4$  °K, et la densité  $(d)_m=0.826$ . Les résultats figurent sur le tableau 2.2. Nous admettons que la température mean average est assimilée à la température volumétrique qui sera considérée additive en volume.

Prop Val	MM	$T_{eb}$ (K)	$C_g$ (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ (Kcal /mol)
Val exp	293.6	639.4	301.4	805.0	9.179	1.259	356.6	24.9
Val calc	294.0	625.4	301.2	804.7	9.182	1.237	357.0	24.7
Ecart %	0.10	2.25	0.06	0.04	0.04	1.75	0.10	0.60
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ (Kcal /mole)
Val exp	31.8	0.272	99.8	97.1	1.457	59.0	12.61	111.2
Val calc	31.8	0.273	98.2	97.0	1.459	58.7	12.61	111.3
Ecart %	0.00	0.50	1.65	0.02	0.15	0.40	0.01	0.15

Tableau N° 2.2 : Application à un mélange de naphéniques

Commentaires:

Nous constatons que les écarts calculés sont corrects. L'hypothèse d'additivité semble être vérifiée pour ce cas de mélange de constituants purs naphéniques.

### 2.2.2 Mélange équivolumique de trois corps purs Paraffiniques

Le mélange équivolumique est constitué de trois corps purs à savoir: l'eicosane, le docosane, et le pentacosane. La température d'ébullition moyenne  $(T_{eb})_m = 642$  K et la densité  $d = 0.793$ . Les résultats figurent dans le tableau N°2.3.

Prop Val	MM	$T_{eb}$ (K)	$C_g$ (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml mole)	$H_v$ cal/mol
Val exp	312.5	642.0	317.1	784.9	9.487	1.217	395.0	14083
Val calc	310.8	638.0	317.4	785.3	9.434	1.211	393.0	14124
Ecart %	0.60	0.70	0.10	0.04	0.60	0.60	0.60	0.30
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	$C_p$ (cal/ mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	28.93	.2660	108.2	104.8	1.444	122.4	13.20	11244
Val calc	28.97	.2663	107.9	104.2	1.445	121.7	13.21	11255
Ecart %	0.15	0.15	0.30	0.60	0.15	0.60	0.10	0.10

Tableau N°2.3: Application à un mélange de paraffines

#### Commentaires:

Les écarts observés sont acceptables. Ce type d'équations convient à la détermination des propriétés d'un mélange de corps purs paraffiniques, l'erreur étant acceptable, il suffit donc d'une seule propriété pour pouvoir accéder aux autres.

### 2.2.3 Mélange équimoléculaire de trois corps purs Aromatiques

Nous avons étudié un mélange constitué de trois corps purs aromatiques, nous citons: Le tétradécylbenzène, l'hexadécylbenzène, et le nonadécylbenzène.

La température moyenne d'ébullition  $(T_{eb})_m = 651.6$  K et la densité  $d=0.855$ .

Nous avons représenté, les résultats de comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, dans le tableau N°2.4.

Prop	MM	$T_{eb}$ (K)	$C_g$ (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mole)	$H_v$ cal/mol
Val exp	304.5	651.6	300.0	808.0	12.1	1.109	357.7	15798
Val calc	302.7	631.0	300.3	807.5	11.8	1.102	355.6	15778
Ecart %	0.60	3.20	0.15	0.06	2.55	0.65	0.60	0.20
Prop	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml mole)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	32.15	.2847	50.0	101.5	1.481	108.1	12.33	10835
Val calc	32.15	.2846	47.4	101.0	1.481	107.6	12.34	10836
Ecart %	0.00	0.02	5.05	0.60	0.01	0.50	0.03	0.00

Tableau N°2.4: Application à un mélange d'aromatiques

#### Commentaires:

Les propriétés n'ont pas été déterminées expérimentalement, mais ont été calculées en supposant, en première approximation l'additivité des propriétés en question. Nous pouvons cependant avancer que globalement, les résultats donnés sont acceptables, exception faite pour le point d'aniline où l'erreur atteint 5%.

## 2.3 Application aux mélanges de corps purs issus de familles différentes (Fractions pétrolières simulées)

### 2.3.1 Application à un mélange de trois corps purs ayant chacun vingt atomes de carbone

La aussi, nous avons étudié un mélange équivolumentique de trois corps purs issus des paraffines, des naphthènes et des aromatiques. Les corps mis en présence sont : l'eicosane, le tétradécylcyclohexane, et le tétradécylbenzène.

La température moyenne d'ébullition  $(T_{eb})_m = 623.6$  K et la densité  $d = 0.823$ . Les résultats des comparaisons figurent dans le tableau N°2.5.

Prop Val	MM	$T_{eb}$ (K)	$C_g$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ ( l/ mole)	VM(ml /mole)	$H_v$ cal/mol
Val exp	278.7	623.6	298.0	785.0	11.7	1.092	340.2	17457
Val calc	278.2	-	297.7	784.6	11.8	1.082	339.7	17260
Ecart %	0.20	-	0.08	0.06	0.90	0.95	0.15	1.15
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_c$ (Kcal /mol)
Val exp	30.57	.2739	78.1	92.9	1.460	87.5	12.60	110.5
Val calc	30.64	.2741	76.9	92.8	1.459	87.4	12.58	110.4
Ecart %	0.25	0.04	1.70	0.15	0.01	0.15	0.08	0.07

Tableau N°2.5 : Application à un mélange de corps purs des trois familles.

Commentaires:

L'erreur est toujours importante pour le point d'aniline. L'erreur de 1.7% est en fait celle des naphthènes qui constituent un point intermédiaire entre les paraffines et les aromatiques.

### 2.3.2 Application à un mélange de trois corps purs ayant chacun vingt deux atomes de carbone

Nous avons réalisé un mélange équivolumique constitué de trois corps purs en C22 issues des trois familles paraffiniques naphténiques et aromatiques. La température d'ébullition moyenne  $(T_{eb})_m = 648.2$  K et la densité  $d = 0.826$ . Les écarts calculés sont représentés dans le tableau N°2.6.

Prop	MM	$T_{eb}$ (K)	$C_g$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ ( l/ mole)	VM(ml /mole)	$H_v$ cal/mol
Val exp	306.8	648.2	307.6	802.1	10.22	1.211	373.1	18656
Val calc	306.3	-	306.8	810.3	10.0	1.200	372.5	18466
Ecart %	0.20	-	0.25	1.10	2.25	0.95	0.15	1.10

Prop	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_c$ cal/mol
Val exp	31.0	.2746	85.0	102.2	1.461	96.8	12.72	11058
Val calc	31.1	.2749	83.5	102.0	1.461	96.8	12.32	11055
Ecart %	0.25	0.15	1.70	0.20	0.03	0.00	3.20	0.02

Tableau N°2.6 : Application à un mélange de corps purs des trois familles.

Commentaires:

L'erreur sur le point d'aniline est toujours du même ordre que précédemment. L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées est correct, malgré les imperfections des hypothèses admises. Nous pouvons dire en conclusion que pour une fraction pétrolière simulée, pour laquelle la composition en pourcentage paraffiniques, naphténiques et aromatiques est connu, il suffit de connaître une propriété moyenne de la fraction, pour déduire toutes les autres propriétés avec des écarts acceptables.

## 2.4 Application des équations aux fractions pétrolières

L'établissement de toutes ces équations a pour but la prédiction des propriétés des fractions pétrolières.

### 2.4.1 Application des équations de type $Y_i=f(X_i)$ à une charge de normales paraffines obtenue par chlatriation à l'urée

Après identification des constituants présents dans la charge de normales paraffines extraites du gas-oil par complexation à l'urée, nous avons déterminé expérimentalement certaines propriétés par exemple la densité, l'indice de réfraction, la température de congélation, les quelques propriétés restantes ont été calculées en supposant la validité de la loi d'additivité.

Les résultats d'écart obtenus figurent dans le tableau N°2.7

Prop	MM	T <sub>eb</sub> (K)	Cg (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>o</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	264.8	596.6	302.1	748.5	11.9	1.10	339.3	13256
Val calc	261.7	587.2	303.1	749.2	12.1	1.02	331.5	13332.7
Ecart %	1.20	1.60	0.35	0.10	2.00	7.65	2.35	0.60
Prop	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	VA(20°C (Cst)	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	.776	.2630	100.7	89.12	1.439	5.855	13.07	11301
Val calc	.784	.2633	101.2	88.10	1.438	6.972	13.06	11254.3
Ecart %	0.95	0.15	0.50	1.15	0.03	19.00	0.08	0.40

Tableau N°2.7: Application à une charge de normales paraffines

Commentaires:

Les écarts observés sont inférieurs à 3 %. Nous notons toutefois un écart de 8 % pour la volume critique et un écart de 19% pour la viscosité absolue. En ce qui concerne la viscosité, la littérature cite des écarts allant de 10 à 15%, ceci montre que la viscosité se laisse difficilement corrélérer avec d'autres propriétés. Un tel écart est un résultat prévisible.

#### 2.4.2 Application des équations au gas-oil lourd

C'est une coupe qui distille entre [250-360°C]. Nous avons appliqué pour cette coupe les équations de type  $Y_i=f(X_i)$  obtenues par la méthode des moindres carrés. Les résultats des écarts calculés figurent dans le Tableau N°2.8.

Propriétés	Val calc par Equation	Val Expérim ou calc	Ecart (%)
MM (g/mol)	230.7	230	0.35
$d_4^{20}$	0.8276	0.8458	2.15
$n_D^{20}$	1.4413	1.4654	1.65
$T_c$ (K)	739.5	752.6	1.75
Kuop	12.60	11.8	6.85
Cg (K)	284.5	256	11.15
I	0.2655	0.2766	4.00
RM (ml/mole)	77.4	75.2	2.85
PA (°C)	88.2	70.6	25.0

Tableau N°2.8 : Résultats d'application à un gaz-oil lourd

Commentaires:

La coupe envisagée se situe au dessous de l'intervalle que nous avons étudié. A l'exception du point de congélation, et du point d'aniline qui accuse un écart de 25%, les autres écarts sont acceptables. Ces équations semblent convenir à un intervalle qui se situe en dessous de l'intervalle étudié.

#### 2.4.3 Application à un distillat lourd de pétrole brut de Hassi Messaoud

La coupe étudiée est une coupe de distillat lourd du pétrole brut Algérien de Hassi Messaoud qui distille entre [360-400°C].

L'intervalle de température est assez large, mais n'ayant pas pu réaliser l'ASTM de cette coupe, nous prendrons en première approximation la température moyenne d'ébullition au milieu de l'intervalle. Nous avons porté sur le Tableau N°2.9, les résultats obtenus des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les équations.

Propriétés	Val Expérim	Val calc par Equation	Ecart (%)
MM (g/mol)	315	317.84	0.90
$d_4^{20}$	0.8837	0.8126	8.10
$n_D^{20}$	1.4927	1.4553	2.50
$T_o$ (K)	827.5	796.6	3.75
Kuop	11.94	12.97	8.70
I	0.2905	0.2713	6.60
RM (ml/mole)	103.6	106.2	2.55

Tableau N°2.9: Résultats d'application à un distillat lourd



Commentaires:

Les écarts observés ,pour ce cas ,sont élevés.Ceci peut provenir du fait que la température mean average a été prise au milieu de l'intervalle,l'écart entre le point initial et le point final étant large (40 ° C d'écart),l'approximation faite ne peut être acceptée, ce qui expliquerait les écarts élevés obtenus.

#### 2.4.4 Application des équations à deux fractions pétrolières lourdes issues d'une distillation d'un pétrole brut

Deux fractions pétrolières N°3 et N°6 provenant de la distillation d'un pétrole brut de Hassi Messaoud ont été étudiées«43».Connaissant les compositions en paraffines,naphtènes et en aromatiques ainsi que la température d'ébullition moyenne  $T_{\text{mav}}$  ou encore la densité  $d$ , nous avons calculé quelques propriétés ainsi que les écarts résultant des comparaisons effectuées sur les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.Les résultats figurent sur le tableau N°2.10 pour la fraction N°3 et sur le Tableau N°2.11 pour la fraction N°6.

Prop Val	MM	$T_{\text{eb}}$ (K)	I	$T_{\text{o}}$ (K)	$d_{40}$	$n_{\text{D}20}$	RM(ml /mole)	Kuop
Val exp	325	646	.2760	810.9	.8378	1.4642	107.1	12.43
Val calc	311.8	-	.2686	793.9	.8057	1.4555	104.2	13.11
Ecart %	4.10	-	2.80	2.10	4.00	0.60	2.80	5.50

Tableau N°2.10: Résultats d'application à la fraction pétrolière N°3

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	I	T <sub>c</sub> (K)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	RM(ml /mol)	Kuop
Val exp	371	688	.2840	852.6	.8676	1.4798	121.5	12.27
Val calc	369	713.4	.2700	821.7	.8317	1.4525	123.5	13.30
Ecart %	0.55	3.70	1.40	3.65	4.20	1.85	1.66	8.40

Tableau N°2.11: Résultats d'application à la fraction pétrolière N°6

Commentaires:

A l'exception du Kuop, l'ensemble des écarts observés sont inférieurs à 5 %. Nous pourrions conclure que ce type d'équations pourrait servir à la prédiction de certaines propriétés des fractions pétrolières. La conclusion aurait été plus générale si on avait la possibilité de tester ces équations sur un nombre plus grand de propriétés.

### 3. APPLICATION DES EQUATIONS DE TYPE

$$Y_i = A + B T_{eb} + C d$$

Les équations du type  $Y_i=f(X_i)$ , que nous venons de voir dans la première partie de ce travail, présentent tout de même une certaine difficulté quant à leur utilisation, manifestement, c'est des équations lourdes. Pour cela, nous avons essayé de proposer des équations plus fiables. Nous avons pensé à simplifier le polynôme en diminuant le degré, et avons essayé d'établir des équations qui requièrent la connaissance de deux propriétés relativement accessibles expérimentalement. Ces équations sont de la forme :

$$Y_i = A + B X_i + C Z_i \quad (2)$$

Pour ce type d'équations, nous pouvons réaliser toutes les combinaisons possibles du couple  $(X_i, Y_i)$  à utiliser, et nous avons opté pour les deux propriétés suivantes à savoir la température d'ébullition et la densité qui sont à notre sens faciles à obtenir expérimentalement.

Ces équations sont plus maniables, mais il est nécessaire de tester leur validité sur les corps purs, les mélanges de corps purs, et les mélanges complexes que sont les fractions pétrolières.

Les équations ont été déterminées pour les quatre familles et recouvrent quinze (15) propriétés. Les équations en question figurent en pages 85, 86, 87 et 88. De la même façon que précédemment nous avons essayé de les appliquer aux corps purs, aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières.

#### 3.1 Application aux corps purs

Dans le domaine [340 - 450 °C], nous avons étudié un corps pur ayant vingt atomes de carbone de chaque famille à savoir l'eicosane (paraffines), l'eicosène (oléfines), le tétradecylbenzène (aromatiques), et le tétradecylcyclohexane (naphtènes). Les résultats de l'application de ce type d'équations figurent dans le Tableau N°3.1.

Commentaires:

L'ensemble des écarts calculés, pour les quatre familles, sont inférieurs à 4%. Nous notons tout de même sur les soixantes valeurs deux écarts supérieurs à 5%. Nous pourrions conclure que ces équations donnent des résultats acceptables pour les corps purs.

## Paraffines

$$\text{MM} = -539.5699 + 1.325689 * \text{Teb} + 6.668591\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 1.4 %            ERMOY= .6 %)

$$\text{Cg} = 140.4332 + .2755155 * \text{Teb} - 1.394582\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= .2 %            ERMOY= .1 %)

$$\text{Tc} = 295.1034 + .763664 * \text{Teb} - 1.000823\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 0 %            ERMOY= 0 %)

$$\text{Pc} = 39.91853 - 4.743666\text{E-}02 * \text{Teb} + 3.824195\text{E-}04 * \text{d}$$

(ERmax= 3.1 %            ERMOY= 1.3 %)

$$\text{Vc} = -2.123682 + 5.198359\text{E-}03 * \text{Teb} + 2.508151\text{E-}05 * \text{d}$$

(ERmax= 1.5 %            ERMOY= .6 %)

$$\text{VM} = -604.8213 + 1.555488 * \text{Teb} + 7.854488\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 1.3 %            ERMOY= .5 %)

$$\text{TS} = 18.38956 + 1.646502\text{E-}02 * \text{Teb} - 1.626602\text{E-}04 * \text{d}$$

(ERmax= .3 %            ERMOY= .1 %)

$$\text{Hv} = 9004.601 + 7.935539 * \text{Teb} - .2473949 * \text{d}$$

(ERmax= 1.2 %            ERMOY= .6 %)

$$\text{Hc} = 11453.86 - .3095218 * \text{Teb} - 4.844729\text{E-}04 * \text{d}$$

(ERmax= 0 %            ERMOY= 0 %)

$$\text{Cp} = -208.8911 + .5154043 * \text{Teb} + 2.609939\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 1.4 %            ERMOY= .6 %)

$$\text{Kuop} = 11.07003 + 3.335759\text{E-}03 * \text{Teb} + 2.159892\text{E-}06 * \text{d}$$

(ERmax= 0 %            ERMOY= 0 %)

$$\text{I} = .2315399 + 5.41596\text{E-}05 * \text{Teb} - 1.808189\text{E-}07 * \text{d}$$

(ERmax= 0 %            ERMOY= 0 %)

$$\text{PA} = -14.60388 + .1910124 * \text{Teb} + 1.218834\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 1.2 %            ERMOY= .4 %)

$$\text{RM} = -177.1798 + .4387622 * \text{Teb} + 2.112537\text{E-}03 * \text{d}$$

(ERmax= 1.4 %            ERMOY= .6 %)

$$\text{n} = .537415 - 1.449457\text{E-}04 * \text{Teb} + 1.260401 * \text{d}$$

(ERmax= 0 %            ERMOY= 0 %)

## Naphtènes

$MM = -9149.448 + .348847 *Teb + 11151.34 * d$   
 (ERmax= 2.7 %           ERMOY= 1.1 %)

$Cg = 3734.382 + .7792175 *Teb - 4755.705 * d$   
 (ERmax= .6 %           ERMOY= .3 %)

$Tc = 6570.342 + 1.364669 *Teb - 8030.132 * d$   
 (ERmax= .3 %           ERMOY= .2 %)

$Pc = -884.1732 - .1582586 *Teb + 1202.997 * d$   
 (ERmax= 10 %           ERMOY= 4.2 %)

$Vc = -43400.55 + 1.877778 *Teb + 52562.84 * d$   
 (ERmax= 3 %           ERMOY= 1.2 %)

$n = 3.936443 + 3.588839E-04 *Teb - 3.275242 * d$   
 (ERmax= 0 %           ERMOY= 0 %)

$VM = -11265.78 + .3478808 *Teb + 13788.18 * d$   
 (ERmax= 2.7 %           ERMOY= 1.1 %)

$TS = 152.0268 + 2.952227E-02 *Teb - 168.2469 * d$   
 (ERmax= .2 %           ERMOY= .1 %)

$Hv = -824.8811 + 2.295769E-02 *Teb + 1010.007 * d$   
 (ERmax= 2.8 %           ERMOY= 1.2 %)

$Hc = 94.84226 - 1.767638E-03 *Teb + 21.32583 * d$   
 (ERmax= 0 %           ERMOY= 0 %)

$Cp = -2149.084 + .0452274 *Teb + 2635.729 * d$   
 (ERmax= 2.9 %           ERMOY= 1.2 %)

$Kuop = 36.35006 + .0080817 *Teb - 34.95683 * d$   
 (ERmax= 0 %           ERMOY= 0 %)

$I = .8077504 + 9.683562E-05 *Teb - .7228273 * d$   
 (ERmax= 0 %           ERMOY= 0 %)

$PA = 3914.805 + .5863948 *Teb - 5068.505 * d$   
 (ERmax= 2.2 %           ERMOY= 1.2 %)

$RM = -3138.814 + .1022948 *Teb + 3834.664 * d$   
 (ERmax= 2.8 %           ERMOY= 1.2 %)

## Oléfines

$$\text{MM} = 9283.798 + 3.895461 * \text{Teb} - 14336.31 * d$$

(ERmax= 1.3 %      ERMOY= .5 %)

$$\text{Cg} = -1622.825 - .1359707 * \text{Teb} + 2525.629 * d$$

(ERmax= .1 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{Tc} = -1856.387 + .0521885 * \text{Teb} + 3248.702 * d$$

(ERmax= .1 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{Pc} = 371.5942 + 4.313808\text{E-}02 * \text{Teb} - 488.3517 * d$$

(ERmax= 1.6 %      ERMOY= .8 %)

$$\text{Vc} = 39.77807 + 1.616404\text{E-}02 * \text{Teb} - 61.17024 * d$$

(ERmax= 1.6 %      ERMOY= .6 %)

$$n = 3.91225 + 7.471396\text{E-}04 * \text{Teb} - 3.675242 * d$$

(ERmax= .1 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{TS} = -186.2344 - 3.866004\text{E-}02 * \text{Teb} + 300.1949 * d$$

(ERmax= .2 %      ERMOY= .1 %)

$$\text{Cp} = 3907.055 + 1.590195 * \text{Teb} - 5995.946 * d$$

(ERmax= 1.4 %      ERMOY= .5 %)

$$\text{Hv} = 133047.5 + 71.4493 * \text{Teb} - 204508.7 * d$$

(ERmax= .5 %      ERMOY= .2 %)

$$\text{Hc} = 32026.28 + 5.218989 * \text{Teb} - 30204.14 * d$$

(ERmax= .1 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{Kuop} = 18.72537 + 5.731715\text{E-}03 * \text{Teb} - 11.6137 * d$$

(ERmax= 0 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{PA} = -176.0946 + .1929684 * \text{Teb} + 174.6296 * d$$

(ERmax= 0 %      ERMOY= 0 %)

$$\text{RM} = 3228.995 + 1.329875 * \text{Teb} - 4970.754 * d$$

(ERmax= 1.4 %      ERMOY= .5 %)

$$\text{VM} = 11821.52 + 4.807985 * \text{Teb} - 18140.35 * d$$

(ERmax= 1.4 %      ERMOY= .5 %)

Propriétés = f(Teb,d)

Aromatiques

MM= 340.509 + 1.391508 \*Teb -1103.764 \* d  
(ERmax= 1.7 % ERMOY= .7 %)

Cg= 484.3135 + .4042377 \*Teb-523.6959 \* d  
(ERmax= .3 % ERMOY= .1 %)

Tc= 1225.199 + .6193756 \*Teb-960.2915 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

Pc= -65.96765 -8.057081E-02 \*Teb+ 152.5494 \* d  
(ERmax= 7.4 % ERMOY= 4.1 %)

Vc= 3.376572 + 5.44661E-03 \*Teb-6.808869 \* d  
(ERmax= 1.8 % ERMOY= .8 %)

n= 2.346458 -2.184909E-05 \*Teb-.995619 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

VM= 551.5279 + 1.636169 \*Teb-1475.027 \* d  
(ERmax= 1.7 % ERMOY= .7 %)

TS= 62.02189 + 1.789429E-02 \*Teb-48.59295 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

Hv= 25033.93 + 43.61745 \*Teb-44056.24 \* d  
(ERmax= .7 % ERMOY= .3 %)

Hc= -261.0107 + .9875182 \*Teb+ 12231.23 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

Cp= 150.0629 + .5293859 \*Teb-452.9469 \* d  
(ERmax= 1.6 % ERMOY= .7 %)

Kuop= 13.54416 + 6.185766E-03 \*Teb-6.127023 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

I= -.0616666 -7.439989E-06 \*Teb+ .4109746 \* d  
(ERmax= 0 % ERMOY= 0 %)

PA= -247.6122 + .7796855 \*Teb-247.2908 \* d  
(ERmax= 17.8 % ERMOY= 5.8 %)

RM= 264.3124 + .4600267 \*Teb-541.5033 \* d  
(ERmax= 1.7 % ERMOY= .7 %)

	Paraffines			Oléfines			Naphtènes			Aromatiques		
	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)	Valeurs calculé	Valeurs expérim	Ecart (%)
Cp	109.1	110.7	1.50	119.1	117.4	1.50	54.6	56.2	2.90	94.9	96.5	1.70
I	0.2649	0.2648	0.06	-	0.2677	-	0.2720	0.2718	0.08	0.2849	0.2850	0.01
Kuop	13.12	13.13	0.03	13.02	13.01	0.03	12.57	12.56	0.10	12.18	12.18	0.00
Pc	10.65	11.0	3.20	9.9	9.8	1.10	9.25	9.87	6.30	13.90	14.0	0.70
MM	278.3	282.5	1.50	284.5	280.5	1.35	272.9	280.5	2.75	269.69	274.5	1.75
Hc	11453.5	11265	1.70	11226	11211	0.14	11133	11133	0.00	10813	10807	0.06
Cg	310.4	309.6	0.30	301.3	301.7	0.15	298.9	297.1	0.65	290.2	289.2	0.35
Hv	13900	13789	0.80	14444	14370	0.55	23098	23760	2.80	14729	14844	0.80
VM	354.8	359.8	1.40	359.5	354.4	1.45	332.1	341.3	2.70	316.8	322.4	1.75
n	1.4419	1.4425	0.04	1.4503	1.4480	0.20	1.4588	1.4579	0.07	1.4817	1.4818	0.00
PA	103.2	104	0.75	81.51	81.5	0.02	100.1	98	2.15	30.0	36.5	18.0
TS	28.55	28.46	0.30	28.62	28.69	0.25	31.72	31.65	0.25	31.70	31.72	0.04
RM	93.5	95.0	1.55	95.85	94.5	1.45	90.2	92.75	2.75	89.9	91.5	1.75
Tc	766.2	765.7	0.07	758.5	759.26	0.15	800.3	798.2	0.30	792.8	792.2	0.08
Vc	1.0834	1.100	1.50	1.097	1.080	1.65	1.159	1.195	3.10	0.972	0.991	1.90
d	-	0.788	-	-	0.795	-	-	0.825	-	-	0.854	-
Teb	-	616.9	-	-	615.5	-	-	628.1	-	-	627.1	-

Tableau N°3.1: Résultats d'écarts des corps purs  
pour les quatre familles



### 3.2 Application à un mélange de corps purs de même famille

Pour la détermination de certaines propriétés que nous n'avons pas pu avoir expérimentalement, nous avons admis l'hypothèse d'additivité des propriétés.

#### 3.2.1 Application à un mélange de corps purs paraffiniques

Les corps purs intervenant dans le mélange sont le l'eicosane, le docosane, et le pentacosane en proportions équivolumiques. La température d'ébullition moyenne est égale à 641.9 K et la densité est égale à 0.793. Les résultats des comparaisons figurent dans le Tableau N°3.2.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>o</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	312.6	641.9	317.1	784.9	9.694	1.150	395.0	14083
Val calc	311.5	-	317.3	785.4	9.467	1.213	393.7	14099
Ecart %	0.35	-	0.07	0.05	0.25	0.40	0.35	0.15
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml mole)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	28.93	.2660	108.3	104.9	1.444	122.4	13.20	11243.9
Val calc	28.96	.2663	108.0	104.5	1.444	121.9	13.21	11255
Ecart %	0.10	0.10	0.20	0.35	0.03	0.35	0.10	0.10

Tableau N°3.2: Résultats pour un mélange de corps purs paraffinique

Commentaire:

La aussi, l'erreur n'est pas significative, l'accord est très acceptable

### 3.2.2 Application au mélange de deux corps purs naphthéniques

Le mélange est constitué de deux corps purs en des proportions équivolumiques, à savoir : le tétradécylcyclohexane, et l'hexadécylcyclohexane. La température d'ébullition moyenne est égale à 639.4 K et la densité est égale à 0.825. Les résultats des écarts observés figurent dans le Tableau N°3.3.

Prop	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	293.6	639.4	301.4	804.9	9.179	1.259	356.6	24.86
Val calc	281.2	-	305.9	812.6	7.933	1.200	341.4	23.75
Ecart %	4.50	-	1.50	0.95	13.60	4.70	4.30	4.50
Prop	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	31.80	.2719	99.81	97.1	1.457	58.98	12.61	11122
Val calc	31.98	.2728	104.7	92.8	1.462	56.12	12.65	11132
Ecart %	0.60	0.35	4.96	4.40	0.30	4.90	0.35	0.09

Tableau N°3.3: Résultats pour un mélange de corps purs naphthéniques

Commentaires:

Les erreurs commencent à être importantes, l'erreur la plus importante est pour la pression critique, pour les autres propriétés, l'erreur ne dépasse pas 5%.

### 3.2.3 Application au mélange de corps purs aromatiques

Nous avons également pour ce cas étudié un mélange équivolumique de trois corps purs aromatiques à savoir le tétradécylbenzène, l'hexadécylbenzène, et le nonadécylbenzène. La température d'ébullition moyenne est égale à 651.6 ° K et la densité d est égale à 0.854. Nous représentons les écarts par rapport aux valeurs expérimentales dans le Tableau N°3.4.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mole)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	304.5	651.6	299.9	808.0	12.08	1.108	357.8	15798
Val calc	303.9	-	300.2	808.2	11.89	1.107	357.2	15806
Ecart %	0.20	-	0.10	0.02	1.55	0.20	0.20	0.05
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	32.15	.2847	50.0	101.5	1.481	108.1	12.33	10835
Val calc	32.15	.2847	49.0	101.3	1.481	107.9	12.33	10828
Ecart %	0.00	0.00	1.80	0.16	0.02	0.20	0.02	0.07

Tableau N°3.4: Résultats pour un mélange de corps purs aromatiques

Commentaires :

L'ensemble des résultats d'écart obtenus pour les cas de mélanges de corps purs de même famille sont acceptables.

### 3.3 Application au mélange de corps purs de familles différentes

#### 3.3.1 Exemple N°1 de la fraction pétrolière simulée.

Le mélange équivolumique réalisé est constitué de trois constituants purs ayant vingt (20) atomes de carbone issus des trois familles paraffiniques, aromatiques et naphténiques, et qui sont respectivement l'eicosane, le tétradecylbenzène, et le tétradecylcyclohexane. La température moyenne d'ébullition est égale à 623.6 K et la densité  $d$  est égale à 0.823. Les résultats des écarts calculés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées figurent dans le Tableau N°3.5

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>o</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mol)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	278.7	623.6	298.0	785.0	11.67	1.092	340.2	17457
Val calc	278.5	-	307.1	800.9	9.062	1.110	341.5	16881
Ecart %	0.20	-	3.10	2.10	22.35	1.70	0.40	3.30
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol)	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	30.6	.2739	78.0	92.9	1.460	87.5	12.59	11049
Val calc	31.3	.2699	81.0	94.7	1.486	89.5	12.68	10912
Ecart %	2.40	1.50	3.70	1.95	1.80	2.30	0.70	1.25

Tableau N°3.5: Résultats d'écarts d'un mélange de corps purs de familles différentes

### 3.3.2 Exemple N°2 de la fraction pétrolière simulée

Les corps purs choisis ont vingt deux (22) atomes de carbone issus de chacune des trois familles paraffinique, naphthénique et aromatique et qui sont le docosane, l'hexadecylbenzène et l'hexadecylcyclohexane. Le mélange équivolument choisi a une température moyenne d'ébullition de 648.2 K et une densité égale à 0.826.

Les écarts observés sont représentés dans le Tableau N°3.6

Prop	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mol)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	306.8	648.2	307.6	802.1	10.22	1.211	373.1	18656
Val calc	311.9	-	314.6	815.7	7.84	1.250	380.6	18391
Ecart %	1.70	-	2.35	1.70	23.30	3.20	2.00	1.50

Prop	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal g.mol.k	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	31.1	.2746	85.0	102.2	1.461	96.8	12.72	11058
Val calc	31.6	.2709	89.7	106.2	1.485	100.3	12.79	10930
Ecart %	1.85	1.40	5.70	3.95	1.70	3.60	0.60	1.20

Tableau N°3.6: Résultats d'écarts pour un mélange de corps purs de famille différentes

Commentaires:

Sur les deux exemples étudiés, tous les écarts calculés sont inférieurs à 4%. Par contre, nous retrouvons l'erreur importante pour la pression critique. L'équation ne peut être utilisée dans ces conditions. Pour les autres l'erreur maximum est autour de 5%. Les équations sont globalement acceptables.

### 3.4 Application des équations aux fractions pétrolières

De la même manière que précédemment, l'établissement de ces équations a pour but la détermination des propriétés des fractions pétrolières.

#### 3.4.1 Application des équations de type $Y_i = f(T_{eb}, d)$

à une charge de normales paraffines extraites à l'urée.

A partir de connaissance de la température d'ébullition moyenne de la fraction, ainsi que sa densité, nous avons calculé quelques propriétés, que nous avons comparé aux propriétés obtenues par expérience ou calculées par corrélations ou abaques. Les résultats figurent dans le tableau N°3.7

Prop	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mole)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	264.8	596.6	302.2	748.5	11.9	1.1021	339.3	13256
Val calc	251.4	-	304.8	750.7	11.6	0.977	323.2	13739
Ecart %	5.10	-	0.90	0.30	2.30	11.35	4.75	3.70

Prop	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.k)	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	0.776	.2630	100.7	89.1	1.429	104.0	13.06	11301
Val calc	-	.2638	99.4	84.6	1.439	98.6	13.0	11265
Ecart %	-	0.35	1.30	5.10	0.70	5.30	0.08	0.35

tableau N°3.7: Résultats des écarts obtenus pour une charge de normales paraffines.

Commentaires:

Nous constatons que les écarts observés sont inférieurs à 5 %, exception faite pour le volume critique où l'écart atteint un pourcentage de 11.5 %.

Nous pourrions dire qu'il est donc possible, à partir de la connaissance de la température moyenne d'ébullition ou de la densité, d'approcher une dizaine de propriétés, pour une charge paraffinique.

L'application des équations relatives aux paraffines donne dans l'ensemble des résultats corrects.

### 3.4.2 Application des équations aux fractions pétrolières issues d'une distillation TBP

Les équations de ce type ont été appliquées à deux fractions pétrolières N°3 et N°6. Les résultats de l'application figurent sur le tableau N°3.8.

Propriétés	Fraction N°3			Fraction N°6		
	Val calc	Val exp	Ecart (%)	Val calc	Val exp	Ecart (%)
$d_4^{20}$	-	.8378	-	-	.8676	-
$n_D^{20}$	1.481	1.464	1.15	1.484	1.479	0.30
Kuop	12.92	12.43	4.00	12.89	12.27	5.15
PA(°C)	88.6	81	9.50	69.7	88	20.80
MM	342.1	325	5.26	457.5	371	23.5
Tc(K)	774.9	811	4.50	758.3	852.6	11.00
RM(ml/mo)	114.8	107.1	7.25	153.4	121.4	26.50
I	.2669	.2760	3.40	.2656	.2839	6.50
Teb(K)	-	646	-	-	688	-

Tableau N°3.8: Résultats des écarts obtenus pour deux fractions pétrolières

Commentaires:

Nous constatons que pour la fraction N°3, cinq (05) propriétés présentent un écart inférieur à 5 %, l'écart le plus important qui atteint 10 % affecte le point d'aniline.

Nous expliquons cet écart par le fait que les valeurs des points d'aniline, pour les trois familles n'ont pas été déterminées par expérience, ni par des équations empiriques, mais ont été obtenues à partir d'une extrapolation réalisée sur un abaque.

Par contre, pour la fraction N°6, tous les écarts sont très élevés.

Ce que nous pouvons dire en conclusion est que la comparaison se fait par rapport à des propriétés, qui pour la plupart, sont calculées par des corrélations ou déduites par abaques, de plus les calculs se font par pondération à partir de la connaissance de la composition en paraffines, naphthènes et aromatiques calculés par ndPA. Nous ne pouvons donc pas affirmer que ces équations ne conviennent pas aux fractions pétrolières.

#### 4. EQUATIONS DE TYPE $Y_x = F(\text{LN } X_x)$

L'inconvénient des équations précédentes, est qu'elles ne sont pas d'un maniement facile. Nous avons alors pensé à chercher des équations dont le maniement est relativement plus facile. Dans ce but, nous avons minimisé le nombre de constantes ou coefficients qui affectent chaque variable, et nous avons essayé d'établir une équation plus générale pour chaque propriété, et qui ne fait intervenir que deux (02) constantes dont l'une est commune aux trois familles, paraffines naphtènes et aromatiques, cette équation est de la forme:

$$\text{Exp } Y_i = B_i + A \text{ Ln } (X_i) \quad (3)$$

Exp: représente l'exponentielle.

Ln : représente le logarithme népérien.

$i = i_p$  : indice correspondant aux paraffines

$i = i_n$  : indice correspondant aux naphtènes

$i = i_a$  : indice correspondant aux aromatiques

A : est une constante commune aux trois familles.

De la même façon que pour les deux cas précédents, nous essayerons de tester la validité de cette équation. Nous l'avons appliquée aux corps purs, aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières.

Dans cette équation,  $X_i$  a été choisi et représente la température d'ébullition. L'équation générale s'écrit alors:

$$\text{Exp}(Y_i) = B + A \text{ Ln } (T_{eb})_i$$

A, B sont des constantes qui ont été déterminées et figurent dans le tableau N°4.1

$Y_i$  représente la propriété que nous désirons calculer.

##### 4.1 Application des équations aux corps purs

Nous présentons dans les tableaux N°4.2, N°4.3, N°4.4, respectivement pour les familles des paraffines, naphtènes et aromatiques, les valeurs des écarts calculés entre celles calculées par ces équations et les valeurs expérimentales (calculées par corrélations ou déduites par abaques) pour un corps pur choisi ayant vingt (20) atomes de carbone à savoir l'eicosane (paraffine), le tétradecylcyclohexane (naphtènes) et le tétradecylbenzène.



	A	B <sub>paraffines</sub>	B <sub>naphtènes</sub>	B <sub>aromatique</sub>
RM(ml/mol)	2.647207	- 12.47088	- 12.52963	- 12.53107
I	6.671 E-02	- 1.751145	- 1.731558	- 1.692227
PA(°C)	3.111582	- 15.5239	- 15.64456	- 16.08358
MM	2.660272	- 11.46234	- 11.50834	- 11.51673
Cg(K)	0.7245811	+ 1.068652	+ 1.029539	+ 1.016267
T <sub>0</sub> (K)	0.5561977	+ 3.074236	+ 3.095467	+ 3.08899
VM(ml/ mol)	2.580859	- 10.71835	- 10.80046	- 10.83751
TS(dyn/cm)	0.347875	+ 1.118369	+ 1.209753	+ 1.217676
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	2.36905 E-2	+ 0.2163687	+ 0.224779	+ 0.2380505
VA(cpoise)	10.51524	- 65.80202	- 65.74713	- 65.80015
Cp(cal/gmol)	2.74413	- 12.94651	- 13.65431	- 13.09179
Kuop	0.2506763	+ 0.9568233	+ 0.9165068	+ 0.8922102
H <sub>v</sub> (cal/ mol)	1.55546	- 0.5559203	- 6.768423	- 0.402649
H <sub>0</sub> (cal/g)	9.97876 E-3	+ 9.26276	+ 4.647532	+ 9.22808
V <sub>0</sub> (ml/gmol)	2.831313	- 18.12307	- 11.14769	- 18.24
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0.0827519	- 0.7615064	- 0.7256815	- 0.6968957
P <sub>0</sub> (atm)	-4.758984	+ 33.04256	+ 32.95466	+ 33.25815

Tableau N°4.1: Tableau des constantes des équations de type  

$$\text{Exp}(Y_i) = B + A \text{Ln} (T_{eb})_i$$

Paraf- -fines	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ cal/mol
Val exp	282.5	.7886	309.6	765.7	11.00	1.100	359.8	13789
Val calc	278.5	.7946	306.1	771.0	11.79	1.069	351.8	12551
Ecart %	1.50	0.80	1.20	0.75	7.20	2.75	2.25	9.00
Paraf- -fines	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	28.46	.2648	104	94.9	1.442	110.7	13.13	11265
Val calc	28.59	.2664	87.15	93.4	1.445	108.2	13.03	11236
Ecart %	0.50	0.70	16.25	1.65	0.25	2.50	0.80	0.30

Tableau N°4.2: Résultats des écarts pour un corps pur paraffinique.

Naphtène	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ (Kcal /mole)
Val exp	280.5	.8253	297.1	798.1	9.87	1.194	341.3	23.76
Val calc	265.9	.8236	294.4	787.5	10.79	1.144	324.1	25.15
Ecart %	5.50	0.20	0.95	1.40	9.50	4.25	5.00	6.00
Naphtène	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	31.65	.2718	98	92.75	1.458	56.2	12.56	11133.3
Val calc	31.33	.2717	77.22	88.00	1.458	53.3	12.51	11123.5
Ecart %	1.00	0.02	21.5	5.00	0.00	5.25	0.40	0.09

Tableau N°4.3: Résultats des écarts pour un corps pur naphténique.

Aroma= tiques	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_b$ (K)	$P_b$ (atm)	$V_b$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ cal/mol
Val exp	274.5	.8548	289.1	792.1	14.0	0.991	322.4	14844
Val calc	263.7	.8477	290.5	782.5	14.6	0.952	312.3	14630
Ecart %	4.00	0.85	0.50	1.25	5.00	4.00	3.20	1.45
Aroma= tiques	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_u$ cal/mol
Val exp	31.72	.2850	36.5	91.5	1.482	96.5	12.18	10807
Val calc	31.58	.2826	49.78	87.95	1.477	93.5	12.21	10853
Ecart %	0.45	0.90	36.00	4.00	0.30	3.00	0.30	0.45

Tableau N°4.4: résultats des écarts pour un corps pur aromatique

Commentaires:

D'après ces résultats, les écarts obtenus pour les corps purs sont acceptables. Comme constaté précédemment dans le cas d'équations du type  $Y_A = f(T_{eb}, d)$ , l'écart obtenu pour le point d'aniline pour les trois familles reste élevé. Nous pensons que pour les mêmes raisons, les valeurs des corps purs ayant été extrapolées à partir d'un abaque, ne peuvent pas être corrélées avec ce type d'équations.

#### 4.2 Application aux mélanges de corps purs de même famille

Nous avons étudié les mêmes cas de mélanges que pour les deux cas précédents:

##### 4.2.1 Application à un mélange de corps purs paraffiniques

Le mélange équivolument étudié est constitué de trois corps purs paraffiniques à savoir l'eicosane, le docosane et le pentacosane. La température moyenne d'ébullition du mélange est  $(T_{eb})_m = 642.0$  K. Les résultats des écarts figurent dans le Tableau N°4.5

Prop Val	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mol.)	$H_v$ cal/mol
Val exp	312.5	.7934	317.1	784.9	9.695	1.150	394.9	14083
Val calc	309.5	.7973	315.0	788.2	9.858	1.197	389.8	13355
Ecart %	1.00	0.50	0.65	0.45	0.70	4.10	1.50	5.20

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	28.9	.2660	108.5	104.9	1.444	122.4	13.2	11244
Val calc	30.0	.2672	98.6	103.7	1.447	120.6	13.16	11240
Ecart %	0.25	0.45	9.90	1.10	0.25	1.45	0.30	0.05

Tableau N°4.5: Résultats des écarts pour un mélange de corps purs paraffiniques

#### 4.2.2 Application à un mélange de corps purs naphthéniques

Le mélange équivolumentique est constitué de deux corps purs naphthéniques, le tétradécylcyclohexane ainsi que l'hexadécylcyclohexane. La température moyenne d'ébullition du mélange est  $T_{ebm} = 639.4$  K. Les résultats des écarts calculés figurent dans le Tableau N°4.6

Prop Val	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_o$ (K)	$P_o$ (atm)	$V_o$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ (Kcal /mole)
Val exp	293.6	.8257	301.4	805.0	9.179	1.259	356.6	24.86
Val calc	292.5	.8261	302.1	803.4	9.106	1.266	355.4	26.594
Ecart %	0.40	0.05	0.25	0.20	0.80	0.60	0.35	6.97
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_o$ cal/mol
Val exp	31.8	.2719	99.8	97.0	1.457	58.9	12.61	11122.4
Val calc	31.7	.2724	86.3	96.8	1.459	58.8	12.63	11127.4
Ecart %	0.25	0.20	13.5	0.30	0.15	0.30	0.15	0.05

Tableau N°4.6: Résultats des écarts pour un mélange de corps purs naphthéniques

#### 4.2.3 Application à un mélange de corps purs aromatiques

Le mélange équivolument étudié est formé de trois corps purs aromatiques, le tétradécylbenzène, l'hexadécylbenzène, et le nonadécylbenzène. La température moyenne d'ébullition du mélange  $T_{ebm} = 651.6$  K. Les résultats des écarts calculés ont été regroupés dans le Tableau N°4.7

Prop Val	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ ( l/ mole)	VM(ml /mol)	$H_v$ cal/mol
Val exp	304.5	.8546	300.0	808.0	12.08	1.109	357.7	15798
Val calc	305.0	.8515	302.0	806.5	11.27	1.111	359.7	15929
Ecart %	0.20	0.40	0.80	0.20	6.75	0.20	0.55	0.85

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	$C_p$ (cal/ g.mol.K)	Kuop	$H_c$ cal/mol
Val exp	31.1	.2847	50.0	101.5	1.481	108.1	12.33	10835
Val calc	32.2	.2837	59.0	101.6	1.479	108.7	12.38	10858
Ecart %	0.15	0.40	18.22	0.20	0.15	0.55	0.40	0.25

Tableau N°4.7: Résultats des écarts pour un mélange de corps purs aromatiques.

Commentaires:

L'ensemble des écarts observés pour les trois cas étudiés sont acceptables. Nous constatons tout de même que le point d'aniline présente l'écart le plus élevé.

#### 4.3 Application aux mélanges de corps purs de familles différentes

Les corps purs choisis ont vingt (20) atomes de carbone issus de chacune des trois familles paraffinique, naphténique et aromatique. Les corps en question sont l'eicosane, le tétradecylbenzène et le tétradecylcyclohexane. Le mélange équivolument choisi a une température moyenne d'ébullition de 623.6 K et une densité égale à 0.823.

Les écarts observés sont représentés dans le Tableau N°4.8

Prop Val	MM	$d_4^{20}$	Cg (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	278.7	.8233	297.9	785.0	11.67	1.092	340.2	17457
Val calc	276.7	.8229	298.7	784.5	11.82	1.085	337.6	17750
Ecart %	0.75	0.05	0.30	0.08	1.35	0.70	0.75	1.70

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	30.6	.2740	78.2	92.9	1.460	87.5	12.59	11050
Val calc	30.7	.2738	73.0	92.2	1.459	87.2	12.59	11054
Ecart %	0.35	0.05	6.60	0.80	0.02	0.30	0.02	0.05

Tableau N°4.8: Résultats des écarts pour un mélange de corps purs de familles différentes.

Commentaires:

Les écarts observés sont corrects, nous constatons que l'écart observé pour le point d'aniline a diminué par comparaison à ceux obtenus pour les mélanges de mêmes famille.

#### 4.4 Application aux fractions pétrolières

##### 4.4.1 Application à une charge de normale paraffines obtenues par chlatriation à l'urée à partir d'un gas-oil

Nous avons appliqué ces équations, à une charge de normales paraffines obtenues par chlatriation à l'urée.

Les résultats des écarts calculés figurent dans le tableau N°4.9.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	264.8	596.6	302.2	748.5	11.89	1.102	339.4	13256
Val calc	254.7	-	298.7	756.7	13.82	0.973	322.7	11913
Ecart %	3.85	-	1.15	1.10	9.75	11.70	4.95	10.0
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	29.5	.2630	100.7	89.1	1.439	104.0	13.07	11301
Val calc	28.26	.2658	78.5	85.5	1.444	98.7	12.92	11232
Ecart %	4.20	1.10	22.0	4.15	0.40	5.20	1.15	0.60

Tableau N°4.9: Résultats des écarts obtenus pour une charge de normales paraffines.

Commentaires:

Les écarts observés permettent de dire que ce type d'équations peut être utilisé pour approcher des propriétés d'une charge complexe composée de constituants définis, connus et appartenant à la famille des paraffines.

#### 4.4.2 Application aux fractions pétrolières 3 et 6 issues de la distillation fractionnée d'un pétrole brut algérien

Certaines propriétés expérimentales ont été déterminées soit par expérience, soit déduites à partir de corrélations ou abaques.

Nous représentons dans le tableau N°4.10, les résultats des écarts obtenus.



Propriétés	Fraction N°3			Fraction N°6		
	Prop calc	Prop exp	Ecart (%)	Prop calc	Prop exp	Ecart (%)
$d_4^{20}$	.8092	.8378	3.45	.8126	.8676	6.35
$n_D^{20}$	1.453	1.464	0.80	1.454	1.479	1.70
Kuop	12.98	12.43	4.50	13.21	12.27	7.65
PA(°C)	94.2	81	16.35	115	88	30.70
MM	309.9	325	4.70	366.9	371	1.12
Tc(K)	796.2	811	1.85	824.1	852.6	3.35
RM(ml/mo)	103.5	107.1	3.35	122.5	121.4	0.90
I	.2698	.2760	2.25	.2708	.2839	4.60
Teb(K)	-	646	-	-	688	-

Tableau N°4.10: Résultats des écarts obtenus pour deux fractions pétrolières

Commentaires:

Nous constatons que pour la fraction N°3, les écarts sont inférieurs à 5%, à l'exception du point d'aniline, ces résultats sont dans l'ensemble acceptables, mais ils le sont moins pour la fraction N°6, qui présente des écarts plus élevés. Ceci pouvant provenir de l'erreur cumulée sur la détermination de la température mean average et sur la détermination des pourcentages en paraffines, naphènes et aromatiques par la méthode ndPA.

## 5. COMPARAISON DES PROPRIETES PAR LES TROIS METHODES

Nous avons constaté ,que les résultats obtenus par les trois types d'équations ,sont globalement acceptables.Mais il faudra tout de même ,mettre en évidence,le type d'équations le plus intéressant quant à la prédiction des propriétés.Pour cela nous avons pensé à faire une comparaison .Nous avons essayé de dresser des tableaux de comparaison dans lesquels ,nous verrons figurer les valeurs calculées par les trois types d'équations ainsi que les calculs d'erreurs.Cette comparaison concernera des mélanges de corps purs de même famille , ainsi que des fractions pétrolières.La conclusion qui pourrait ressortir de cette comparaison se baserait sur l'ordre de grandeur des écarts calculés ,ainsi que sur la facilité de manier l'équation.

Les mélanges de corps purs qui ont été considérés dans cette partie sont différents de ceux étudiés précédemment.

### 5.1. Mélanges de corps purs de même famille

Nous avons réalisé des mélanges équivolumiques constitués :

\* d'eicosane,du pentacosane,et le triacontane pour les paraffines.Les résultats des écarts calculés par les trois types d'équations précédentes figurent sur le tableau N°5.1

\* du tétradecylcyclohexane,du nonadecylcyclohexane,et du tétracosylcyclohexane pour les naphtènes.Les résultats de comparaison figurent sur le tableau N°5.2

\* du tétradecylbenzène,du nonadecylbenzène,et du tétracosylbenzène pour les aromatiques.Les résultats des écarts figurent sur le tableau N°5.3

### 5.2. Les fractions pétrolières

Nous avons choisi la fraction pétrolière N°3 issue de la distillation fractionnée d'un pétrole brut.Les résultats des écarts calculés figurent sur le tableau N°5.4

Propriétés	Val cal par Eq1	Val cal par Eq2	Val cal par Eq3	Val Expér	Ecart E1(%)	Ecart E2(%)	Ecart E3(%)
MM	339.2	341.8	339.8	343.8	1.35	0.60	1.25
Cg(K)	326.0	323.6	323.1	323.2	0.26	0.15	0.03
Tc(K)	803.2	802.8	803.7	802.5	0.10	0.04	0.17
Pc(atm)	8.24	8.38	8.26	8.52	3.30	1.70	3.20
Vc(ml/gmol)	1.32	1.33	1.32	1.34	1.35	0.60	1.40
VM(ml/gmol)	426.2	434.6	426.7	431.7	1.30	0.70	1.20
$n_D^{20}$	1.448	1.447	1.448	1.447	0.04	0.02	0.05
$d_4^{20}$	0.799	-	-	0.798	0.10	-	-
RM(ml/mol)	113.6	114.5	113.8	115.2	1.33	0.55	1.20
Kuop	13.28	13.29	13.28	13.28	0.00	0.02	0.00
I	.2676	.2675	.2678	.2674	0.06	0.04	0.15
Hc(cal/g)	11247	11248	11244	11248	0.01	0.00	0.05
PA(°C)	112	112	110	113	1.00	0.55	2.80

Tableau N°5.1: résultats de comparaison pour les paraffines

Nous rappelons que les notations utilisées dans les tableaux numérotés de 5.1 à 5.4 ont la même signification que celles figurant dans les tableaux des parties 2,3, et 4.

Nous préciserons tout de même les notations suivantes:

Val cal par Eq1 : Valeurs calculées par les équations de type 1.

Val expér : Valeurs calculées en admettant l'approximation de la loi d'additivité des propriétés.

L'écart noté E1 se calcule comme suit:

$$E1 = \frac{\text{Val calc par Eq1} - \text{Val expér}}{\text{Val expér}} \times 100$$

Propriétés	Val cal par Eq1	Val cal par Eq2	Val cal par Eq3	Val Expér	Ecart E1(%)	Ecart E2(%)	Ecart E3(%)
MM	337.2	337.0	337.3	340.3	0.90	1.00	1.00
Cg(K)	313.7	314.7	314.0	313.6	0.03	0.35	0.15
Tc(K)	827.3	829.2	827.7	828.1	0.10	0.15	0.05
Pc(atm)	7.26	7.07	7.06	7.42	2.15	4.75	4.90
Vc(ml/gmol)	1.448	1.472	1.474	1.492	3.00	1.35	1.25
VM(ml/gmol)	407.9	407.6	408.1	412.8	1.20	1.30	1.15
$n_D^{20}$	1.462	1.461	1.460	1.460	0.10	0.05	0.03
$d_4^{20}$	0.8299	-	0.8297	0.8296	0.04	-	0.02
RM(ml/mol)	111.4	111.4	111.6	112.9	1.32	0.13	1.20
Kuop	12.79	12.80	12.80	12.79	0.04	0.07	0.05
I	.2746	.2734	.2733	.2732	0.50	0.07	0.05
Hc(cal/g)	11139	11125	11133	11133	0.05	1.10	0.01
PA(°C)	103.4	105.6	102	104.3	0.90	1.20	2.25

Tableau N°5.2: résultats de comparaison pour les naphènes.

Propriétés	Val cal par Eq1	Val cal par Eq2	Val cal par Eq3	Val Expér	Ecart E1(%)	Ecart E2(%)	Ecart E3(%)
MM	329.8	332.6	331.1	334.9	1.50	0.70	1.15
Cg(K)	308.8	308.5	309.0	307.9	0.30	0.20	0.40
Tc(K)	821.4	820.9	820.6	820.5	0.10	0.06	0.02
Pc(atm)	10.11	10.22	9.73	10.28	1.60	0.55	5.30
Vc( l/ mol)	1.207	1.219	1.213	1.228	1.40	0.70	1.25
VM(ml/ mol)	387.3	390.8	389.5	393.5	1.60	0.70	1.05
$n_D^{20}$	1.480	1.481	1.480	1.480	0.00	0.03	0.03
$d_4^{20}$	0.855	-	0.854	0.854	0.15	-	0.00
RM(ml/mol)	109.7	110.8	110.3	111.5	1.65	0.65	1.15
Kuop	12.46	12.46	12.48	12.46	0.00	0.04	0.16
I	.2848	.2845	.2842	.2845	0.15	0.00	0.10
Hc(cal/g)	10863	10853	10862	10851	0.12	0.02	0.10
PA(°C)	62	65	65	68	9.75	4.85	5.05

Tableau N°5.3: résultats de comparaison pour les aromatiques

Commentaires:

Sur les trois cas de mélange de corps purs ,pour les trois familles envisagées,nous constatons que les écarts par les trois méthodes sont inférieurs à 5%.C'est un résultat acceptable.

Conclusion:

Au vu de ces résultats ,nous pourrions avancer que la méthode la plus intéressante,à notre sens, est la troisième pour deux raisons ,la première est qu'elle nécessite qu'une propriété (avantage sur le deuxième type d'équations qui requière deux propriétés),la deuxième est qu'elle est plus souple (présente un nombre de constantes inférieur par comparaison aux équations de type  $Y_i=f(X_i)$ ) et donne des écarts aussi acceptables que les deux autres types d'équations.

Propriétés	Propriétés calculées par les équations						
	Par Eq 1	Par Eq 2	Par Eq 3	Prop expér	E 1 (%)	E 2 (%)	E 3 (%)
$d_4^{20}$	.8057	-	.8092	.8378	4.00	-	3.45
$n_D^{20}$	1.455	1.481	1.453	1.464	0.60	1.15	0.80
Kuop	13.11	12.92	12.98	12.43	5.50	4.00	4.50
PA(°C)		88.6	94.2	81	-	9.50	16.3
MM	312	342	310	325	4.10	5.26	4.70
Tc(K)	794	775	796.2	811	2.10	4.50	1.85
RM(ml/mo)	104.2	114.8	103.5	107.1	2.80	7.25	3.35
I	.2686	.2669	.2698	.2760	2.80	3.40	2.25
Teb(K)	-	-	-	646	-	-	-

Tableau N°5.4: Résultats de comparaison obtenu par les trois méthodes pour la fraction pétrolière N°3

Commentaires:

La comparaison des résultats d'écart obtenus pour la fraction pétrolière N°3 issue de la distillation d'un pétrole brut, permet de dire que ceux obtenus par le troisième type d'équations sont du même ordre que ceux obtenus par les équations du premier type, à l'exception du point d'aniline, par contre ceux obtenus par le deuxième type d'équations sont légèrement plus élevés.

Nous pourrions donc formuler la même conclusion que précédemment et pour les mêmes raisons, nous dirons que le troisième type d'équations est plus intéressant.

## 6. UTILISATION DE LA NOMOGRAPHIE POUR LA DETERMINATION GRAPHIQUE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

### 6.1. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous avons essayé d'introduire l'apport de la nomographie à la détermination rapide des propriétés des fractions pétrolières. La nomographie est une branche des mathématiques qui permet de résoudre des équations ou systèmes d'équations et les traduit sous forme de nomogrammes ou d'abaques.

La méthode analytique de construction a été décrite en annexe (4). Nous avons construit un système de graphes collés que nous appellons échelles à pivot.

De ce fait, dans cette partie du travail, nous nous sommes proposés de réaliser une étude nomographique qui permettra d'avoir un certain nombre de propriétés, et ceci par simple lecture et à partir de la connaissance d'un nombre minimum de propriétés. Nous n'oublierons pas de noter que ces nomogrammes sont valables dans un domaine qu'il faudra respecter.

Les équations qui ont servi à la construction des nomogrammes sont celles du premier type ayant la forme  $d=f(X_1)$  où  $d$  représente la densité, et  $X_1$  la propriété que nous voulons tracer.

Le travail a été effectué pour les quatre familles, paraffines, naphtènes, aromatiques et oléfines.

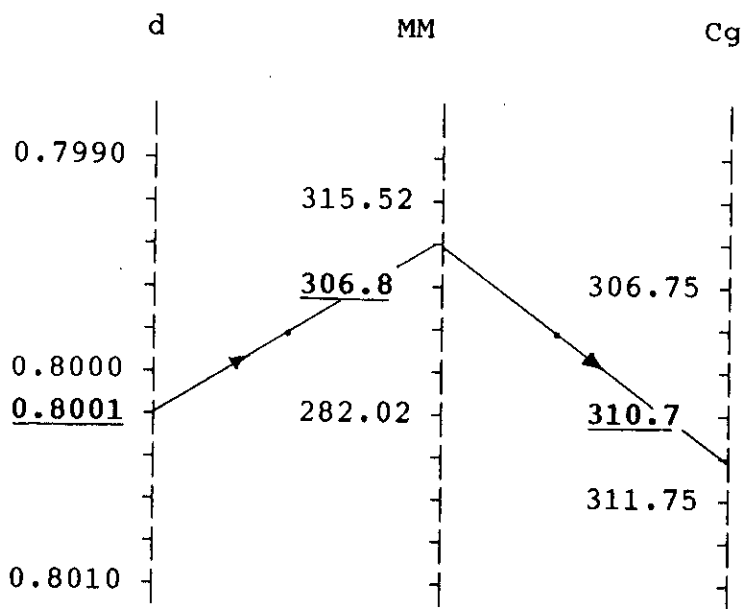
### 6.2. APPLICATION DES NOMOGRAMMES AUX CORPS PURS

Nous avons choisi le docosène ( $C_{22}H_{44}$ ), corps pur oléfinique possédant vingt deux (22) atomes de carbone, pour donner un exemple d'utilisation des nomogrammes.

Connaissant sa densité, nous pouvons déterminer par simple lecture les autres propriétés.

Famille des Oléfines

d=0.8001



Les résultats d'application des nomogrammes pour les différentes familles sont regroupés dans les tableaux N°6.1, N°6.2, N°6.3, et N°6.4 respectivement pour les paraffines, les naphthènes, les aromatiques et les oléfines.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	Cg (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mole)	VA cpoise
Val exp	394.7	704.7	334.5	833.3	6.5	1.54	491.4	23.4
Val NOMO	395.5	703.0	334.6	833.2	6.5	1.55	484.8	22.7
Ecart %	0.20	0.30	0.02	0.02	0.00	0.70	1.35	3.00
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	29.99	.2697	119	132.1	1.452	154.35	13.42	11236
Val NOMO	29.96	.2698	121.2	132.4	1.451	153.7	13.43	11237
Ecart %	0.10	0.04	2.00	0.25	0.02	0.45	0.07	0.00

Tableau N°6.1: Résultats des écarts calculés pour la famille des paraffines.



Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	Cg (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> (l/mol)	VM ml/mo	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	322.6	664.2	311.0	821.1	7.55	1.40	390.7	27302
Val NOMO	323.0	664.1	310.6	822.1	7.6	1.415	389	27600
Ecart %	0.15	0.01	0.10	0.15	0.70	1.00	0.50	1.10
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.k	Kuop	VA cpoisel
Val exp	32.2	.2730	104	106.7	1.460	65.1	12.75	13.1
Val NOMO	32.3	.2730	104	107.2	1.460	66.2	12.76	14.5
Ecart %	0.30	0.00	0.00	0.55	0.00	1.70	0.08	10.00

Tableau N°6.2: Résultats des écarts calculés pour la famille des Naphtènes.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	Cg (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> (l/mol)	VM ml/mo	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	302.5	651	300	808	12.7	1.10	355.4	15762
Val NOMO	302.5	-	299	807	10.8	1.10	354.4	15794
Ecart %	0.00	-	0.35	0.15	15.00	0.00	0.30	0.20
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.k	Kuop	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	32.14	.2847	48	101.0	1.481	107.45	12.33	10838
Val NOMO	32.04	.2846	47.7	98	1.481	106.5	12.34	10834
Ecart %	0.30	0.05	0.65	2.80	0.00	0.90	0.03	0.04

Tableau N°6.3: Résultats des écarts calculés pour la famille des aromatiques.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> (l/mol)	VM ml/mo	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	364.7	684.1	325.0	804.3	6.50	1.41	453.1	16687
Val NOMO	366.3	687.5	325.7	802.7	6.47	1.40	450.7	16680
Ecart %	0.45	0.50	0.25	0.20	0.50	0.70	0.55	0.04

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.k	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	29.88	.2710	97	122.3	1.454	150.1	13.26	11195
Val NOMO	29.77	.2709	97.5	122.5	1.454	150.4	13.28	11195.4
Ecart %	0.40	0.04	0.51	0.15	0.00	0.20	0.15	0.00

Tableau N°6.4: Résultats des écarts calculés pour la famille des oléfines

Commentaires:

Nous pouvons constater que les écarts observés sont inférieurs à 2% pour les quatre familles. C'est un résultat intéressant, la méthode de calcul peut dans ce cas être remplacée par la méthode graphique.

### 6.3. APPLICATION DES NOMOGRAMMES AUX MELANGES DE CORPS PURS

Nous avons essayé, d'appliquer les nomogrammes, aux mélanges de corps purs de même famille ainsi qu'aux mélanges de corps purs de familles différentes.

#### 6.3.1 Application aux mélanges de corps purs de même famille

##### 6.3.1.1 Mélanges de corps purs paraffiniques

Le choix s'est porté sur un mélange équivolumentique de trois corps purs paraffiniques.

Il est composé d'eicosane, du docosane et du pentacosane.

Le tableau N°6.5 regroupe les valeurs des écarts calculés entre les valeurs expérimentales ou déduites par corrélations ou par abaques et les valeurs calculées par nomographie.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>o</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mole)	VA cpoise
Val exp	312.5	641.9	317.1	785.0	9.694	1.150	395.0	8.9
Val NOMO	307.5	638.3	316.3	782.9	9.60	1.19	403.6	9.9
Ecart %	1.60	0.60	0.25	0.30	1.00	3.50	2.25	10.0
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	H <sub>o</sub> cal/mol
Val exp	28.93	.2660	108.2	104.8	1.444	122.4	13.20	11244
Val NOMO	28.88	.2662	106.8	102.4	1.445	120.7	13.21	11257
Ecart %	0.20	0.06	1.25	2.30	0.05	1.36	0.09	0.15

Tableau N°6.5: Résultats des écarts pour un mélange de paraffines

### 6.3.1.2 Mélange de corps purs oléfiniques

Le mélange équivolument se compose de trois corps purs oléfiniques à savoir l'eicosène, le docosène ainsi que le penta cosène. Les résultats des comparaisons entre les valeurs lues par nomographie et les valeurs expérimentales figurent sur le tableau N°6.6.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>o</sub> (K)	P <sub>o</sub> (atm)	V <sub>o</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mole)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	310.8	641.2	310.8	776.5	8.514	1.198	389.9	15227
Val NOMO	307.3	642.5	310.7	775.7	8.567	1.190	387.4	15140
Ecart %	1.20	0.25	0.03	0.10	0.65	0.80	0.70	0.60

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mole)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	VA cpoise
Val exp	29.17	.2688	87.36	104.5	1.450	129.20	13.16	8.4
Val NOMO	29.28	.2680	87.25	104.2	1.451	127.4	13.11	8.8
Ecart %	0.50	0.50	0.15	0.30	0.02	1.50	0.40	5.00

Tableau N°6.6: Résultats des écarts de mélange d'oléfines

### 6.3.1.3 Mélange de corps purs naphténiques

La encore, nous avons réalisé un mélange équivolument composé de deux corps purs naphténiques. Les corps mis en présence sont le tétradécylcyclohexane, et l'hexadécylcyclohexane.

Les valeurs lues par nomographie à partir de la connaissance de la densité sont résumés dans le tableau N°6.7.

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	C <sub>g</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> (ml/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> (Kcal /mole)
Val exp	293.6	639.4	301.4	805.0	9.179	1259.3	356.6	24.86
Val NOMO	288.0	633.1	300.1	801.1	9.44	1244.9	353.0	24.46
Ecart %	2.00	1.00	0.50	0.50	3.00	1.20	1.00	1.65
Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K)	Kuop	VA cpoise
Val exp	31.80	.2719	99.8	97.10	1.457	58.985	12.61	9.5
Val NOMO	31.67	.2720	98.8	95.25	1.458	57.9	12.59	8.9
Ecart %	0.50	0.02	1.10	2.00	0.10	1.70	0.20	4.00

Tableau N°6.7: Résultats des écarts pour un mélange de naphthènes

#### 6.3.1.4 Mélange de corps purs aromatiques

Le mélange réalisé est constitué de trois corps purs à savoir le tétradécylbenzène, l'hexadécylbenzène, le nonadécylbenzène. A partir de la connaissance de la densité, nous déterminons par lecture, quelques autres propriétés. Les résultats obtenus des comparaisons effectuées entre les valeurs expérimentales et les valeurs lues par nomographie figurent sur le tableau N°6.8

Prop Val	MM	T <sub>eb</sub> (K)	Cg (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> ( l/ mole)	VM(ml /mol)	H <sub>v</sub> cal/mol
Val exp	304.5	651.6	299.9	808.0	12.08	1.108	357.7	15798
Val NOMO	324.5	668.5	307.7	818.1	9.81	1.19	381.4	16519
Ecart %	6.60	2.60	2.60	1.25	33	7.30	6.65	4.50

Prop Val	TS dyn/c	I	PA (°C)	RM(ml /mol)	n	C <sub>p</sub> (cal/ g.mol.K	Kuop	H <sub>c</sub> cal/mol
Val exp	32.1	.2847	50.0	101.5	1.481	108.1	12.33	10835
Val NOMO	32.4	.2845	58.60	107.0	1.480	115.5	12.46	10856
Ecart %	1.00	0.10	17.40	5.50	0.04	6.85	1.10	0.20

Tableau N°6.8: Résultats des écarts pour les aromatiques

Commentaires:

Les écarts observés pour les quatre familles sont inférieurs à 5%. Nous pourrions se fier à la méthode graphique pour approcher des propriétés quand on est en présence de mélanges de corps purs de mêmes famille. Il suffit d'avoir déterminé au préalable une seule propriété pour pouvoir accéder aux autres.

### 6.3.2 Application aux mélanges de corps purs de famille différentes

Pour le cas de la fraction pétrolière simulée, à partir de la connaissance de la valeur de la densité du mélange, nous avons essayé de déduire par lecture, les valeurs des autres propriétés en considérant que la fraction pétrolière est une paraffine, un naphène puis un aromatique. La valeur de la propriété se calcule comme suit:

$$Y_{FP} = Y_P X_P + Y_N X_N + Y_A X_A$$

$Y_{FP}$ ,  $Y_P$ ,  $Y_N$  et  $Y_A$  représentent respectivement les propriétés de la fraction pétrolière, de la paraffine, des naphènes et des aromatiques.

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  représentent les fractions molaires respectivement des paraffines, des naphènes et des aromatiques.

Les corps purs mis en présence sont connus, ainsi que la composition de chacun dans la fraction. Le mélange équivolumique étudié est composé de trois corps purs issus de chaque famille qui sont le docosane, l'hexadécylcyclohexane, et l'hexadécylbenzène (hydrocarbures à vingt deux atomes de carbone). La température d'ébullition moyenne est de 648.2 K, la densité est égale à 0.826.

Les résultats des écarts obtenus figurent dans le tableau N°6.9

Prop	MM	Teb	Cg	T <sub>o</sub>	P <sub>o</sub>	V <sub>o</sub> ( l/	VM(ml	d
Val		(K)	(K)	(K)	(atm)	mole)	/mole	
Val exp	306.8	648.2	307.6	802.1	10.22	1.211	373.1	0.8258
Val NOMO	307.7	-	306.9	801.7	9.56	1.213	372.2	0.8261
Ecart %	0.30	-	0.20	0.05	6.40	0.15	0.25	0.04

Prop	TS	I	PA	RM(ml	n	C <sub>p</sub> (cal/	Kuop	H <sub>o</sub>
Val	dyn/c		(°C)	/mole		g.mol.K		cal/mol
Val exp	31.07	.2746	85.0	102.2	1.461	96.8	12.71	11058
Val NOMO	31.08	.2677	84.2	101.1	1.461	97.1	12.72	10955
Ecart %	0.03	2.50	0.85	1.10	0.00	0.35	0.05	1.00

Tableau N°6.9 : Résultats des écarts pour une fraction simulée

Commentaires:

Les écarts observés pour ce cas de mélanges de corps purs des différentes familles, sont acceptables. La méthode graphique est intéressante pour approcher des propriétés d'une fraction pétrolière simulée, dont les compositions en paraffines, naphthènes, et aromatiques sont connues. Il serait donc intéressant de voir l'application de ces nomogrammes à des fractions pétrolières qui sont beaucoup plus complexes.

## 6.3.3 Fraction pétrolière

Cas de la fraction pétrolière N°3

Les résultats d'écart obtenus entre les valeurs expérimentales (ou déduites par abaques) et les valeurs obtenues par nomographie sont représentées dans le tableau N°6.10

Prop	MM	T <sub>eb</sub> (K)	RM(ml /mol)	T <sub>o</sub> (K)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	I	Kuop
Val exp	325	646	108.2	811	.8378	1.464	.2760	12.43
Val NOMO	318	-	103.4	796	.8082	1.4379	.2697	13.02
Ecart %	2.15	-	4.50	1.85	3.55	2.00	2.30	4.80

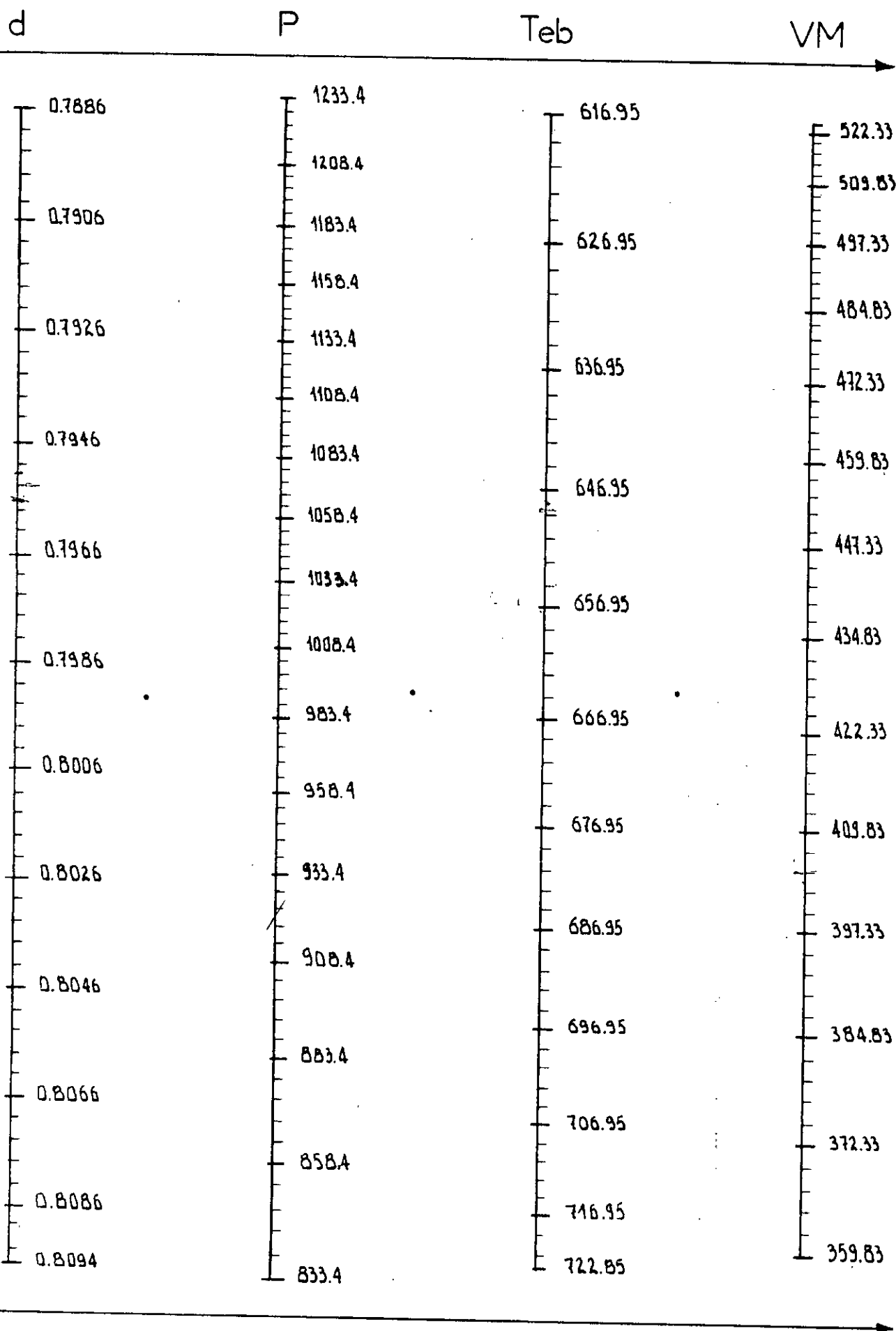
Tableau 6.10 : Résultats d'écart obtenus pour la fraction pétrolière N°3

## Commentaires:

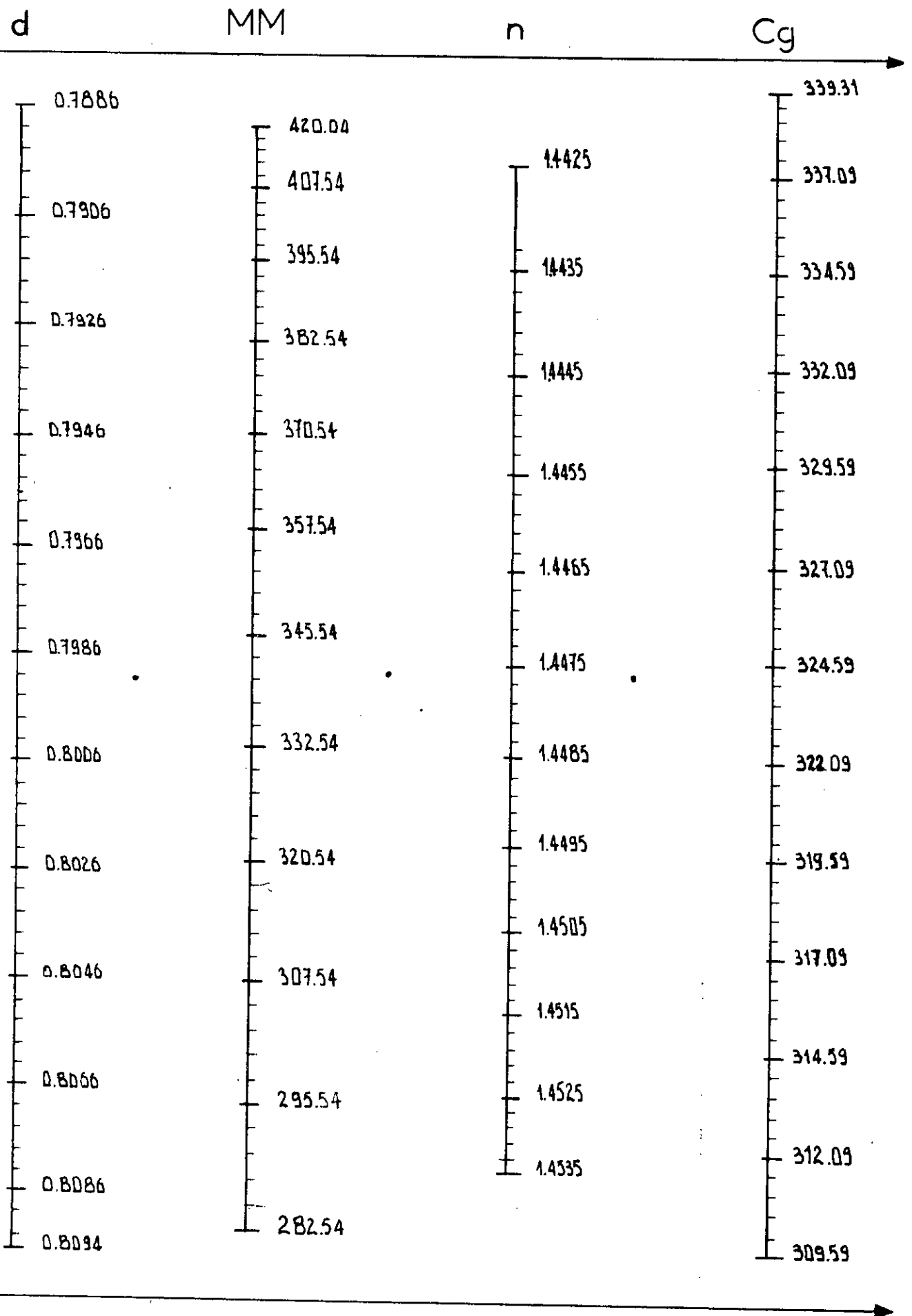
L'ensemble des résultats obtenus pour la fraction pétrolière sont inférieurs à 5%. Les résultats sont acceptables.



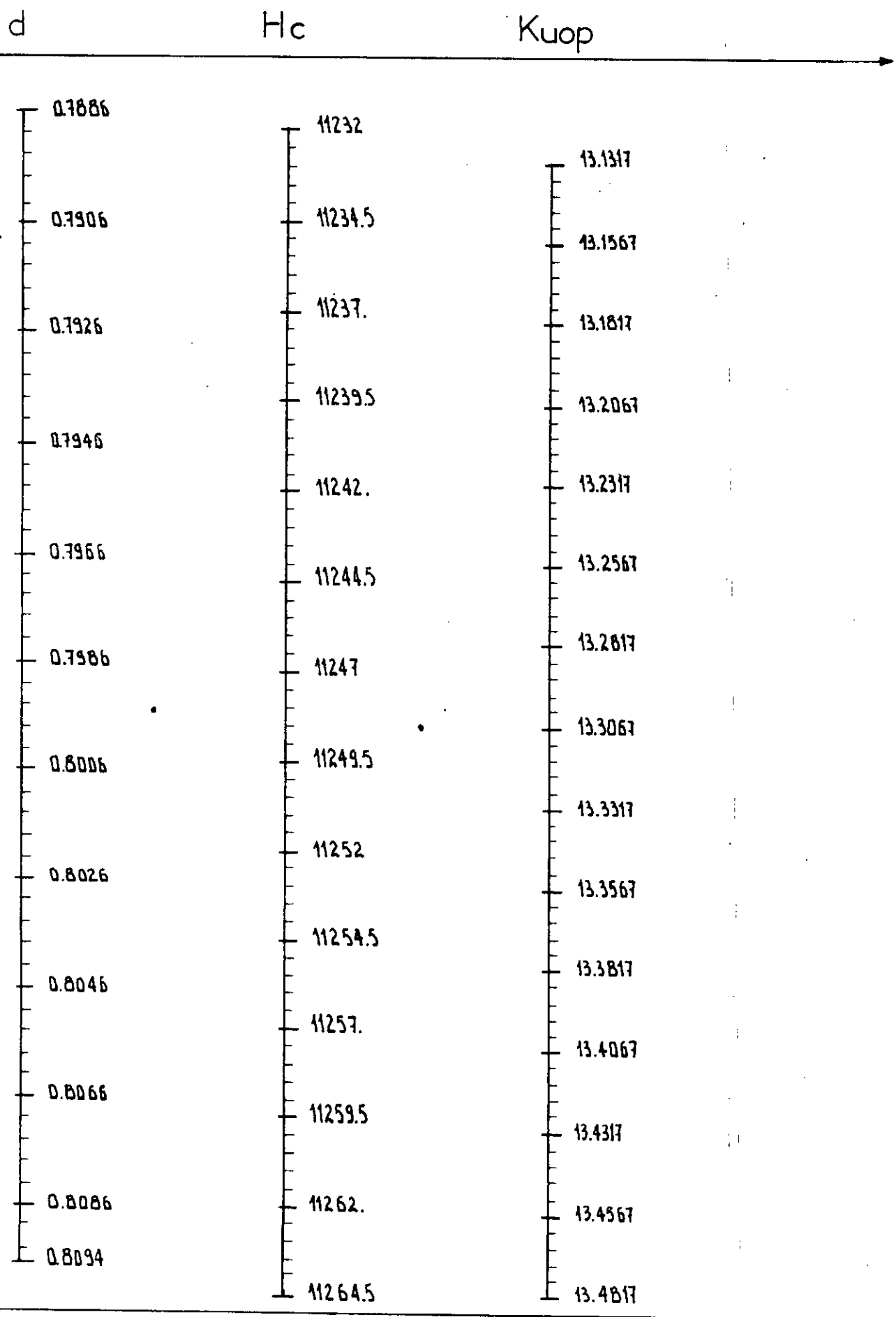
# Nomogramme des propriétés d P Teb VM des Paraffines



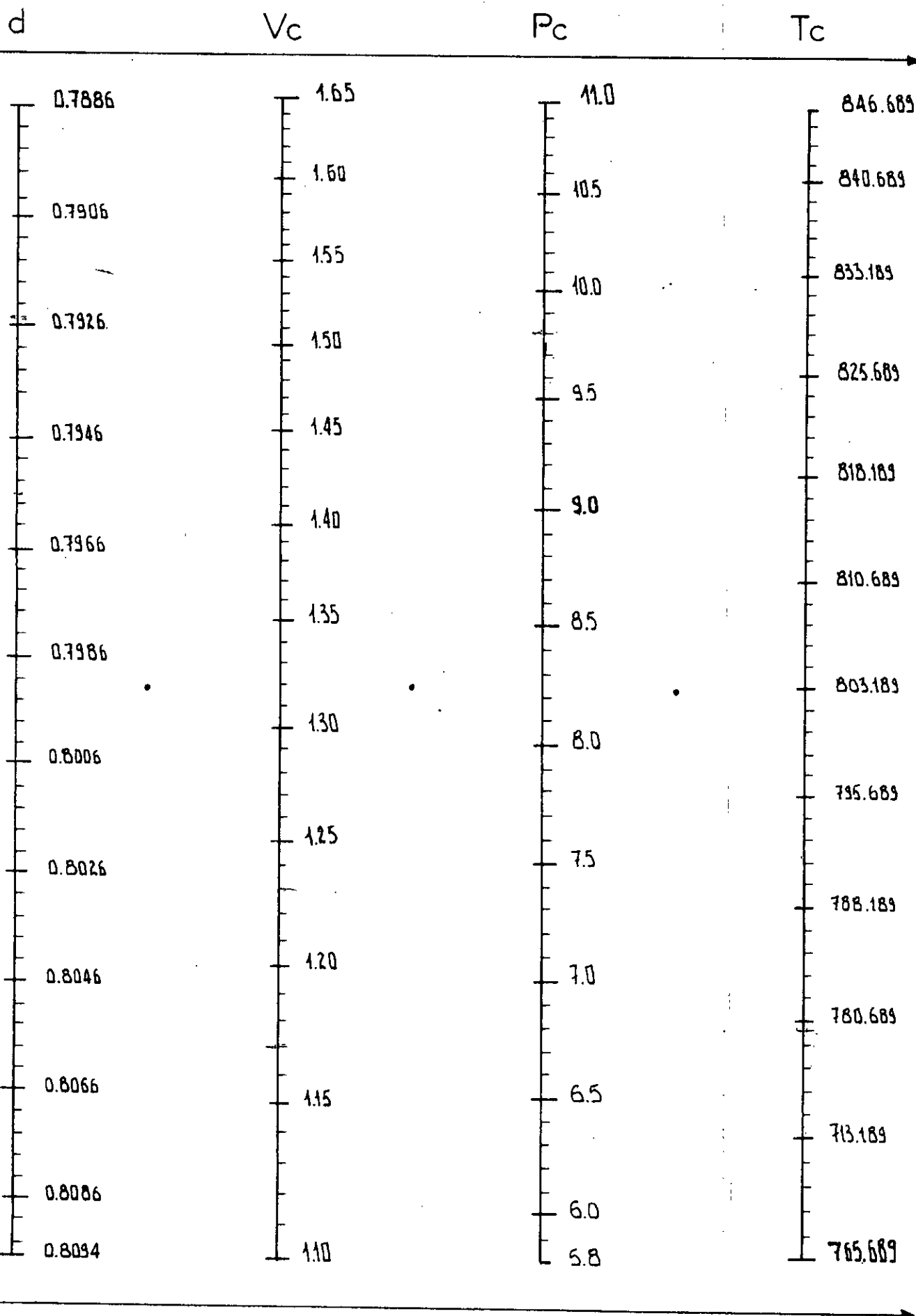
# Nomogramme des propriétés d MM n Cg des Paraffines



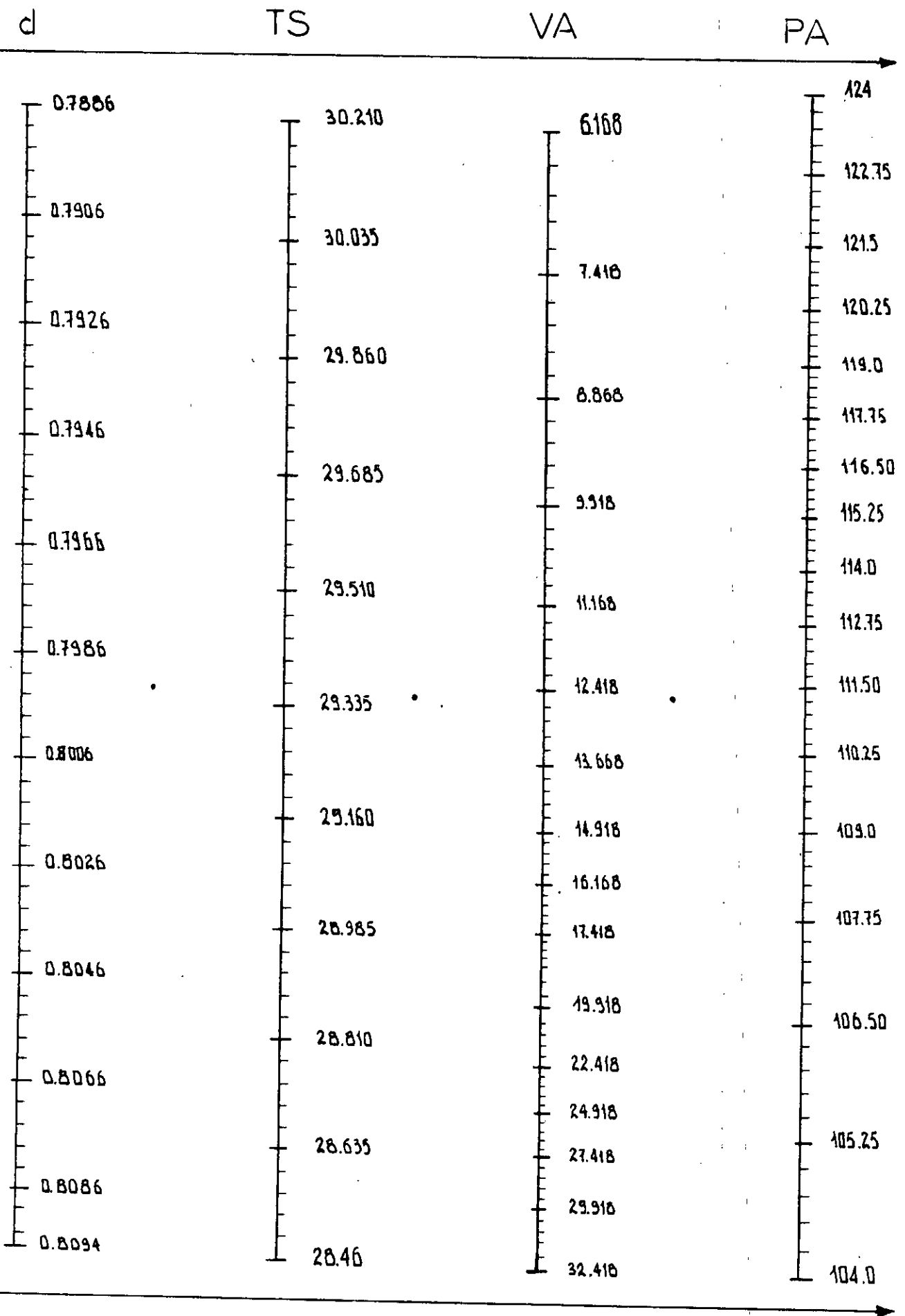
# Nomogramme des propriétés d Hc Kuop des Paraffines



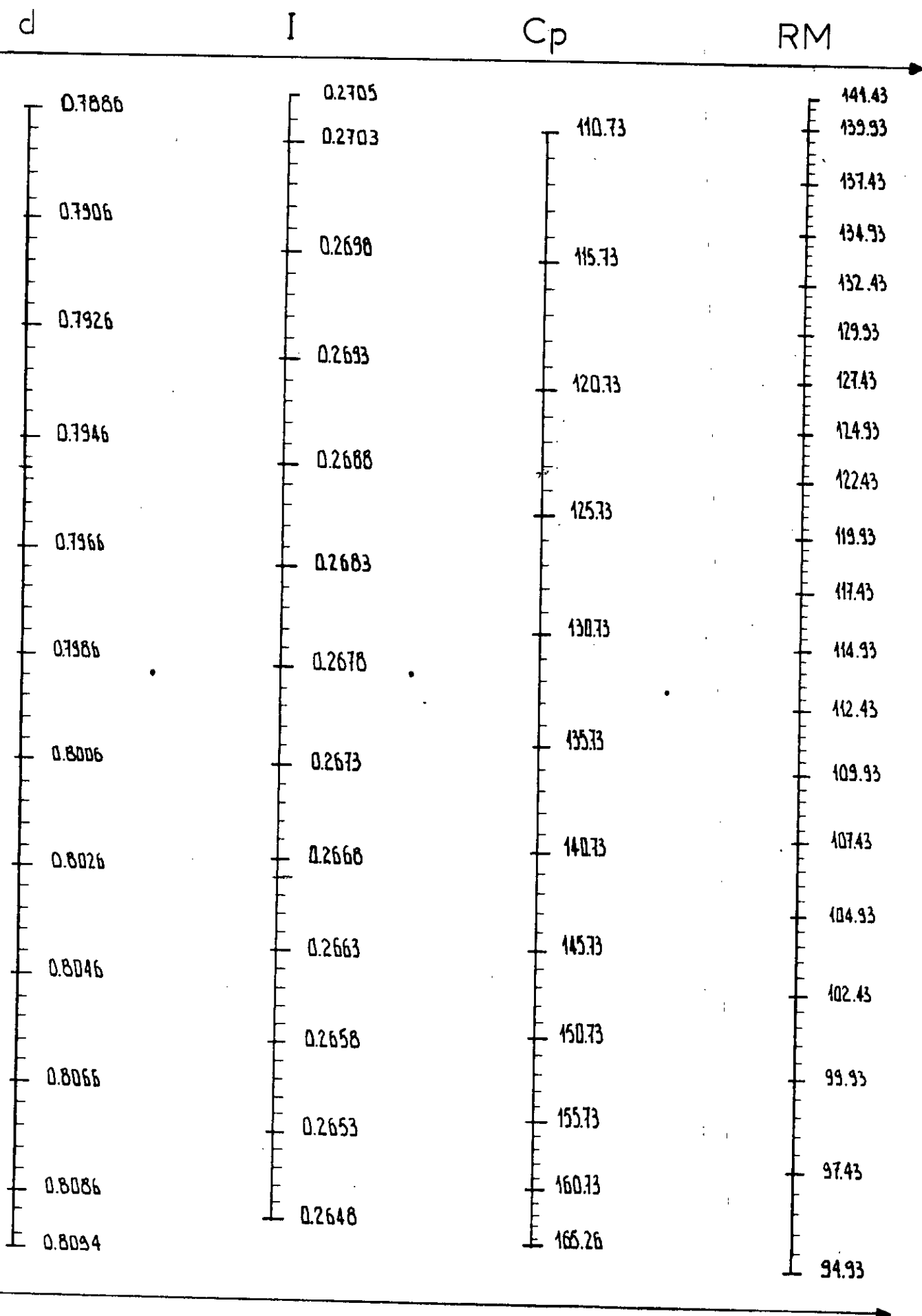
# Nomogramme des propriétés d Vc Pc Tc des Paraffines



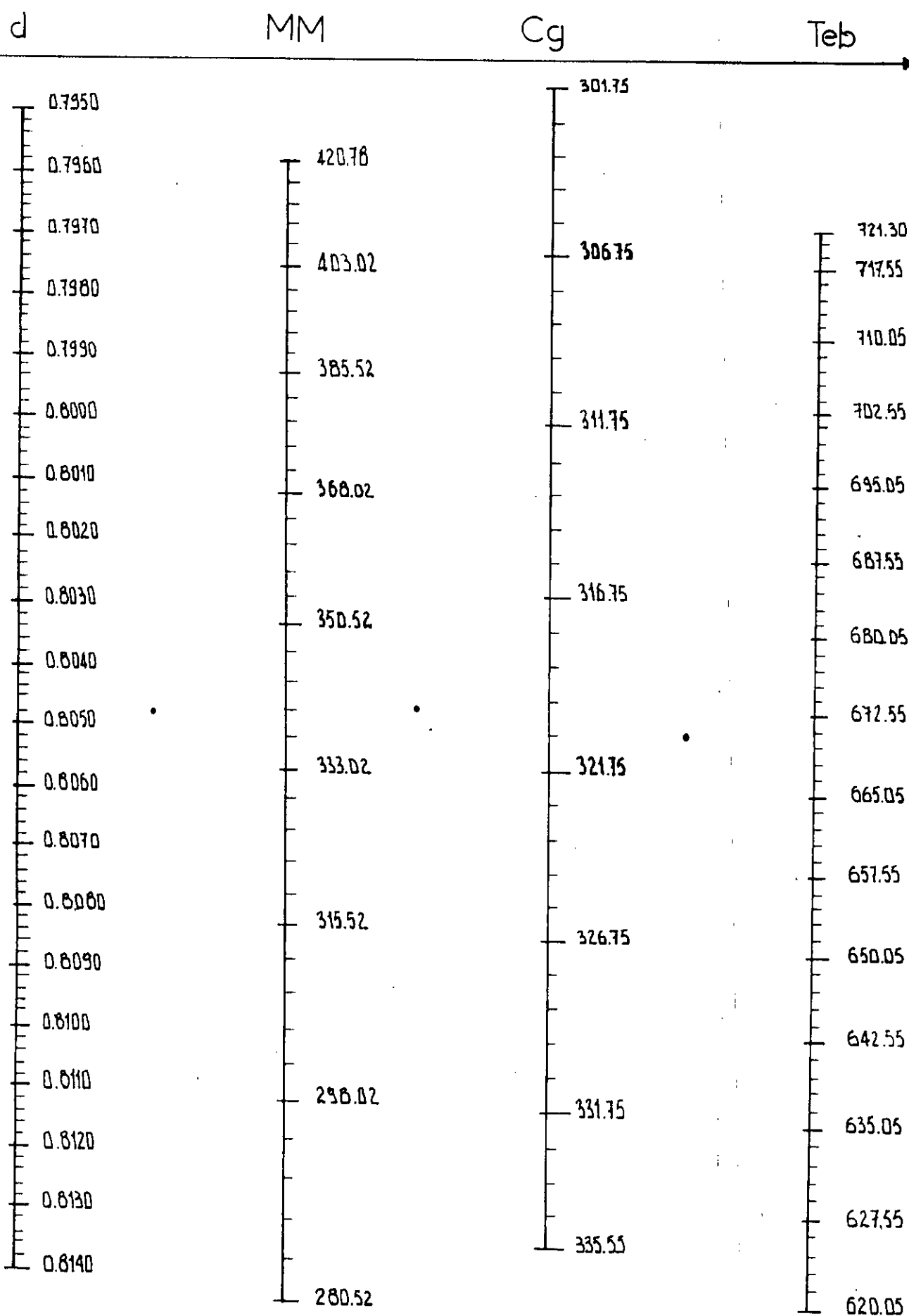
# Nomogramme des propriétés d TS VA PA des Paraffines



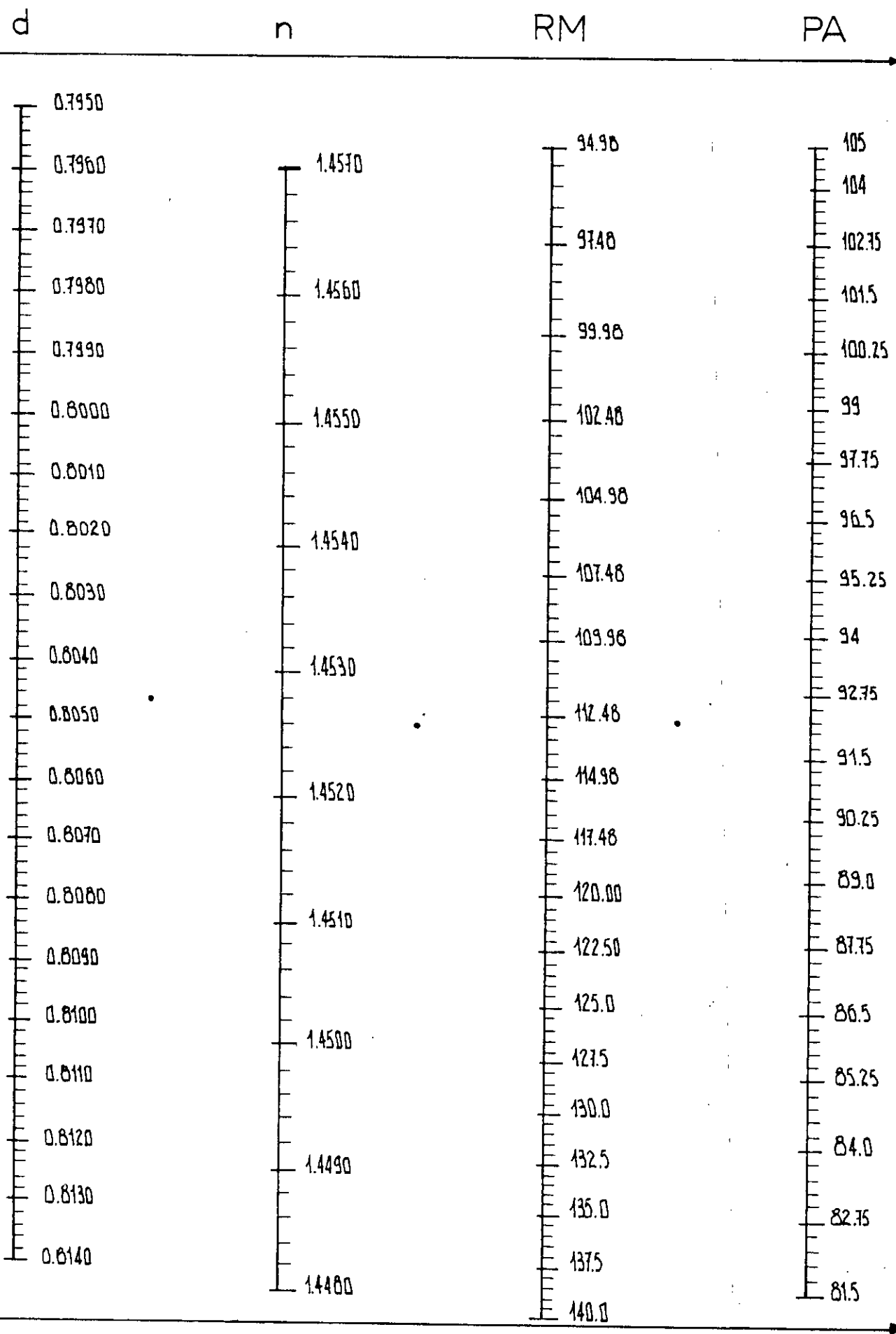
# Nomogramme des propriétés d I Cp RM des Paraffines



# Nomogramme des propriétés d, MM, Cg, Teb des olefinés

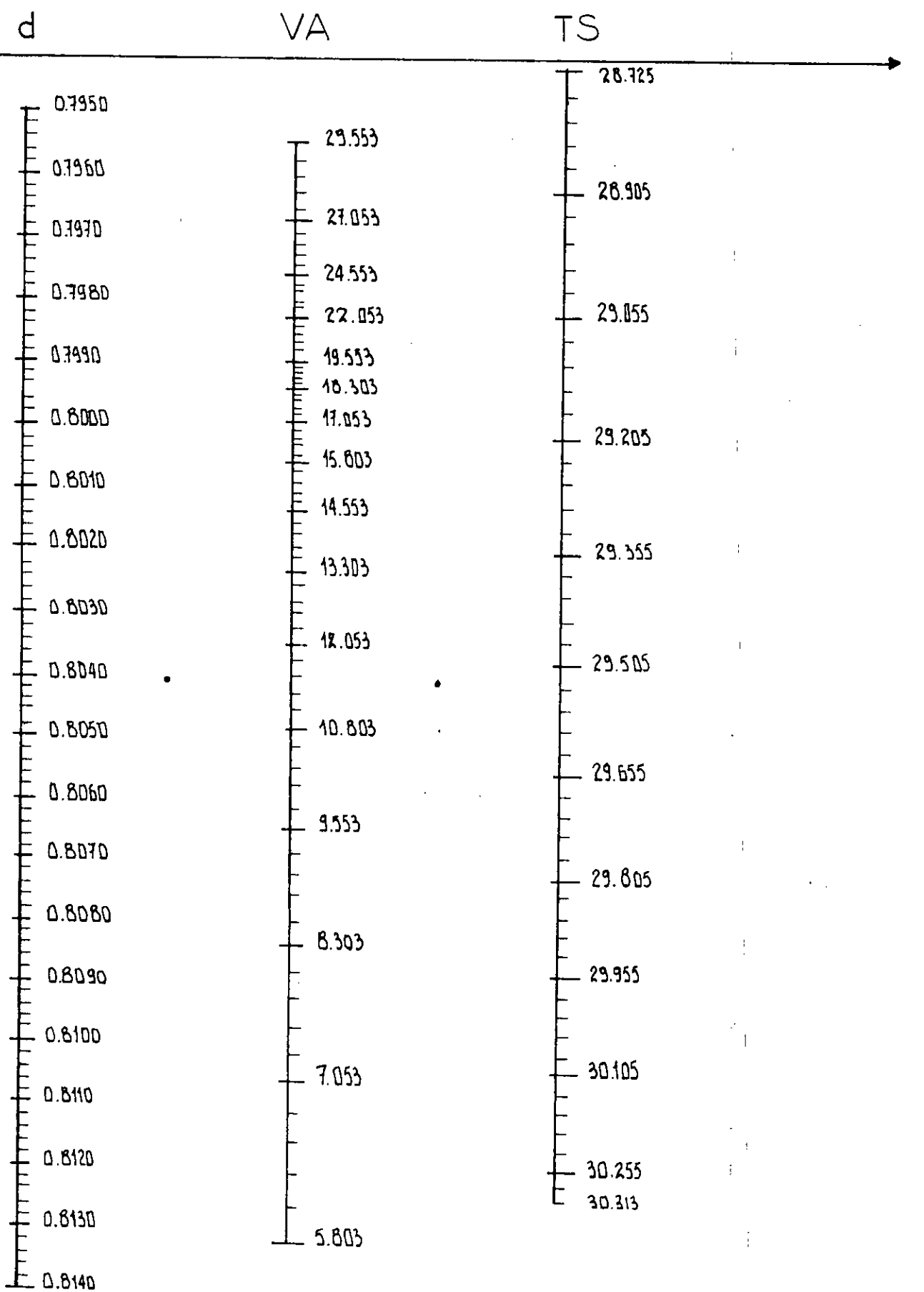


# Nomogramme des propriétés d n RM PA des Olefines

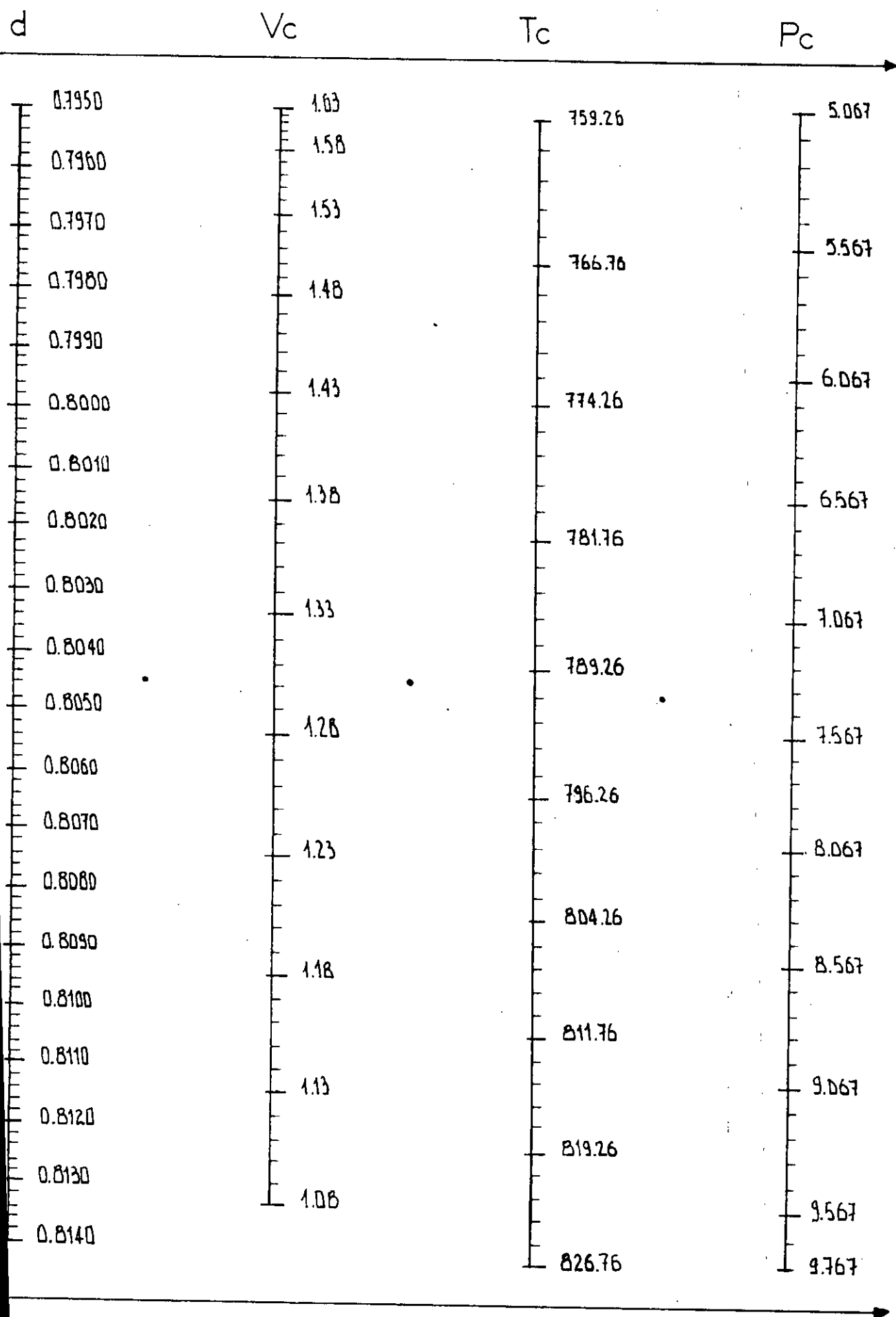




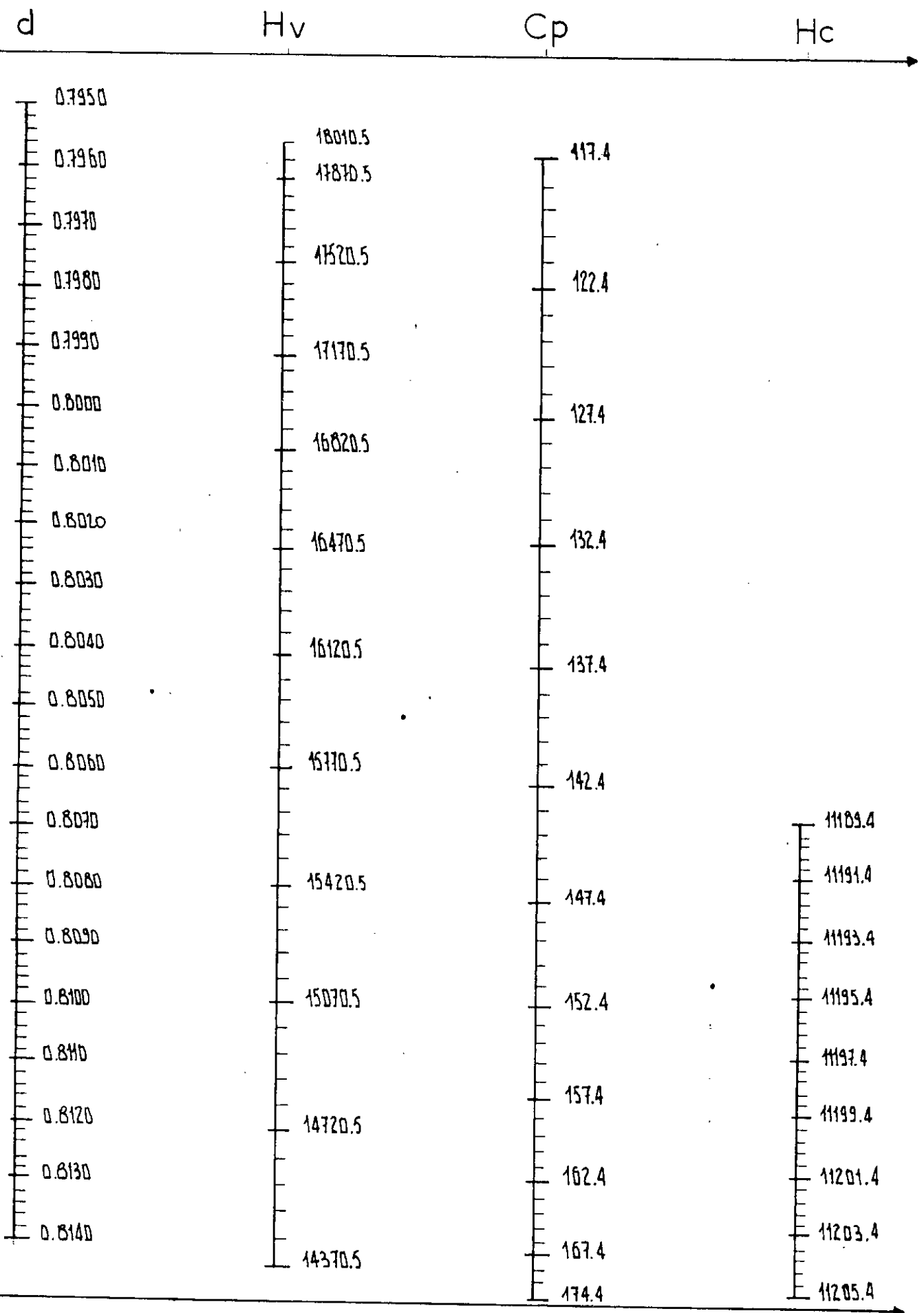
# Nomogramme des propriétés d VA TS des Olefines



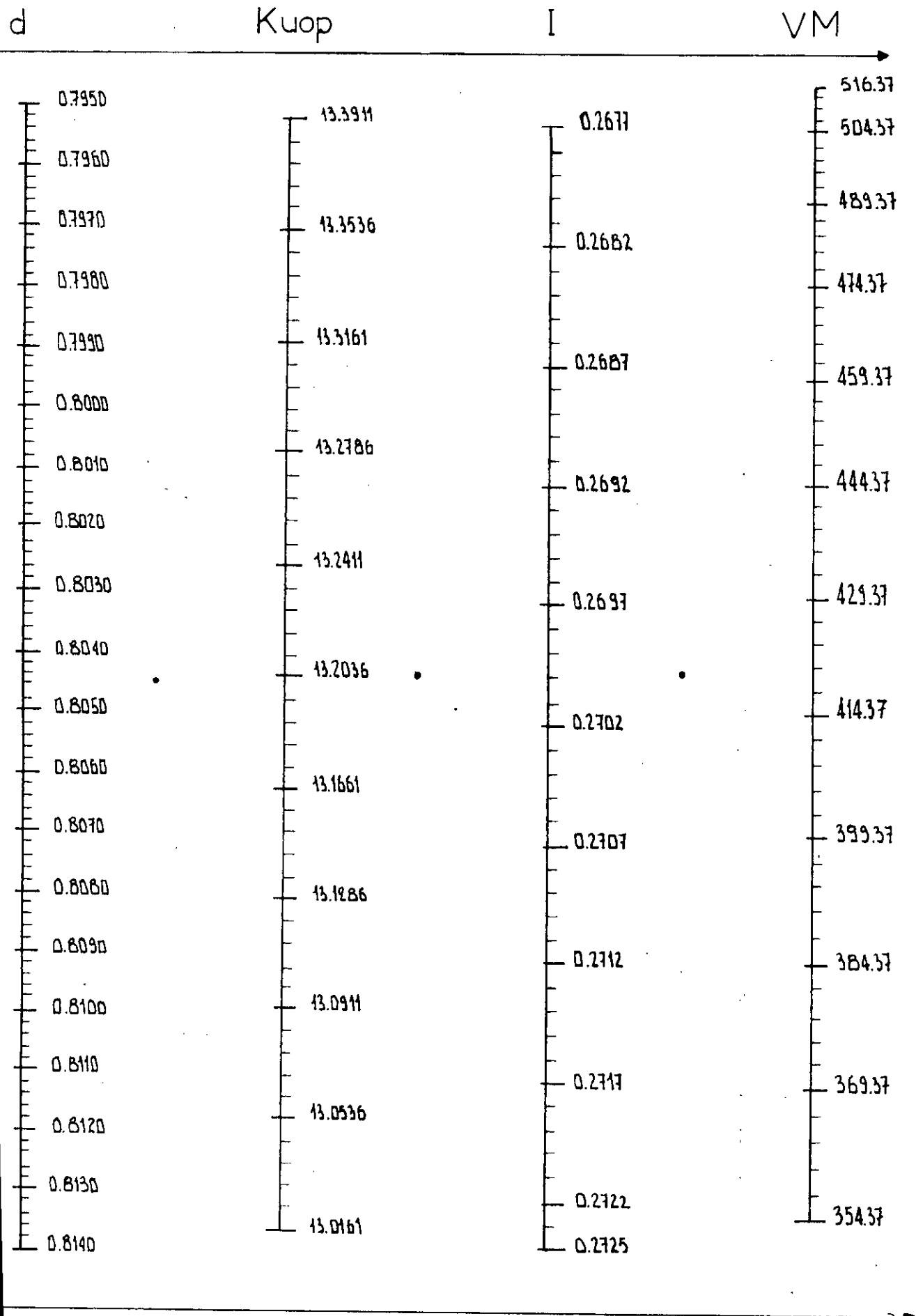
# Nomogramme des propriétés d Vc Tc Pc des Olefines



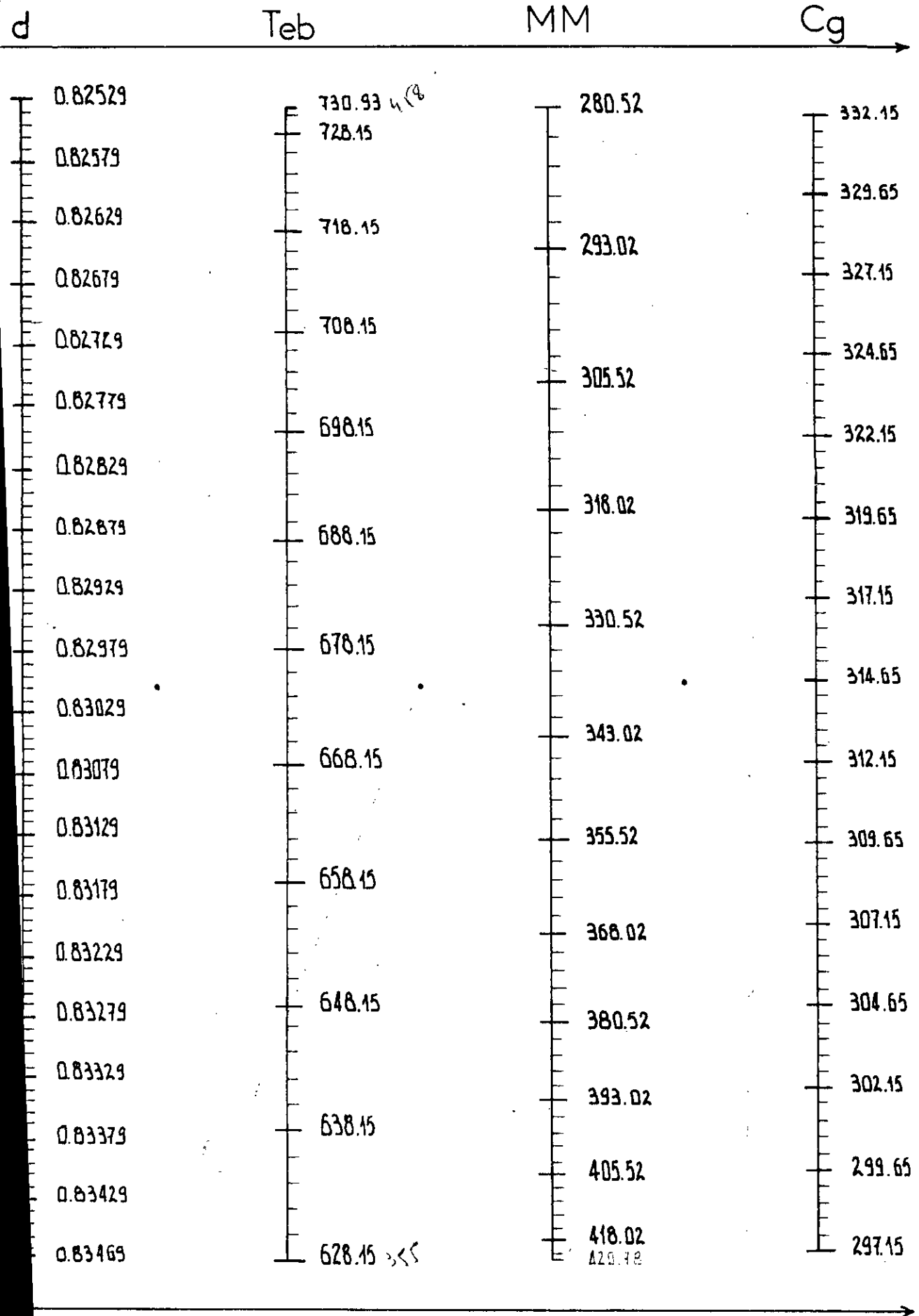
# Nomogramme des propriétés d Hv Cp Hc des Olefines



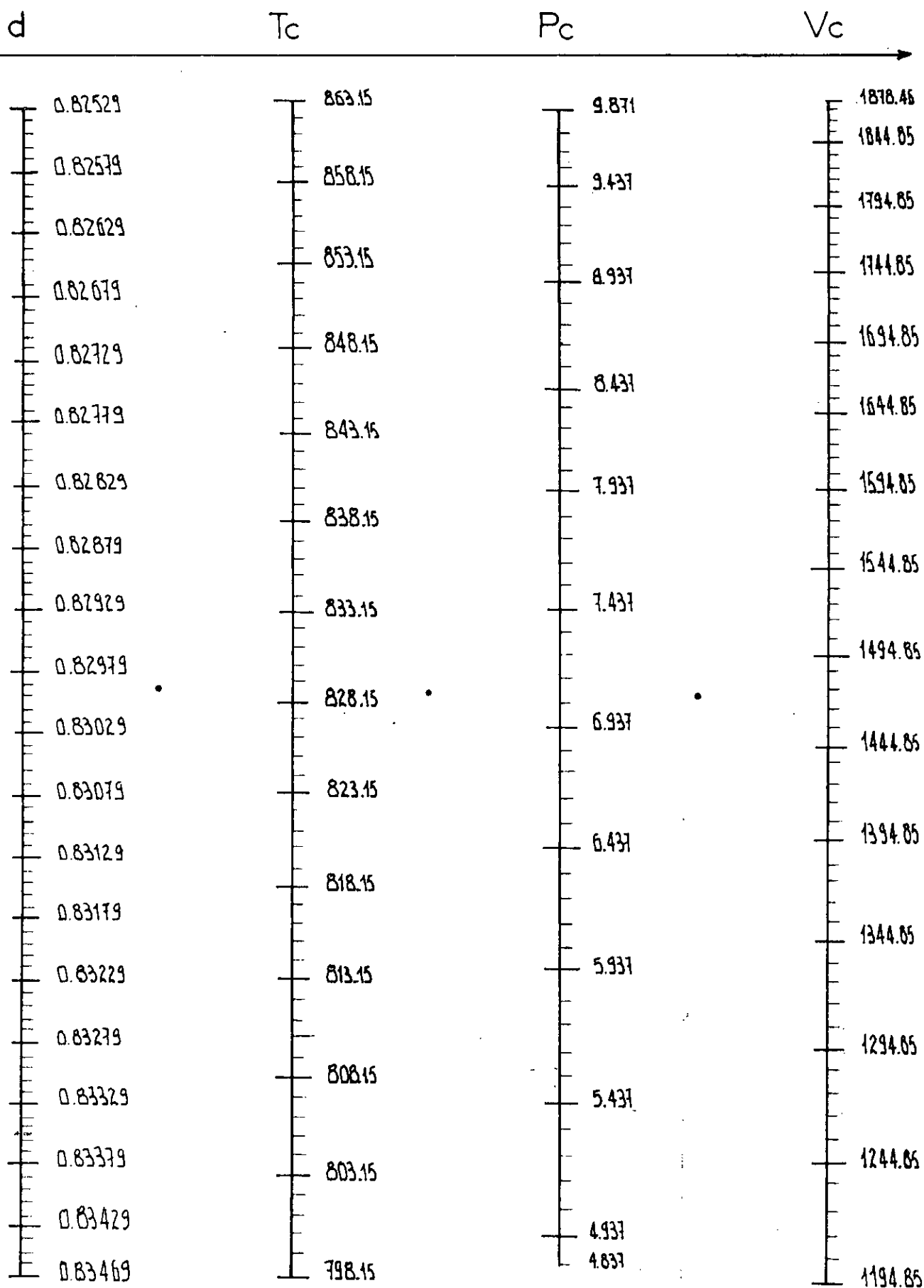
# Nomogramme des propriétés d Kuop I VM des Olefinés



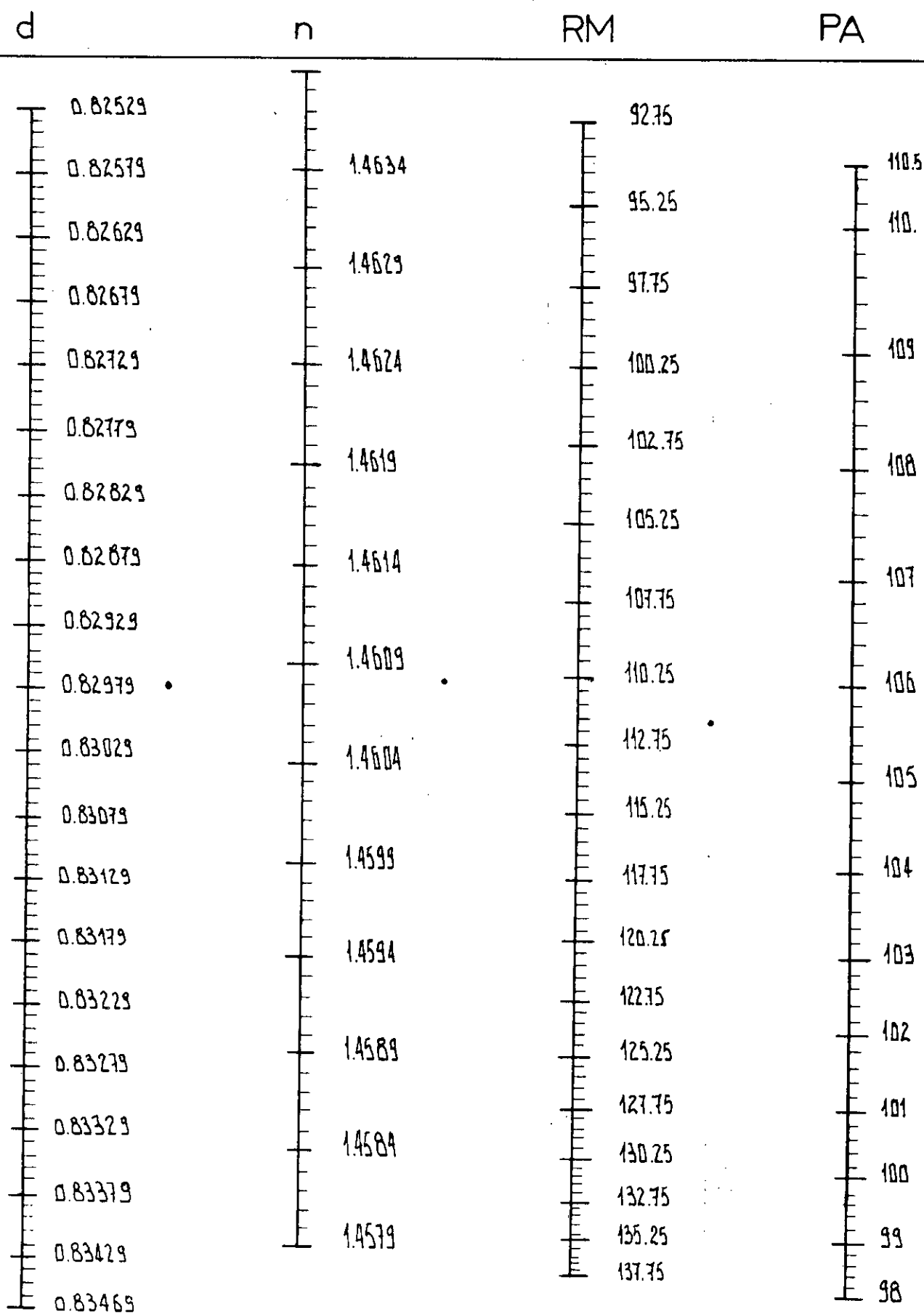
# Nomogramme des proprietes d Teb MM Cg des Naphtenes



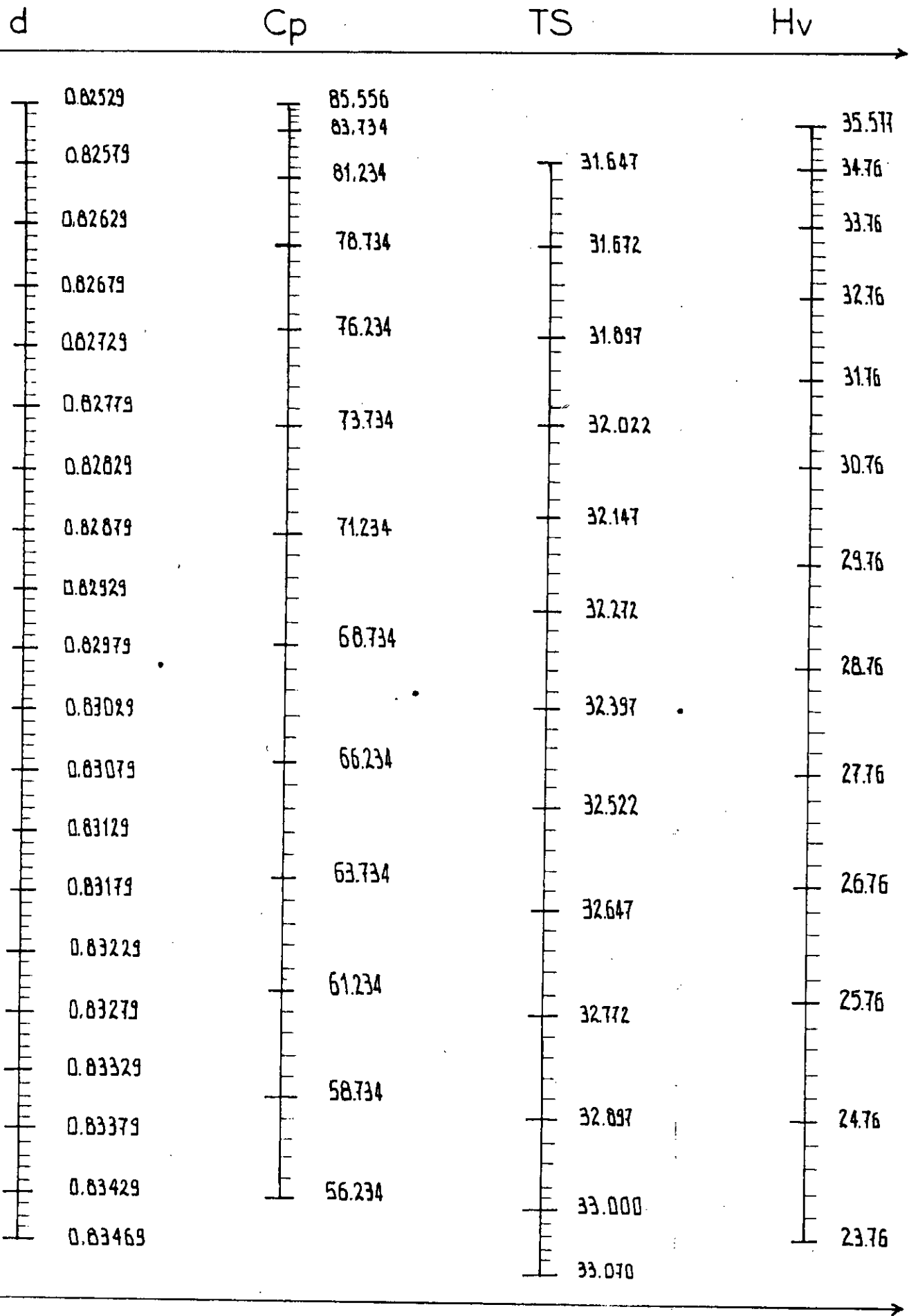
# Nomogramme des propriétés d Tc Pc Vc des Naphténies



# Nomogramme des propriétés d n RM PA des Naphtenes



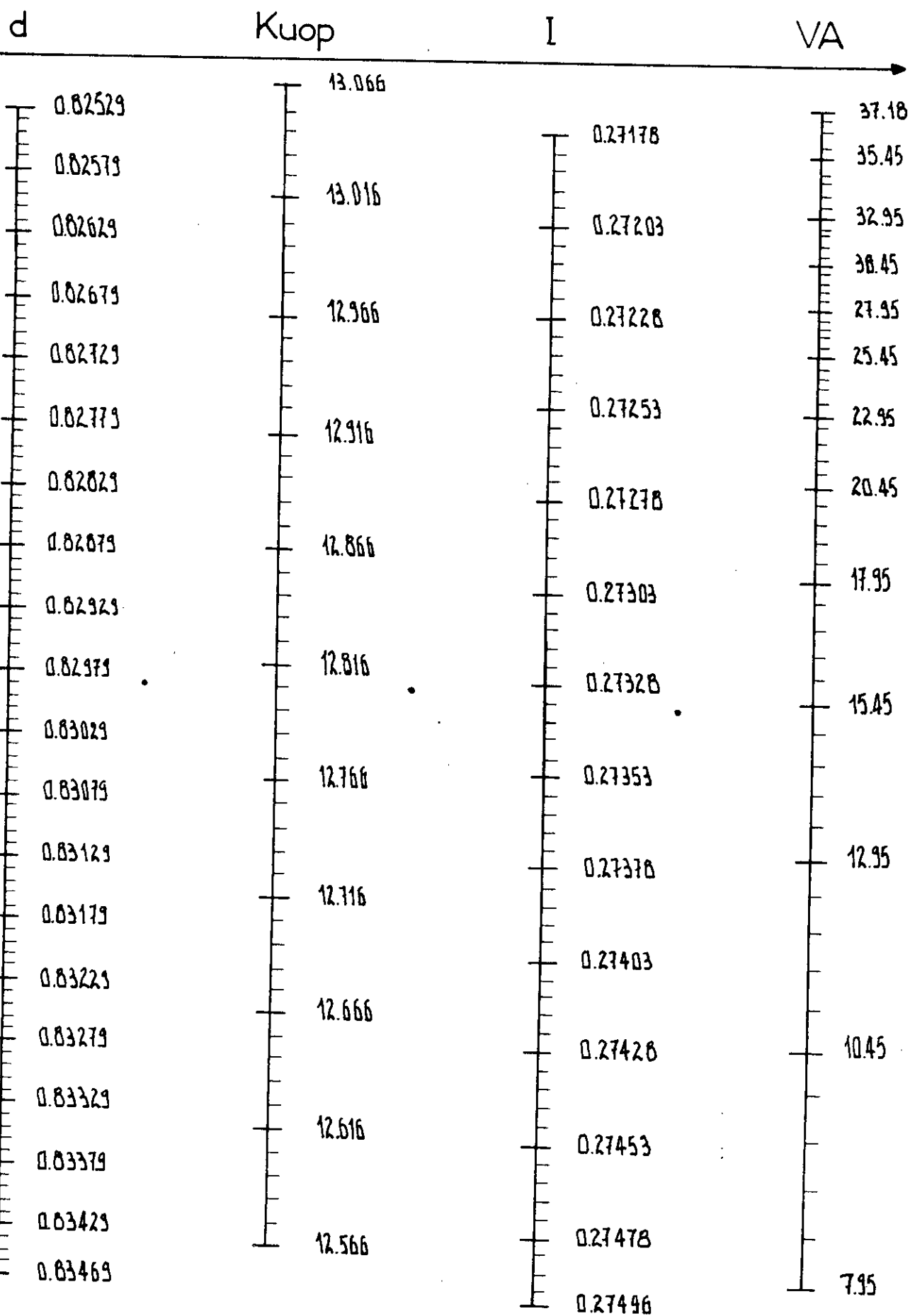
# Nomogramme des propriétés d Cp TS Hv des Naphtenes



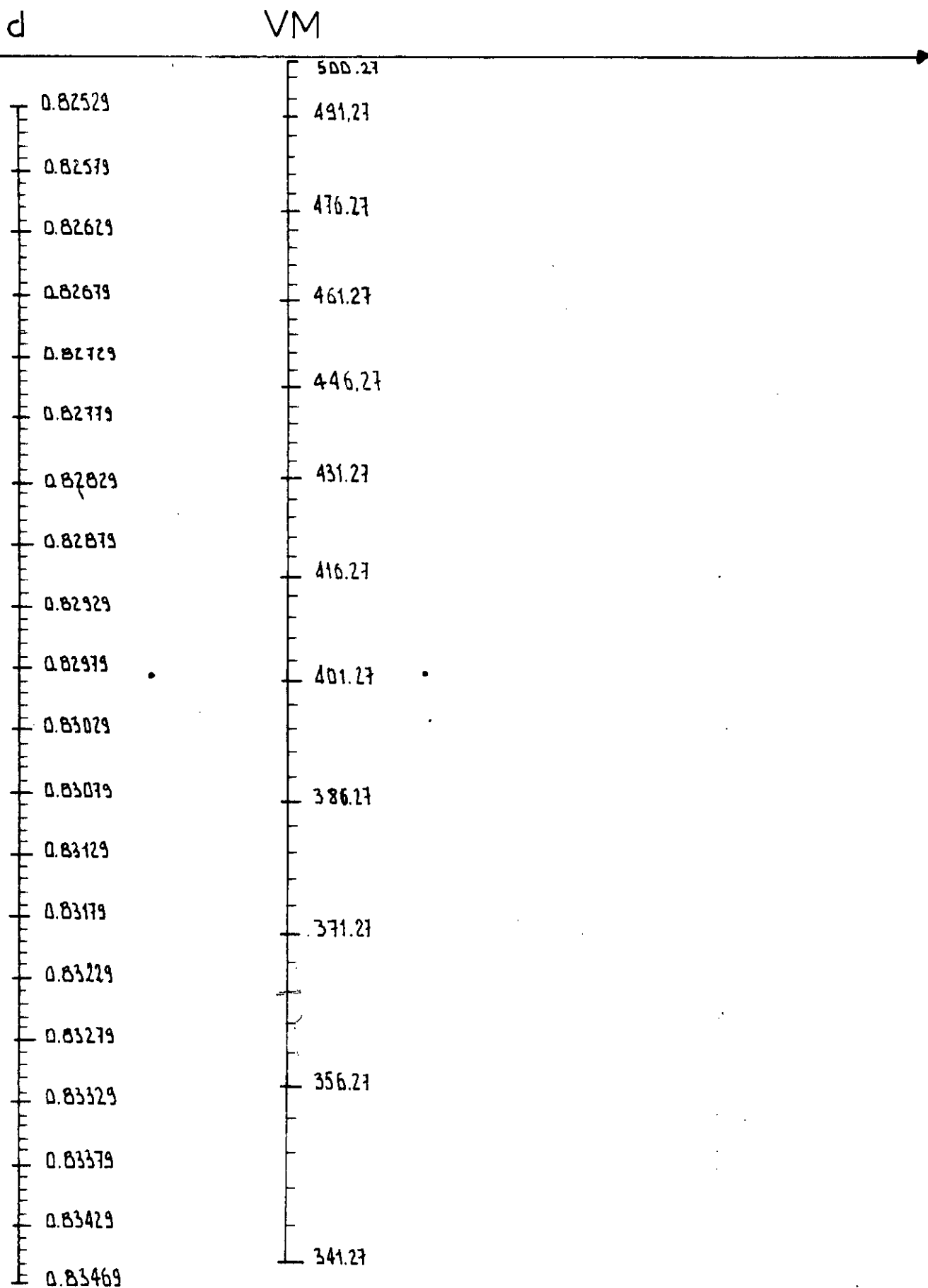


# Nomogramme des proprietes d Kuop I VA des Naphtenes

1  
100

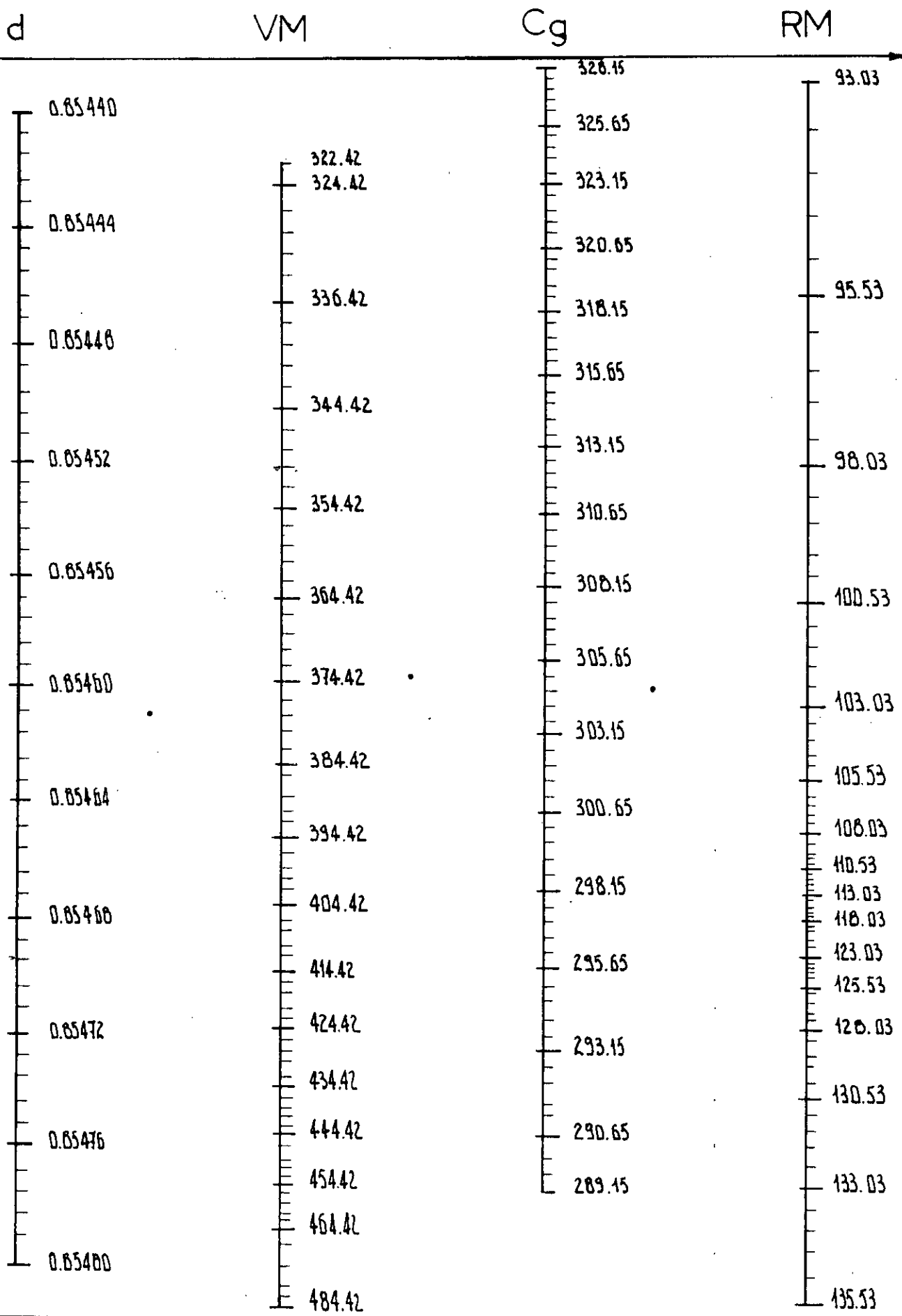


# Nomogramme des propriétés d VM des Naphtenes

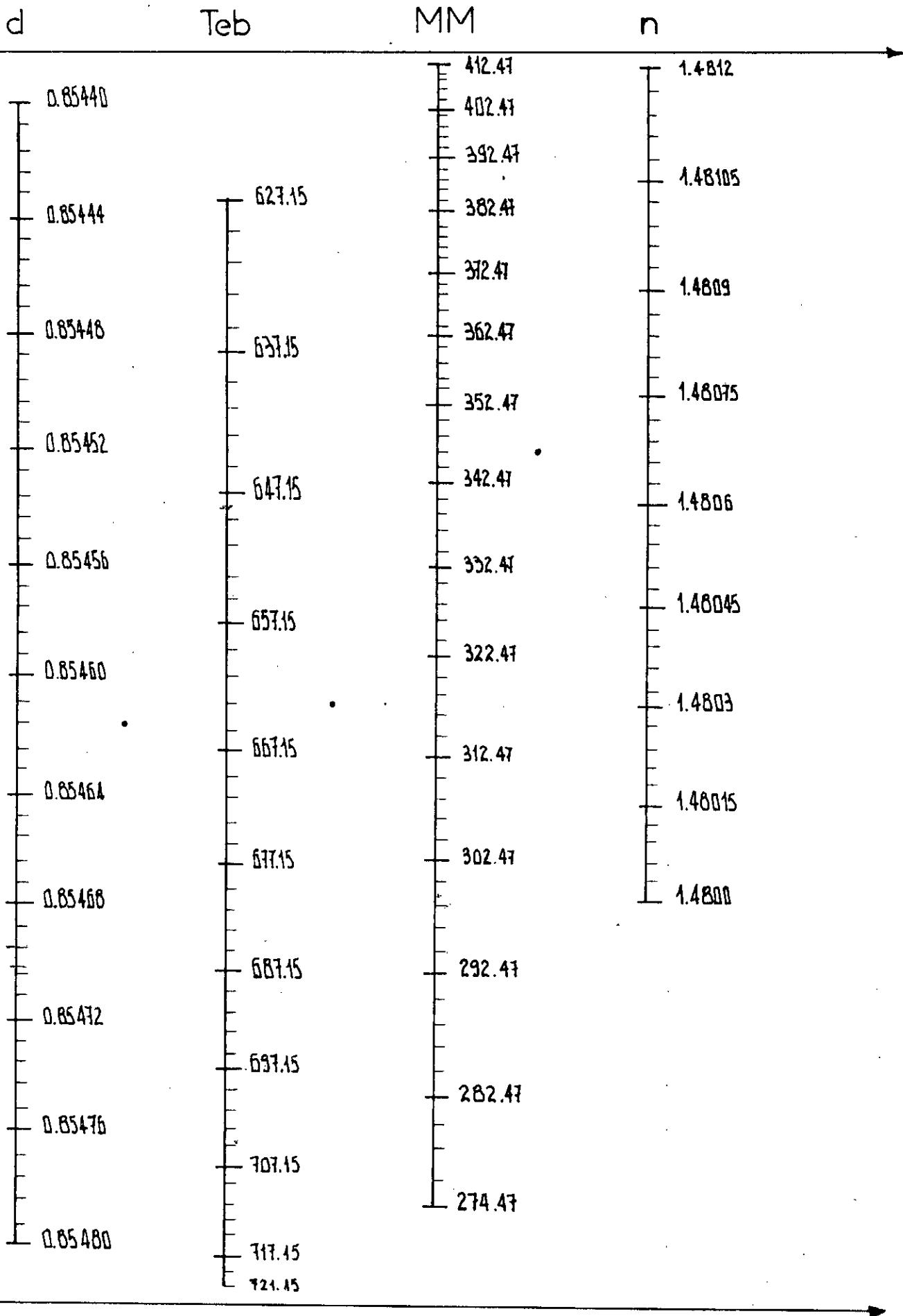


# Nomogramme des propriétés d VM Cg RM des Aromatiques

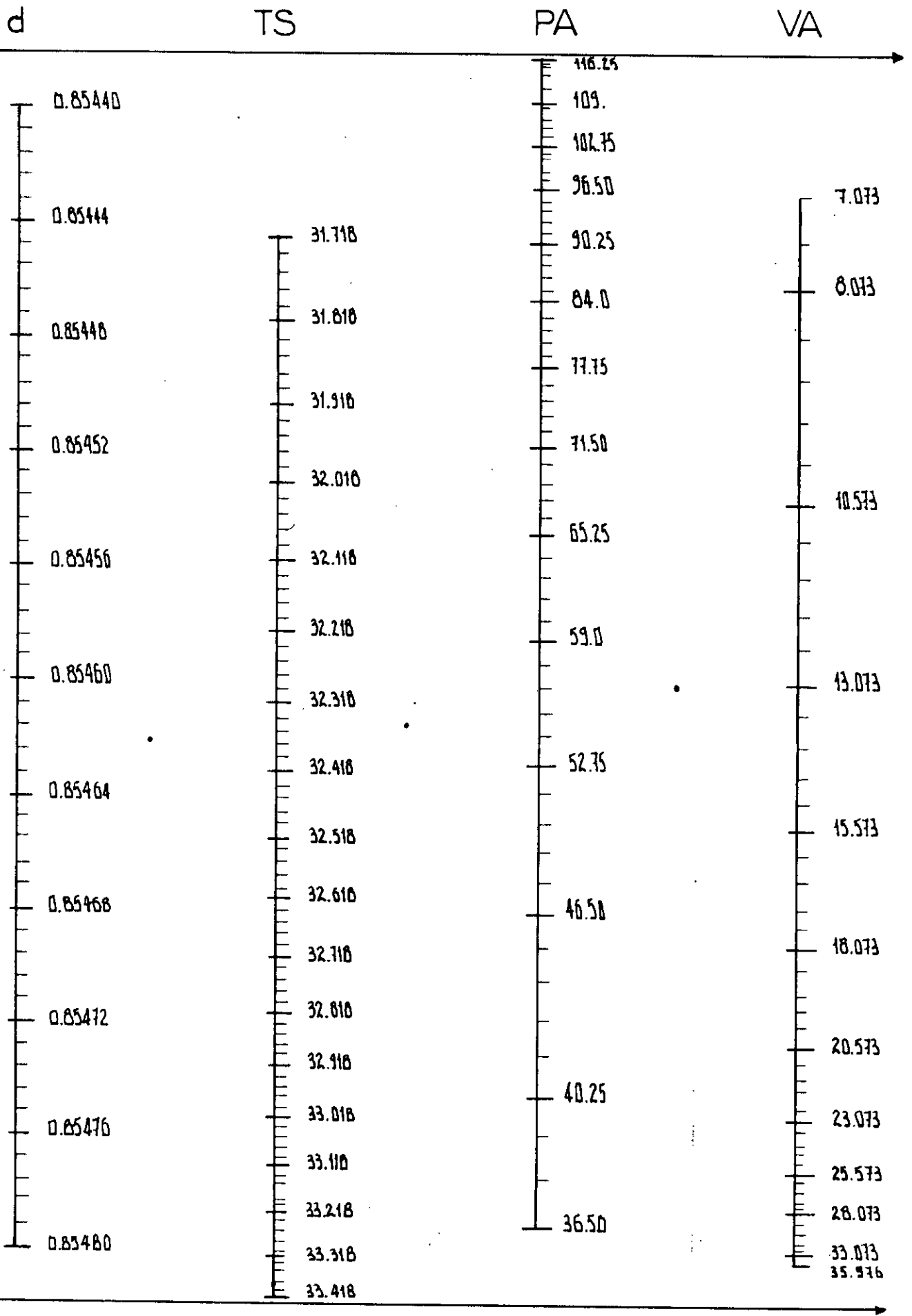
140



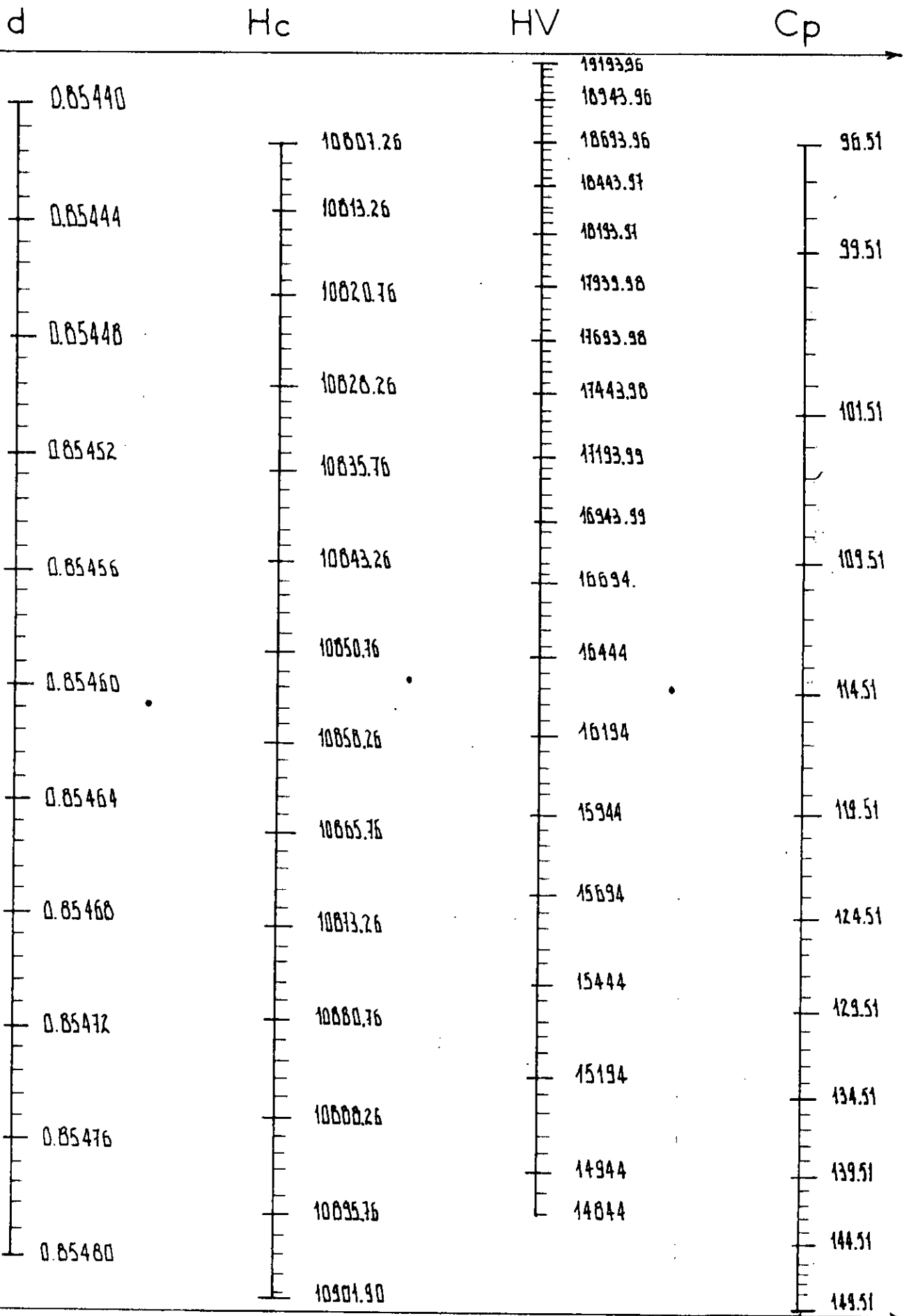
# Nomogramme des propriétés d'arbres MM n des Aromatiques



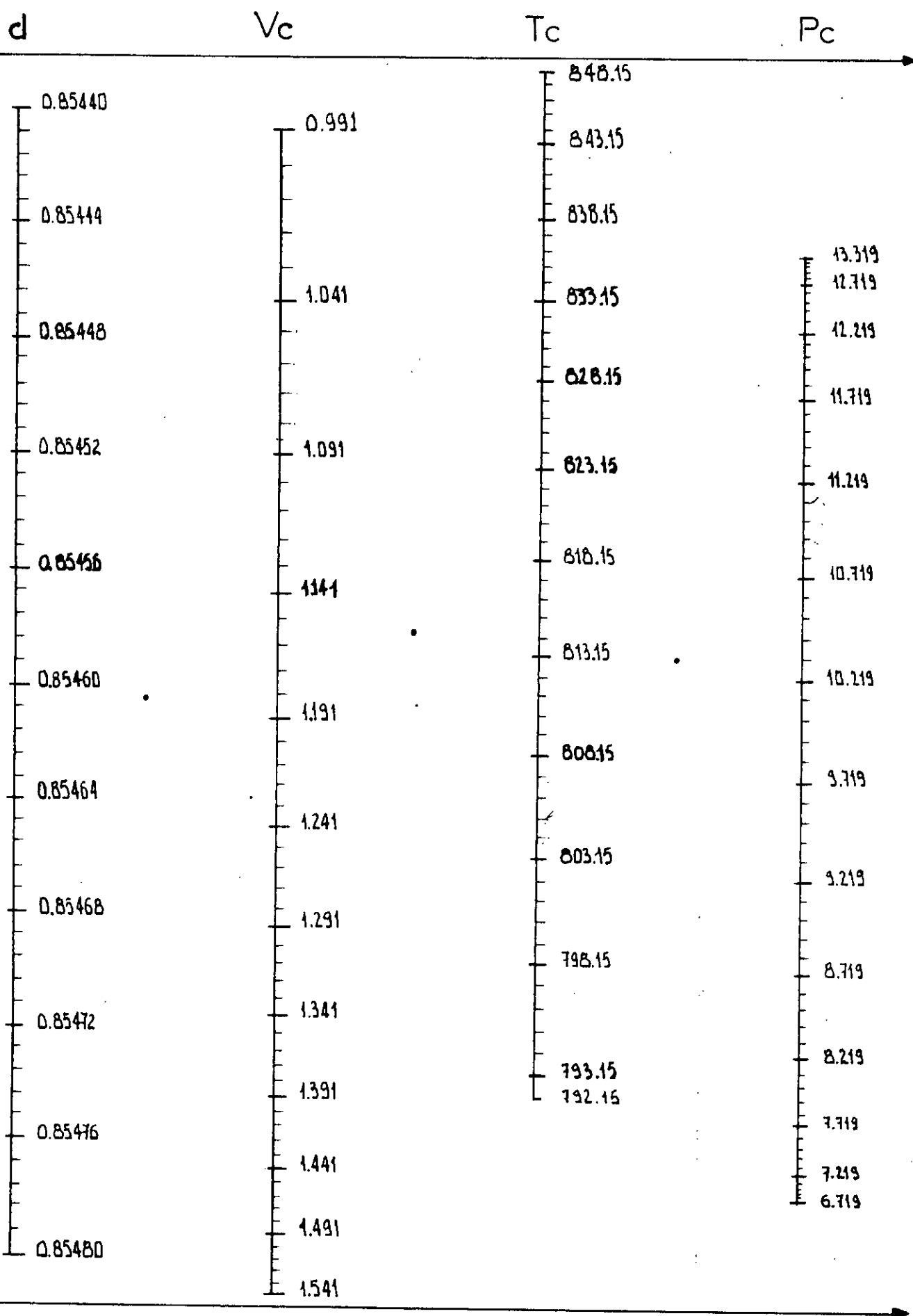
# Nomogramme des propriétés d TS PA VA des Aromatiques



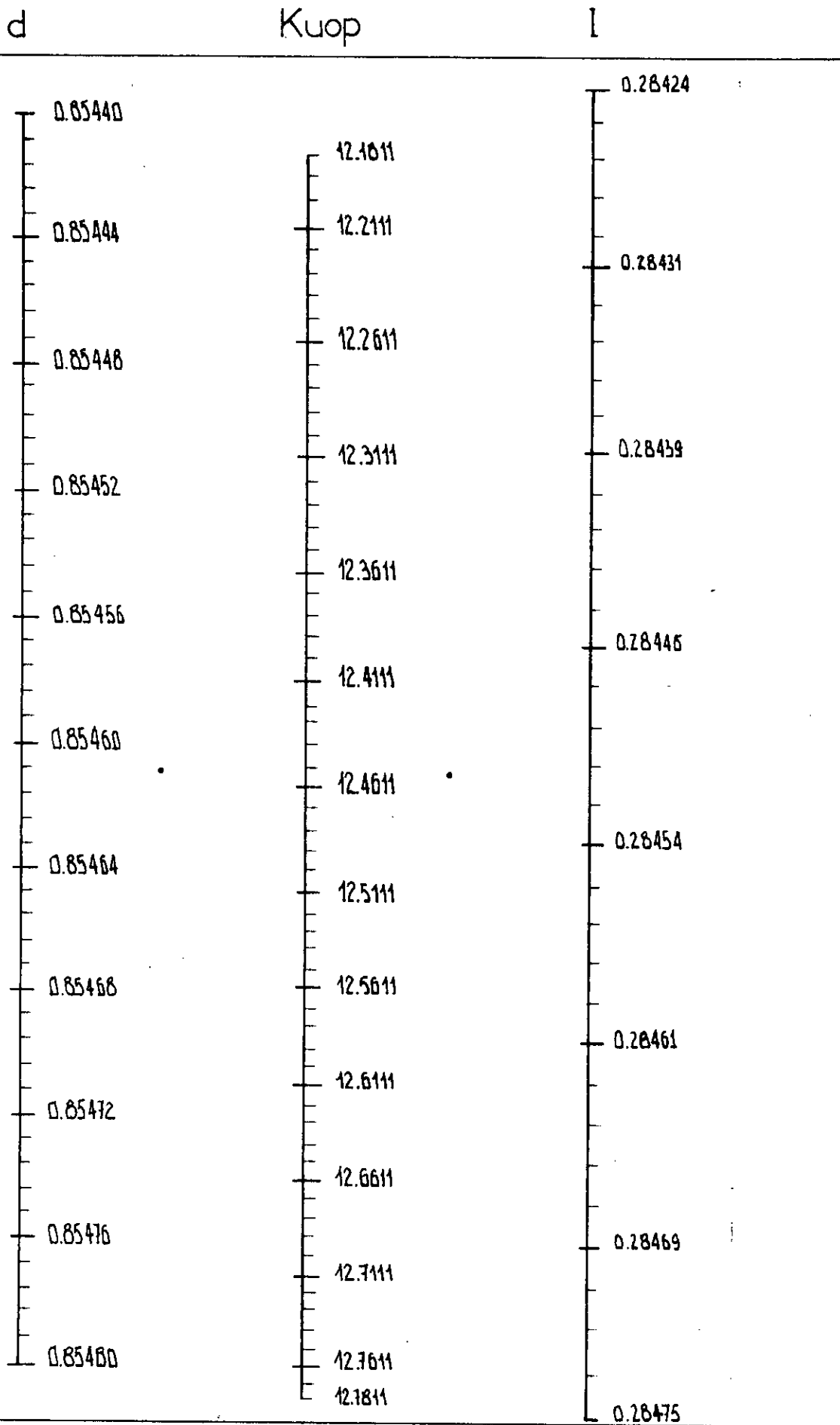
# Nomogramme des propriétés d Hc HV Cp des Aromatiques



# Nomogramme des propriétés d Vc Tc Pc des Aromatiques



# Nomogramme des propriétés d Kuop I des Aromatiques





## 7. CONTRIBUTION A L'APPROCHE DE LA CONNAISSANCE DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR VOIE GRAPHIQUE.

### 7.1. INTRODUCTION

Nous savons que l'identification des constituants ,d'un pétrole brut ou des fractions pétrolières, séparément est difficile .Pour cela ,des chercheurs se sont intéressés à la détermination de constituants appartenant à une même famille,ces familles(présentes dans le pétrole ou dans une fraction pétrolière) sont au nombre de trois,nous citerons les paraffines,les naphthènes,et les aromatiques.Dans ce but,plusieurs corrélations empiriques ont été proposées «23»,«36»,«40»,«41».Nous avons essayé,de représenter graphiquement , les corrélations déjà existantes,parmi celles-ci nous citerons,la méthode classique ndPA ,les corrélations de RIAZI-DAUBERT,ainsi que la corrélation de O.DERMOUNE-S.E.CHITOUR.

### 7.2. METHODE DE CALCUL

Nous disposons d'un système de trois équations à trois inconnues,la résolution de ce système nous donnerait  $X_p$ , $X_n$  et  $X_a$  qui représentent les fractions molaires respectivement en paraffines,naphthènes et aromatiques.

$$a_1 X_p + b_1 X_n + c_1 X_a = A$$

$$a_2 X_p + b_2 X_n + c_2 X_a = B.$$

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

A,B sont des paramètres qui séparent les trois familles d'hydrocarbures.

Les coefficients des deux premières équations sont respectivement les moyennes de A et B pour chaque famille.

### 7.3. METHODE GRAPHIQUE

Nous avons essayé de représenter graphiquement la méthode ndPA.Les détails concernant la méthode graphique est donnée en annexe (5).

### 7.3.1 Application de la méthode ndPA

Les équations sont les suivantes:

$$X_n = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3 \quad (1)$$

$$X_n = -1573.3 n + 840.4 d - 0.4619 PA + 1662.2 \quad (2)$$

Les différentes fonctions et constantes obtenues après calculs figurent sur la tableau N°7.1

	L'équation (1)	L'équation (2)
f1	1039.4 n	$X_n$
f2	- 470.4 d	1573.3 n
f3	0.315 PA + 1094.3	840.4 d
f4	$X_n$	- 0.4619 PA + 1662.2
a <sub>o</sub>	- 1200	555
a	+ 1400	2000
a'	+ 200	-800
m	+1	+1
b	50	50

Tableau N°7.1 : Valeurs des différentes fonctions et constantes attribuées à la méthode ndPA

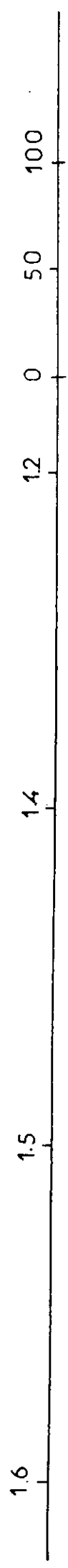
L'équation (1):

$$\begin{aligned} \alpha_1: x &= - 1200 + 1039.4 n \\ \alpha_2: x &= + 200 + 470.4 d \\ \alpha_3: x &= + 94.3 + 0.315 PA \\ \alpha_4: x &= + 400 - X_n \end{aligned}$$

L'équation (2):

$$\begin{aligned} \alpha_1: x &= 555 + X_n \\ \alpha_2: x &= - 1573.3 n + 2555 \\ \alpha_3: x &= + 840.4 d - 245 \\ \alpha_4: x &= + 0.4619 PA + 92.8 \end{aligned}$$

$X_n$



PA

0 50 100

d

0.6 0.7 0.83 0.9 1.0

n

1.3

1.4

d

1.6 0.6 0.7 0.83 0.9 1.0

PA

0 50 100

$X_a$

100 50 0

Figure N 19

A) Exemple de lecture

Le principe de calcul consiste à mesurer avec une règle, à partir de la figure N°19, la distance séparant entre les valeurs connues de  $d$  et  $PA$ . Cette distance est ensuite reportée sur l'axe suivant en partant de la valeur connue de  $n$  et nous déduisons  $X_n$  par lecture.

Nous procédons de la même façon pour avoir  $X_a$ .

B) Exemples d'application1) Au corps purs : Nonane

$$n_D^{20} = 1.4031, \quad d_4^{20} = 0.7138, \quad PA = 73.7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Les résultats des valeurs calculées (par les équations) et les valeurs mesurées (à partir de la figure N°19) figurent sur le tableau N°7.2

	$X_a$	$X_n$	$X_p$
Val calculées	5.11	20.51	74.38
Val mesurées	5	22.5	72.5

Tableau N°7.2 : Résultats obtenus graphiquement et par calculs pour un corps pur paraffinique

2) Au mélange de corps purs aromatiques

$$n_D^{20} = 1.48, \quad d_4^{20} = 0.85, \quad PA = 50^\circ\text{C}$$

Les Valeurs des compositions obtenues (graphiquement et par calculs) figurent sur le tableau N°7.3.

	$X_a$	$X_n$	$X_p$
Val calculées	28.48	24.96	46.56
Val mesurées	30	25	45

Tableau N°7.3: Résultats obtenus pour un mélange de corps purs aromatiques

### 3) Mélange de corps purs naphténiques

$$n_D^{20} = 1.46 , d_4^{20} = 0.82 , PA = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Nous avons également essayé de déduire par calcul et à partir du graphe , les compositions pour un mélange de corps purs naphténiques. Les résultats figurent sur le tableau N°7.4 .

	$X_a$	$X_n$	$X_P$
Val calculées	5.99	8.12	85.89
Val mesurées	5	7	88

Tableau N°7.4 : Résultats des compositions obtenues pour un mélange de corps purs naphténiques

### 4) Mélange de corps purs paraffiniques

$$n_D^{20} = 1.44 , d_4^{20} = 0.80 , PA = 108 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A partir des données , nous avons calculé les compositions par la méthode ndPA , que nous avons comparé aux valeurs déduites par lecture. Les résultats figurent sur le tableau N°7.5.

	$X_a$	$X_n$	$X_P$
Val calculées	-7.90	4.122	93.114
Val mesurées	-10	20	90

Tableau N°7.5 : Valeurs des compositions obtenues par calcul et graphiquement pour un mélange de corps paraffiniques

5) Fraction pétrolière simulée

$$n_D^{20}=1.46, \quad d_4^{20}=0.82, \quad PA=78.2^\circ\text{C}$$

De la même manière, nous avons porté les valeurs des compositions obtenues à partir du graphe N°19, et par calcul, dans le tableau N°7.6

	$X_a$	$X_n$	$X_p$
Val calculées	12.86	18.19	68.95
Val mesurées	10	20	70

Tableau N°7.6 : Valeurs des compositions pour une fraction simulée

6) Fraction pétrolière N°6 (issue d'une distillation TBP)

$$n_D^{20} = 1.484, \quad d_4^{20} = 0.867, \quad PA = 70^\circ\text{C}$$

Les valeurs des compositions déduites graphiquement et par calculs figurent dans le tableau N°7.7

	$X_a$	$X_n$	$X_p$
Val calculées	17.9	24.4	57.7
Val mesurées	20	25	55

Tableau N°7.7 : Valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calculs pour une fraction pétrolière

### Conclusion

Nous constatons que les résultats obtenus par la méthode graphique sont en bonne concordance avec les valeurs calculées par la méthode ndPA. Nous constatons que mêmes dans les cas, où nous avons des résultats erronés (par exemples pour le cas de mélange d'aromatiques, nous trouvons un pourcentage en paraffines plus élevé que celui des aromatiques, et également pour le cas où nous avons obtenu des compositions négatives), l'erreur revient aux équations elles-mêmes et non à la méthode graphique. A partir de là, nous pouvons conclure que la méthode graphique est fidèle aux équations et peut avantageusement les remplacer.

### 7.3.2 Application aux corrélations de RIAZI-DAUBERT

Nous avons essayé de représenter graphiquement les corrélations de RIAZI-DAUBERT .

#### A) Fractions visqueuses

Les équations utilisées sont:

$$X_p = - 9.00 + 12.53 R_i - 4.228 VGC$$

$$X_n = + 18.66 - 19.90 R_i + 2.973 VGC$$

La figure N°20 permet de donner graphiquement les compositions en naphtènes et paraffines pour les fractions lourdes.

#### Exemple d'application:

Les données suivantes ont été recueillies de l'article «36».

$$n_D^{20}=1.5016, d_4^{20}=0.9082, R_i=1.0475, VGC= 0.8936$$

$$V_{100 \cdot F}=48.2, SpGr = 0.9119.$$

Nous avons représenté dans le tableau N°7.8, les valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calcul .

	$X_n$	$X_p$	$X_a$
Val calculées	18.16	47.14	34.70
Val mesurées	18	47	35

Tableau N°7.9 : Valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calcul

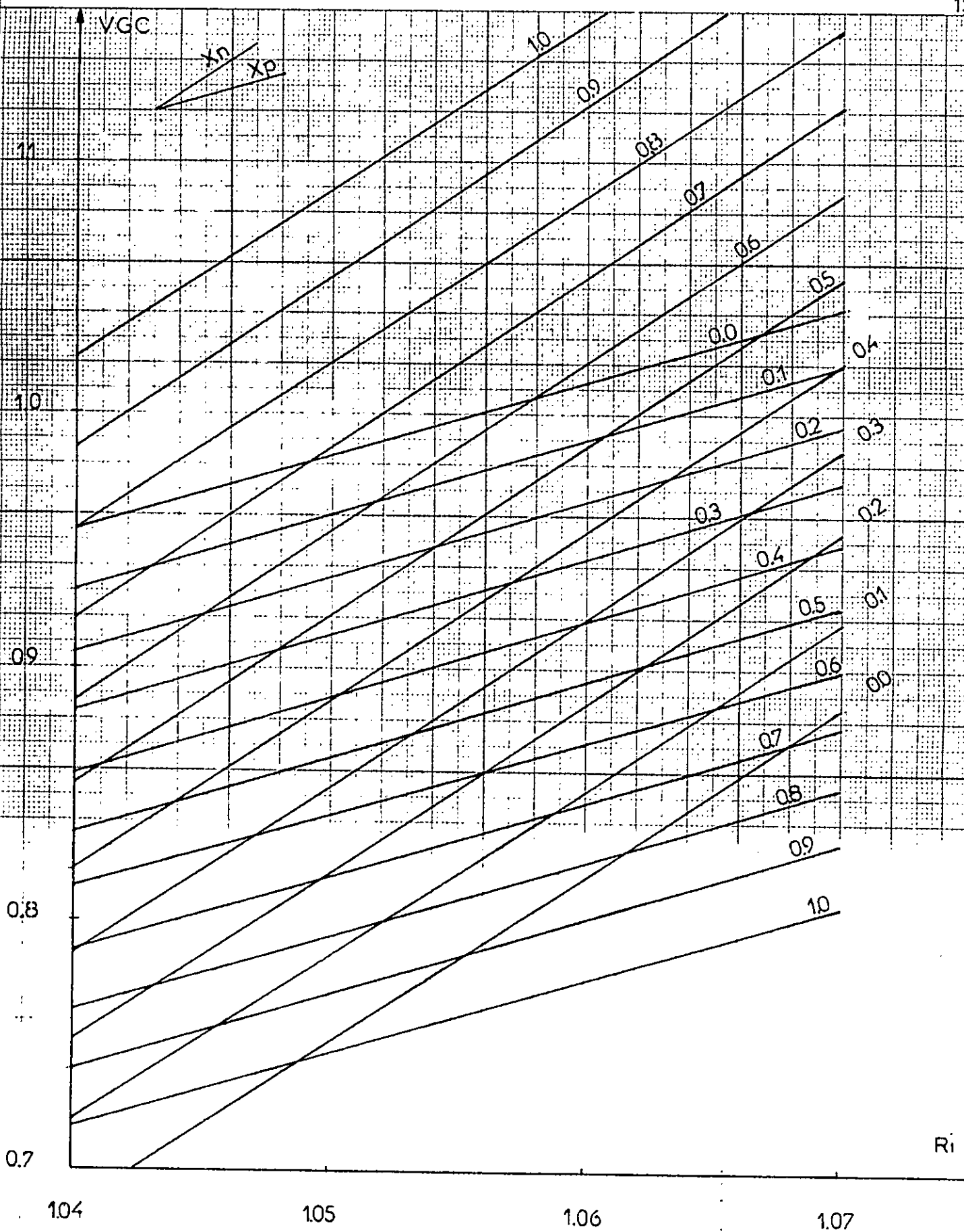
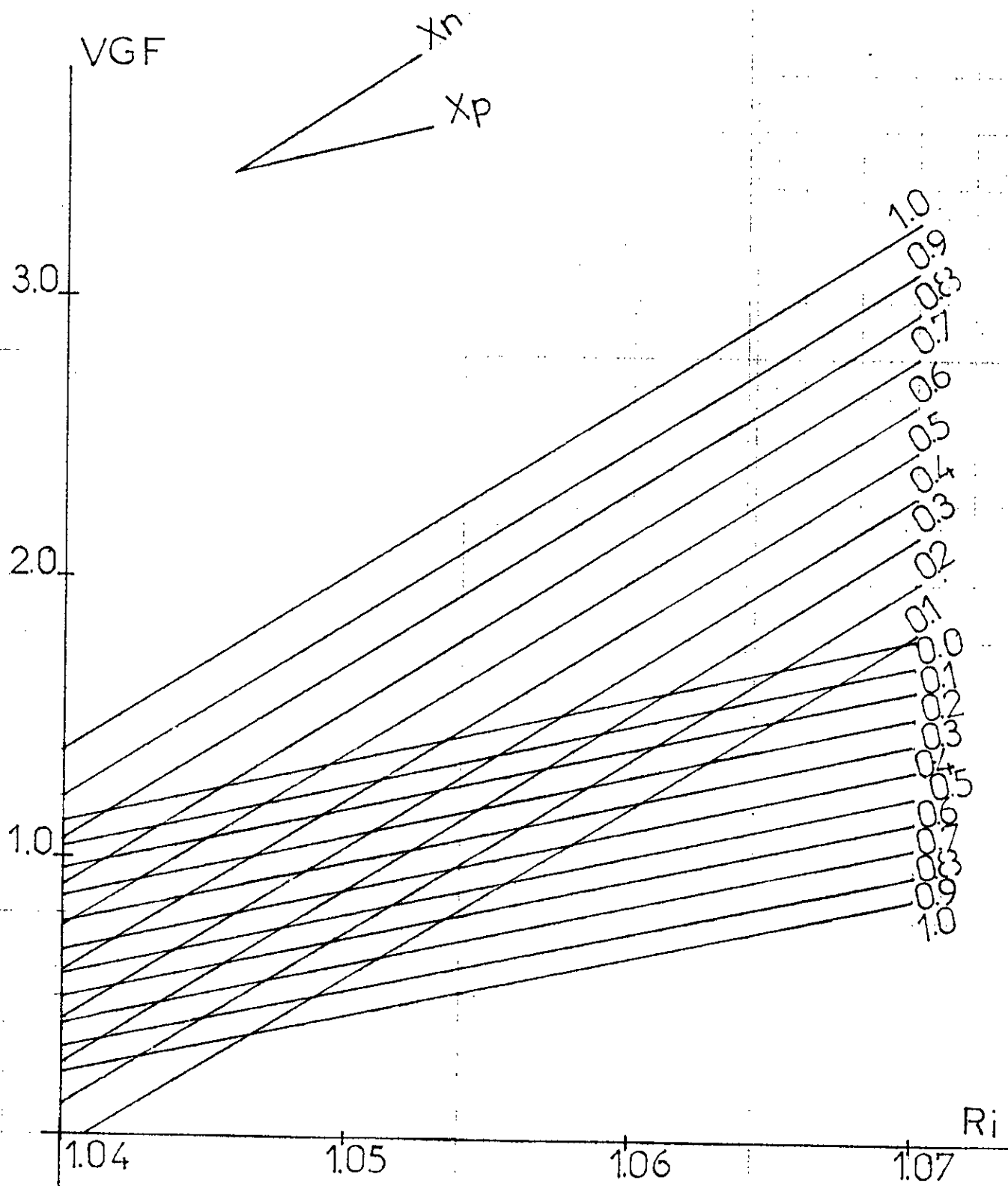


Figure N 20



Figure N-21



## B) Fractions légères

Les équations suivantes ont servi au tracé de la figure N°21 relative aux fractions légères.

$$X_p = - 23.94 + 24.21 R_a - 1.092 VGF$$

$$X_n = + 41.14 - 39.43 R_a + 0.627 VGF$$

Exemple d'application:

Les données suivantes ont été recueillies de l'article «36»

$$n_D^{20}=1.4074, d_4^{20}=0.7322, R_a=1.0413, VGF= 0.8185$$

$$V_{210-F}=0.364, SpGr = 0.7365.$$

De la même manière que précédemment, nous avons représenté dans le tableau N°7.10, les valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calcul.

	$X_a$	$X_n$	$X_p$
Val calculées	2.93	59.47	37.60
Val mesurées	2.3	60	36

Tableau N°7.10 : Valeurs des compositions obtenues par voie graphique et par calcul.

### 7.3.3 Application à la corrélation de S.E.CHITOUR et O.DERMOUNE

Les équations suivantes nous ont permis de tracer la figure N°22 pour les fractions légères.

$$X_p = - 6244.549 A + 2.854 \cdot 10^{-4} B + 1.4647$$

$$X_n = + 7793.582 A - 7.072 \cdot 10^{-4} B - 0.2973$$

$$X_a = - 1549.033 A + 4.219 \cdot 10^{-4} B - 0.1673$$

Les fonctions A, et B sont définies comme suit:

$$A = d_4^{7.3} / MM^{1.26}$$

$$B = N^{2.2}$$

Exemple d'application:

$$n_D^{20} = 1.3829, \quad d_4^{20} = 0.6750, \quad MM = 100.21, \quad A \cdot 10^4 = 1.7091$$

$$B = 1251.4, \quad \ln B = 7.132.$$

Les valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calcul sont représentés dans le tableau N°7.11.

	$X_A$	$X_{11}$	$X_B$
Val calculées	9.57	14.97	75.46
Val mesurées	5	25	70

Tableau N°7.11: Valeurs des compositions obtenues graphiquement et par calcul .

**Conclusion :**

Les équations de RIAZI-DAUBERT , sous forme graphique, sont des droites parallèles entre elles, la lecture des valeurs des compositions en naphtènes et aromatiques , à partir de la connaissance de  $R_i$ , VGC ou VGF est très facile, la valeur de la composition en paraffines est obtenue en retranchant ces dernières de 1. Les résultats obtenus pour les corrélations de RIAZI-DAUBERT sont satisfaisant.

Le figure N°22 , obtenue à partir de la corrélation de S.E.CHITOUR et O.DERMOUNE, présente tout de même une certaine difficulté quand à la lecture des valeurs des compositions , du fait que ce sont des courbes très rapprochées les unes des autres, et de plus nous sommes obligés de passer par des calculs intermédiaires qui sont A, et B.

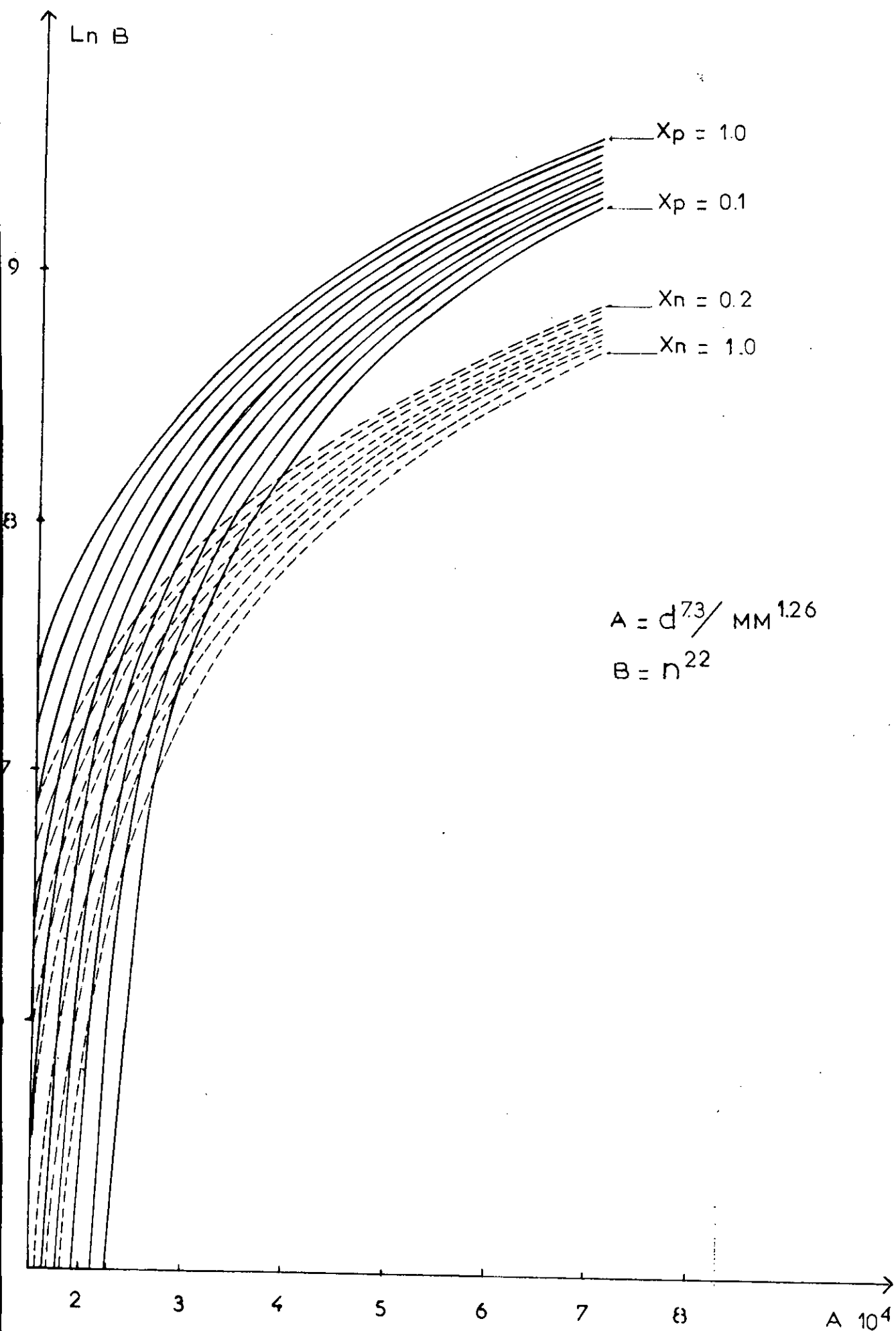


Figure N 22

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude réalisée grâce à l'appui d'un ordinateur, nous sommes arrivés à élaborer des équations qui permettent de retrouver, connaissant une des propriétés, les autres grandeurs, des constituants dont les points d'ébullition sont supérieurs à 300°C. Il s'agit des corps purs englobant quatre familles à savoir les paraffines, naphtènes, aromatiques et oléfines.

Plusieurs types d'équations ont été déterminées. Globalement les trois types d'équations présentés ont donné des résultats acceptables. Mais nous pensons que le type d'équations retenu présente une certaine facilité quand à son utilisation, et a donné des résultats acceptables pour les corps purs et pour les mélanges de corps purs.

Par contre, dès qu'il s'agit des fractions pétrolières, qui sont très complexes, nous ne pouvons à ce stade, affirmer la validité des équations. Cette partie du travail peut être affinée en essayant d'étendre l'application des équations à un nombre plus grand de fractions pétrolières qui demandent une étude plus fine, car dans ce cas, il sera nécessaire de déterminer les compositions en paraffines, naphtènes et aromatiques, avec moins d'incertitude, les méthodes chromatographiques et de couplage chromatographie-spectrométrie de masse, peuvent jouer un rôle déterminant dans la détermination expérimentale des compositions.

Les premiers types d'équations établis, dans la première partie du travail, ont servi à la détermination graphique des propriétés physico-chimiques. Le tracé des nomogrammes a nécessité beaucoup de soin. Ces nomogrammes permettent d'accéder, rapidement et par simple lecture, aux autres propriétés. Les nomogrammes permettent globalement d'atteindre et de retrouver les valeurs des propriétés des constituants. Les erreurs que nous avons constaté lors des applications effectuées sur les corps purs et les les mélanges de corps, ne peuvent provenir que des erreurs cumulées dues aux techniques de construction. Ils restent cependant tout à fait acceptables.

Nous avons constaté de ce fait, l'avantage que présente la voie graphique par rapport à celle se basant sur des calculs. Pour cela, l'idée d'étendre cette méthode, à la détermination de la composition des fractions pétrolières en se basant sur corrélations déjà établies, nous a paru intéressante. En effet, nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants en portant graphiquement les méthodes ndPA, RIAZI-DAUBERT, et les corrélations DERMOUNE-CHITOUR.

Globalement, le travail réalisé nous a permis d'approcher la connaissance des propriétés physiques des lourds. Il est à signaler que les plus grands travaux ont surtout concerné les fractions légères qui présentent tout de même un certain avantage, et qui réside dans le fait que le nombre de composés rentrant dans la gamme des légers est moins important par comparaison au domaine des lourds, et que les étalons d'identification sont relativement plus disponibles.

Les techniques de calcul présentées, se basent toutes sur l'additivité des propriétés, et qui est souvent bien discutable.

Nous pensons que pour affiner le travail sur la recherche des corrélations, pour la détermination des propriétés physico-chimiques, il serait souhaitable de procéder à la détermination expérimentale des propriétés des corps purs et surtout des mélanges de corps purs de même famille et de familles différentes, ainsi qu'évidemment des fractions pétrolières lourdes. Sur la base de ces données expérimentales, nous pourrions exprimer sous forme mathématique les relations interpropriétés, réaliser les interpolations voulues, et tester par la même la validité de ces équations. Concernant quelques propriétés, quelques expériences ont permis de confirmer la validité des équations pour les propriétés considérées.

**BIBLIOGRAPHIE.**



## BIBLIOGRAPHIE

- «1 » The petroleum Handbook  
Compiled by staff of the royal dutch.Shell group of  
company.Edition Elsevier.6<sup>ème</sup> .(1983).
- «2 » C.SALLE .Formation des gisements de pétrole.  
Technip.(1976)
- «3 » J.CHAPELLE.Pétrole et pétrochimie.  
Technip.(1970).
- «4 » SOLOKOV.V.Prospections détaillées de champs de pétrole  
et de gaz.Mir.(1970).
- «5 » JACQUES.SCHOEFFLER.Gravimétrie appliquée aux recherches  
structurales et à la prospection pétrolières et minières.  
Technip.(1975).
- «6 » P.WUITHIER  
Le pétrole.Raffinage et génie chimique.  
Tome ,Edition Technip.(1972).
- «7 » G.LEFEBRE.Chimie des hydrocarbures.  
Technip.(1965).
- «8 » V.Proskouriakov et A.Drabkine.  
La chimie du pétrole et du gaz  
Edition Mir .Moscou.(1981).
- «9 » Y.BERGER.Production et traitements des pétroles bruts  
salés.Technip.(1976).
- «10» Caractérisation des huiles lourdes et des résidus  
pétroliers.Symposium international.Technip.
- «11» Calculation of physical properties of petroleum products  
from gas chromatographic analyses.ASTM.(1975).
- «12» B.W.JACKSON,R.W.JUDGES and J.L.POWELL.  
Journal of chromatographic science,Vol 14,February,(1976),  
49-51.
- «13» N.TCHERKEZOFF  
Essais normalisés sur les dérivés pétroliers.  
IAP.Juillet.(1967).
- «14» S.E.CHITOUR.Corrélations sur le pétrole brut et les  
fractions pétrolières.Office des publications  
universitaires(1982).
- «15» J.LYMAN  
Chemical property Estimation methods.Environment  
behavior of organic compound .(1986).
- «16» CURT.M.WHITE  
J.Chem.Eng.Data.,Vol 31,198-203.(1986).
- «17» C.TSONOPOULOS.  
Aiche Journal.Decembre ,Vol 33,N°12,2080-2082.(1987).

- «18» P. GOUAL  
Etude des corrélations entre la composition des mélanges d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques.  
Institut national polytechnique de Toulouse.  
Thèse de docteur d'état.(1979).
- «19» R.C.REID,T.K.SHERWOOD  
The Properties of gases and liquids.  
Edition Mc Graw Hill,NewYork.(1958).
- «20» American Petroleum Institute.Project 44.  
Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds.(1970).
- «21» JAMES.H.WEBER.  
Chemical Engineering,July,30,(1979).
- «22» J.W.PRZEZDZIECK and T.SRIDHAR.  
Aiche Journal,Vol 31,N°2,February,333-335.(1985).
- «23» O.DERMOUNE.Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières légères.Thèse de Magister.  
Génie chimique.ENP.(1990).
- «24» S.E.CHITOUR  
Chimie des surfaces.OPU.(1980).
- «25» I.C.SANCHEZ.  
Aiche Journal,Vol 31,N°9,Septembre,1563-1565,(1985).
- «26» R.P.WALSH et J.V.MORTIMER.  
Hydrocarbon Processing,Septembre,(1971).
- «27» J.VIDAL.  
Thermodynamique(Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique).Tome 1 et 2.  
Edition Technip.(1973).
- «28» R.L.SMITH,JR.A.S.TEJA,W.B.KAY.  
Aiche Journal,February,Vol 33,N°2,232-237.(1987).
- «29» J.ROSENTHAL,Aryn.S.Teja  
Aiche Journal,Novembre,Vol 35,N°11,1829-1833.(1989).
- «30» C.A.CASTILLO  
Aiche Journal,June,Vol 33,N°6,1025-1027.(1987).
- «31» C.L.YAWS and H.C.Yang  
Hydrocarbon Processing,October,65-68.(1989).
- «32» DEAN,LANGES  
Handbook of Chemistry.(1974).
- «33» L.A.PEACOCK,R.FUCHS  
Journal of the American chemical society  
August,3,5524-5525.(1977).

- «34» S.S.KURTZ, J.R. et ALBERT SANKIN  
Calculation of molecular volumes of Hydrocarbons.  
Industrial and Engineering chemistry.  
October, Vol 46, N°10, (1954).
- «35» C.H.BYERS, D.F.WILLIAMS  
J.Chem.Eng.Data, 32, 349-354. (1987).
- «36» M.R.RIAZI and T.E.DAUBERT  
Ind.ENG.Chem.Process.Des.Dev, Vol 19, N°2, 289-294. (1980).
- «37» S.S.KURTZ, J.R, and A.L.WARD  
IFInstitut, 583, 697-728. (1937).
- «38» R.ROSSET, M.CAUDE, A.JARDY  
Manuel pratique de chromatographie en phase liquide  
Edition Masson. (1982).
- «39» J.TRANCHANT  
Manuel pratique de chromatographie en phase gaseuse.  
Edition Masson, (1982).
- «40» Y.BERRAH  
Projet de fin d'études. Génie chimique. ENP. Juin (1985).
- «41» M.MEDJOUB  
Projet de fin d'études. Génie chimique. ENP. Janvier (1986).
- «42» F.BOUAMRA  
Projet de fin d'études. Génie chimique. ENP. Janvier (1988).
- «43» D.A. ATBA BEN ATBA  
Projet de fin d'études. Génie chimique. ENP. Juin (1987).
- «44» G.KHOVANSKI  
Eléments de Nomographie  
Edition Moscou, (1981).

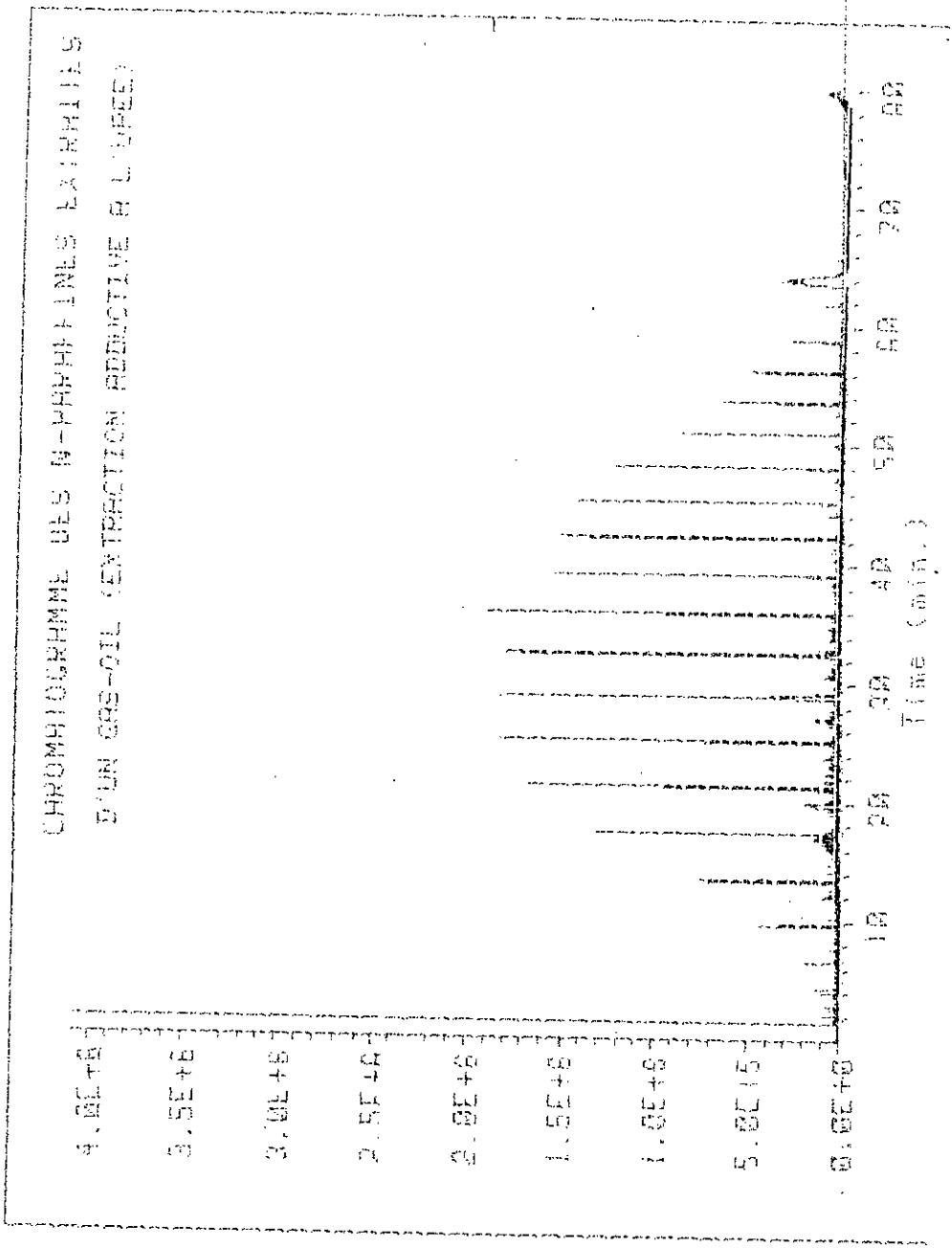
**ANNEXES**

**ANNEXE 1**

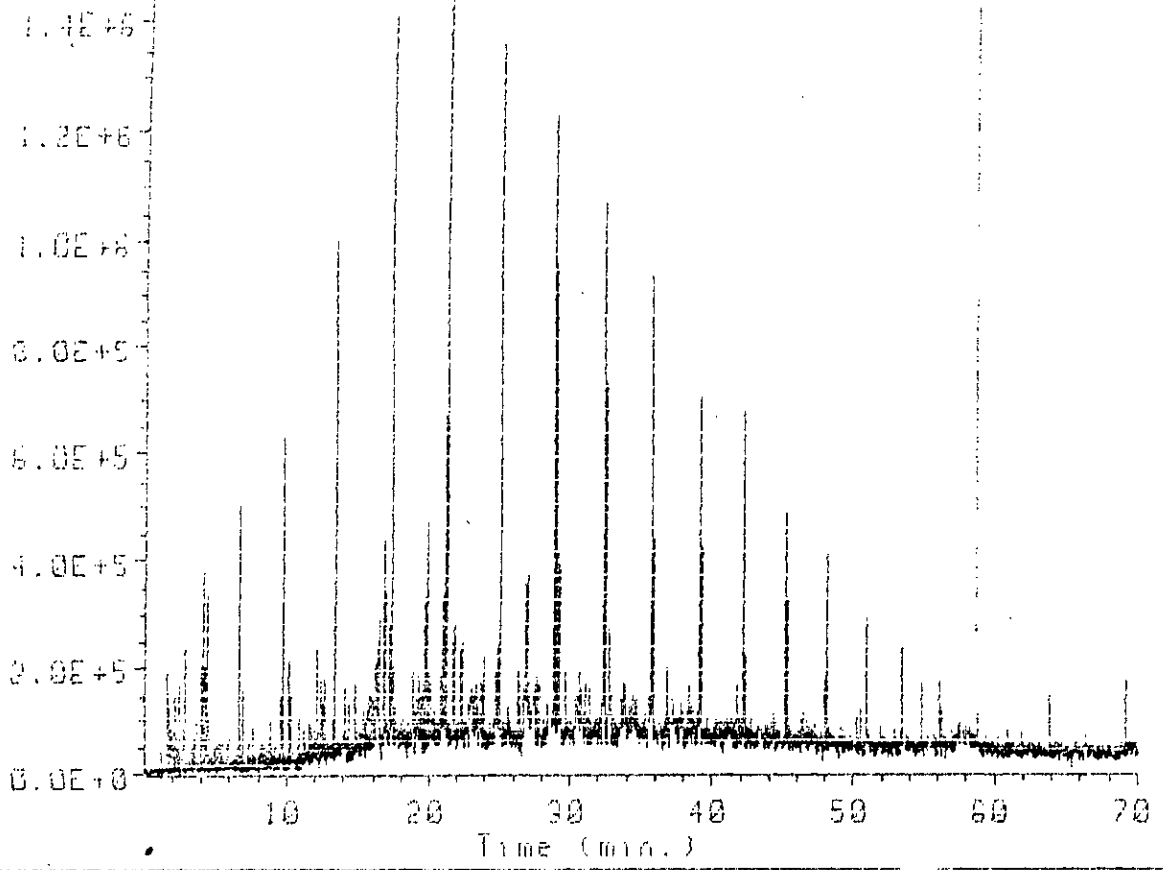
CHROMIOTHERMME ULS N-PHAPHILNLS EXPHHILLS  
D/LUN GRS-OIL (EXTRACTION REDUCTIVE R LUPES)

4.0E+6  
3.5E+6  
3.0E+6  
2.5E+6  
2.0E+6  
1.5E+6  
1.0E+6  
5.0E+5  
0.0E+0

10 20 30 40 50 60 70 80  
Time (min.)



CHROMATOGRAMME D'UN GAS-OIL LEGER



\*\*\* Area Percent \*\*\*

Report by Signal

*ANNEXE 2*



ANNEXE 2

Tableau des données des corps purs pour la famille des paraffines

MH	Teb	Cg	Tc	Vc	d	n	VA	VM	TS	Hv	He	Cp	Kuop	I	PA	RM	Pc	
	(K)	(K)	(K)	(l / g.mol)	/ 20°C	20°C	cpoise	g.mol	dyne/cm	cal/g.mol	cal/mol.K	cal/g.mol.K	g.mol	(°C)	ml/mol	(atm)		
C20	282.54	1616.95	309.59	765.69	1.100	.7886	1.4425	6.17	359.8	28.46	13789	11265	110.7	13.1317	.2648	104	94.93	11
C21	296.56	1629.65	313.65	775.79	1.155	.7916	1.4440	7.34	376.2	28.73	13899	11260	116.2	13.1711	.2656	105.5	99.55	9.99
C22	310.59	1641.75	317.55	785.29	1.210	.7943	1.4454	8.72	392.7	28.97	14092	11255	121.6	13.2098	.2663	108	104.2	9.38
C23	324.61	1653.35	320.75	794.33	1.265	.7968	1.4467	10.32	409.1	29.19	14251	11250	127.1	13.2473	.2670	110	108.8	8.80
C24	338.64	1664.45	324.05	802.81	1.320	.7990	1.4479	12.20	425.6	29.38	14386	11247	132.5	13.2852	.2676	112.5	113.5	8.28
C25	352.67	1675.05	326.85	810.91	1.375	.8011	1.4490	14.39	442.0	29.56	14480	11243	138.0	13.3204	.2682	114	118.1	7.78
C26	366.69	1685.35	329.55	818.78	1.430	.8031	1.4501	16.95	458.5	29.72	14548	11241	143.5	13.3545	.2688	116	122.8	7.33
C27	380.72	1695.25	332.15	826.17	1.485	.8049	1.4510	19.93	475.0	29.86	14594	11238	148.9	13.3885	.2692	117.5	127.4	6.90
C28	394.74	1704.75	334.55	833.30	1.540	.8066	1.4519	23.39	491.5	29.99	14604	11236	154.3	13.4208	.2697	119	132.0	6.51
C29	408.77	1713.95	336.85	840.12	1.595	.8082	1.4528	27.43	507.9	30.11	14592	11234	159.8	13.4523	.2702	122	136.7	6.14
C30	422.80	1722.85	338.95	846.59	1.650	.8096	1.4535	32.11	524.4	30.21	14563	11232	165.3	13.4846	.2705	125	141.4	5.80

ANNEXE 2

(Suite)

Tableau des données des corps purs pour la famille des oléfines

MM	Teb (K)	Cg (K)	Tc (K)	Vc (cm <sup>3</sup> /g.mol)	d (20°C)	n (20°C)	VA (g.mol)	VM (cm <sup>3</sup> /g.mol)	TS (dyne/cm)	Hv (cal/g.mol.K)	Hc (cal/g.mol.K)	Cp (cal/g.mol.K)	Kuop	I (°C)	PA (°C)	RM (ml/mo)	PC (atm)	
C20	280.52	615.55	301.75	759.26	1.080	.7950	1.4400	5.8	354.4	28.69	14370	11211	117.4	13.0161	.2677	81.5	94.5	9.8
C21	294.55	628.15	306.45	768.02	1.135	.7977	1.4493	6.9	370.8	28.95	14791	11207	122.9	13.0600	.2684	84.5	99.1	9.1
C22	308.57	640.15	310.95	776.21	1.190	.8001	1.4505	8.2	387.3	29.18	15189	11205	128.3	13.1032	.2689	87	103.7	8.8
C23	322.6	652.15	314.75	783.89	1.245	.8023	1.4516	9.7	403.7	29.39	15576	11202	133.8	13.1484	.2695	90	108.4	7.9
C24	336.6	663.15	318.45	791.10	1.300	.8045	1.4527	11.5	420.2	29.57	15955	11199	139.2	13.1857	.2701	92.5	113.0	7.4
C25	350.65	674.15	321.85	797.90	1.355	.8063	1.4536	13.5	436.7	29.74	16325	11197	144.7	13.2286	.2706	95	117.7	6.9
C26	364.68	684.15	324.95	804.30	1.410	.8082	1.4545	15.9	453.1	29.88	16687	11195	150.2	13.2625	.2711	97	122.3	6.5
C27	378.7	694.15	327.85	810.36	1.465	.8097	1.4552	18.7	469.6	30.01	17041	11194	155.6	13.3021	.2714	99	127.0	6.1
C28	392.73	703.15	330.65	816.10	1.520	.8114	1.4560	22.1	486.0	30.12	17388	11192	161.0	13.3314	.2718	101	131.6	5.7
C29	406.75	713.15	333.15	821.53	1.575	.8127	1.4567	25.8	502.5	30.22	17727	11191	166.0	13.3728	.2722	103	136.3	5.4
C30	420.78	721.15	335.55	826.70	1.630	.8141	1.4573	30.2	519.0	30.31	18060	11189	171.9	13.3996	.2725	105	140.9	5.0

↑  
K<sub>oal</sub> (ml/mo)  
18,050

Famille des oléfines

## ANNEXE : 2

(Suite)

Tableau des données des corps purs pour la famille des naphtènes

MM	Teb (K)	Cg (K)	Tc (K)	Vc (l / g.mol)	d 20°C	n 20°C	VA cpoise	VM g.mol	TS dyne/cm	Hv cal/g.mol	PA (°C)	Cp cal/g.mol.K	Hc (cal/g.mol.K)	I	Kuop	RM	Pc ml/mo (atm)
C20	280.52	297.15	798.15	1.195	.8253	1.4579	7.95	341.3	31.65	23760	98	56.23	11133.3	.2718	12.566	92.75	9.87
C21	294.55	302.20	806.15	1.264	.8266	1.4588	9.53	357.7	31.84	24940	100	59.18	11133.6	.2722	12.633	97.4	8.84
C22	308.57	306.15	814.15	1.333	.8279	1.4596	11.15	374.2	32.04	26121	102	62.13	11133.9	.2726	12.691	102.0	8.44
C23	322.60	310.95	821.15	1.402	.8289	1.4603	13.11	390.7	32.20	27302	104	65.07	11134.0	.2730	12.747	106.7	7.55
C24	336.62	313.65	828.15	1.471	.8299	1.4610	15.35	407.2	32.36	28484	105.5	68.00	11134.5	.2734	12.800	111.3	7.00
C25	350.65	318.35	836.15	1.540	.8309	1.4616	17.45	423.7	32.51	29665	107	70.95	11134.7	.2737	12.849	115.9	6.53
C26	364.68	321.65	841.15	1.608	.8318	1.4622	21.11	440.2	32.66	30847	108	73.87	11134.9	.2740	12.897	120.6	6.13
C27	378.70	324.65	849.15	1.677	.8326	1.4727	24.25	456.6	32.78	32029	109	76.80	11135.1	.2742	12.946	125.2	5.85
C28	392.73	327.55	851.15	1.744	.8333	1.4632	28.46	473.2	32.88	33211	109.5	79.73	11135.3	.2745	12.990	129.9	5.31
C29	406.75	330.15	857.15	1.812	.8339	1.4637	32.55	489.6	32.98	34394	110	82.64	11135.5	.2747	13.028	134.5	5.03
C30	420.78	332.65	863.15	1.878	.8347	1.4641	37.18	506.1	33.11	35577	110.5	85.55	11135.6	.2749	13.071	139.2	4.84

## ANNEXE 2

(Suite)

Tableau des données des corps purs pour la famille des aromatiques

	Teb (K)	Cg (K)	Tc (K)	Vc (cm <sup>3</sup> /g)	d 20°C (g/mol)	n 20°C	VA cpoise	VM g/mol	TS dyne/cm	HV cal/g mol.K	Hc cal/g mol.K	Cp cal/g mol.K	Kuop	I (°C)	PA m/mo	RM m/mo	Pc (atm)	
C20	274.47	627.15	289.15	792.15	0.991	.8548	1.4818	7.07	322.4	31.72	14844	10807	96.51	12.1811	.2850	36.5	91.53	14.0
C21	288.50	639.15	295.15	800.15	1.046	.8547	1.4815	8.39	338.9	31.93	15282	10823	101.9	12.2597	.2848	42	96.17	13.3
C22	302.52	651.15	300.15	808.15	1.101	.8547	1.4813	9.93	355.4	32.14	15762	10838	107.5	12.3360	.2847	48	100.8	12.7
C23	316.55	662.15	305.15	815.02	1.156	.8546	1.4811	11.73	371.9	32.34	16229	10849	112.8	12.4065	.2846	54.5	105.5	10.5
C24	330.58	673.15	309.15	821.71	1.211	.8546	1.4809	13.83	388.4	32.53	16675	10860	118.2	12.4748	.2845	61.5	110.1	9.4
C25	344.60	683.15	313.15	828.02	1.266	.8545	1.4807	16.28	404.9	32.71	17115	10869	123.5	12.5378	.2844	69	114.7	8.9
C26	358.63	693.15	317.15	833.98	1.321	.8545	1.4805	19.13	421.4	32.89	17550	10878	128.8	12.5986	.2843	77	119.4	8.4
C27	372.65	702.15	321.15	839.61	1.376	.8545	1.4804	22.45	437.9	33.06	17977	10885	134.2	12.6529	.2843	86	124.0	7.5
C28	386.68	711.15	324.15	844.95	1.431	.8544	1.4802	26.30	454.4	33.22	18399	10891	139.4	12.7082	.2842	95	128.7	7.2
C29	400.71	719.15	327.15	850.03	1.486	.8544	1.4801	30.78	470.9	33.38	18816	10897	144.6	12.7557	.2841	105	133.3	6.7
C30	414.73	727.15	330.35	854.85	1.541	.8544	1.4800	35.97	487.4	33.53	19227	10902	149.9	12.8028	.2840	116	137.9	6.2

*ANNEXE 3*

## ANNEXE 3

```

10 REM"Introduction des donnees:"
20 PRINT "Donnez le nombre de donnees:";:K=11
30 PRINT K
40 PRINT "degre de polynome:";:N=3
50 PRINT N
60 W=N+1
70 'DIM B(N,W),A(N),C(N),X(K),Y(K),Z(K),D(K),U(2,19,11)
80 DIM B(N,W),A(N),C(N),X(K),Y(K),Z(K),D(K),U(1,20,11)
90 'DIM AS(2),FS(2,19),BS(19),GS(2)
100 DIM AS(1),FS(1,20),BS(20),GS(1),GSS(5)
110 'AS(1)="PAR":GS(1)="P"
120 AS(1)="NA":GS(1)="X"
130 'AS(1)="OL":GS(1)="Y"
140 'AS(1)="AR":GS(1)="Z"
150 BS(1)="I"
160 BS(2)="Kuop"
170 BS(3)="Pc"
180 BS(4)="MM"
190 BS(5)="Hc"
200 BS(6)="Cg"
210 BS(7)="d"
220 BS(8)="Pv"
230 BS(9)="Hv"
240 BS(10)="VM"
250 BS(11)="n"
260 BS(12)="Teb"
270 BS(13)="PA"
280 BS(14)="TS"
290 BS(15)="Cp"
300 BS(16)="VA"
310 BS(17)="RM"
320 BS(18)="Tc"
330 BS(19)="Vc"
340 BS(20)="P"
350 REM "DETERMINATION DES NOMS DE TOUS LES FICHIERS"
360 FOR H=1 TO 1
370 FOR L=1 TO 20
380 FS(H,L)=AS(H)+BS(L)
390 NEXT L
400 NEXT H

```

```

400 NEXT H
410 REM "LECTURE DE TOUS LES FICHIERS"
420 FOR H=1 TO 1
430 FOR L=1 TO 20
440 PRINT FS(H,L)
450 OPEN "I",#1,FS(H,L)
460 FOR P=1 TO 11
470 INPUT #1,U(H,L,P)
480 NEXT P
490 CLOSE #1
500 NEXT L
510 NEXT H
520 REM "AFFECTATION DES DONNEES DE LA FONCTION A Y(I)"
530 FOR H=1 TO 1
540 FOR L=1 TO 20
550 FOR P=1 TO 11
560 Y(P)=U(H,L,P)
570 NEXT P
580 CS=BS(L)
590 FOR P=1 TO 20
600 IF P=L THEN 1260
610 FOR R=1 TO 11
620 X(R)=U(H,P,R)
630 NEXT R
640 DS=BS(P)
650 REM"calcul des coefficients des equations du systeme"
660 FOR I=0 TO N
670 FOR J=0 TO N
680 B(I,J)=0
690 FOR M=1 TO K
700 B(I,J)=B(I,J)+(X(M)^(J+I))
710 NEXT M
720 NEXT J
730 NEXT I
740 FOR J=0 TO N
750 C(J)=0
760 FOR M=1 TO K
770 C(J)=C(J)+Y(M)*(X(M)^J)
780 NEXT M
790 NEXT J
800 FOR I=0 TO N

```

```

800 FOR I=0 TO N
810 B(I,W)=C(I)
820 NEXT I
830 REM"algorithmme de Gauss"
840 FOR M=0 TO N-1
850 FOR I=M+1 TO N
860 FOR J=M+1 TO W
870 B(I,J)=B(I,J)-B(I,M)*B(M,J)/B(M,M)
880 NEXT J
890 NEXT I
900 NEXT M
910 A(N)=B(N,W)/B(N,N)
920 FOR I=N-1 TO 0 STEP -1
930 S=0
940 FOR J=I+1 TO N
950 S=S+B(I,J)*A(J)
960 NEXT J
970 A(I)=(B(I,W)-S)/B(I,I)
980 NEXT I
990 FOR I=1 TO K
1000 Z(I)=0
1010 FOR J=0 TO N
1020 Z(I)=Z(I)+A(J)*X(I)^J
1030 NEXT J
1040 NEXT I
1050 E=0
1060 FOR I=1 TO K
1070 E=ABS((Y(I)-Z(I))/Y(I))+E
1080 NEXT I
1090 E=E/K
1100 ERMOY=INT(E*1000)/1000 :ERMOY=ERMOY*100:PRINT "ermoy=";ERMOY
1110 ERMAX=0
1120 FOR I=1 TO K
1130 F=ABS((Y(I)-Z(I))/Y(I))
1140 IF F > ERMAX THEN ERMAX=F
1150 NEXT I
1160 ERMAX=INT(ERMAX*1000)/1000:ERMAX=ERMAX*100:PRINT "ermax=";ER
1170 REM"ECRITURE DE L'EQUATION DANS LE FICHIER"
1171 FOR I=0 TO N
1172 IF A(I) > 0 THEN SGS(I)="+"
1173 IF A(I) < 0 THEN SGS(I)=" "
1174 NEXT I
1180 CHDIR "c:\fariza"

```



```
0 CHDIR "c:\fariza"
3 OPEN "o",#1,GS(H)+BS(L)+BS(P)
0 PRINT #1,C$;" = ";SG$(3);:PRINT #1,USING "###.##^";A(3);:PRINT #1," *
^3 ";SG$(2);:PRINT #1,USING "##.##^";A(2);:PRINT #1," * ";D$;"^2 ";SG$
PRINT #1,USING "###.##^";A(1);:PRINT #1," * ";D$
5 PRINT #1,
0 PRINT #1,"          ";SG$(0);:PRINT #1,USING "###.##^";A(0)
5 PRINT #1,
0 PRINT #1,"          (ERMAX=";ERMAX; " % " " " ; "          "ERmoy=";ERMOY; " %
5 'PRINT #1,"          ERMOY=";:PRINT #1,USING "##.##" ;ERMOY;:PRINT #1,"%")
0 CLOSE #1
0 'ERASE X,A,ERMAX,ERMOY,D$,Z,B,C
0 PRINT "***** ";GS(H)+BS(L)+BS(P), " *****"
0 NEXT P
0 'ERASE Y,C$
0 NEXT L
0 NEXT H
0 END
```

```

10 CLS
20 REM "CALCUL DE F2"
30 DIM F(2,3),R(2),Q(2),X(33),Y(33),Z(33),A(4,5),P(4),XD(33),YD(33),ZD(
40 DIM F$(3),ZC(33)
50 F$(1)="par"
60 F$(2)="n"
70 F$(3)="ar"
80 PRINT "nom de la propriete x:";:INPUT X$
90 FOR H=1 TO 3
100 OPEN "i",#1,F$(H)+X$
110 FOR I=1 TO 11
120 INPUT #1,XD(I+11*(H-1))
130 NEXT I
140 CLOSE #1
150 NEXT H
240 PRINT "nom de la propriete z:";:INPUT Z$
250 FOR H=1 TO 3
260 OPEN "i",#1,F$(H)+Z$
270 FOR I=1 TO 11
280 INPUT #1,ZD(I+11*(H-1))
290 NEXT I
300 CLOSE #1
310 PRINT
320 NEXT H
330 REM"calcul des logarithmes des xi,yi et zi"
340 FOR I=1 TO 33
350 X(I)=LOG(XD(I))
370 Z(I)=LOG(ZD(I))
375 PRINT "z(";I;")=";Z(I),:PRINT "x(";I;")=";X(I)
380 NEXT I
385 STOP
390 REM "determination des elements de la matrice du systeme des coeffi
400 FOR I=1 TO 33
410 XX=XX+X(I)*X(I)
420 YZ=YZ+X(I)*Z(I)
425 PRINT "XX=";XX,:PRINT "yz=";YZ
430 NEXT I
436 STOP
440 FOR I=1 TO 11
450 X1=X1+X(I)
455 Z1=Z1+Z(I)
456 PRINT "x1=";X1,:PRINT "z1=";Z1
460 NEXT I
470 FOR I=12 TO 22
480 X2=X2+X(I)
490 Z2=Z2+Z(I)
495 PRINT "x2=";X2,:PRINT "z2=";Z2

```

```

495 PRINT "x2=";X2,:PRINT "z2=";Z2
510 NEXT I
520 FOR I=23 TO 33
530 X3=X3+X(I)
540 Z3=Z3+Z(I)
543 PRINT "x3=";X3,:PRINT "z3=";Z3
560 NEXT I
565 STOP
620 A(1,1)=XX:A(1,2)=X1:A(1,3)=X2:A(1,4)=X3:A(1,5)=YZ
630 A(2,1)=X1:A(2,2)=11:A(2,3)=0 :A(2,4)=0 :A(2,5)=Z1
640 A(3,1)=X2:A(3,2)=0 :A(3,3)=11:A(3,4)=0 :A(3,5)=Z2
650 A(4,1)=X3:A(4,2)=0 :A(4,3)=0 :A(4,4)=11:A(4,5)=Z3
670 REM "resolution du systeme par l'algorithmme de gauss"
680 FOR M=1 TO 3
690     FOR I=M+1 TO 4
700         FOR J=M+1 TO 5
710             A(I,J)=A(I,J)-A(I,M)*A(M,J)/A(M,M)
720         NEXT J
730     NEXT I
740 NEXT M
750 P(4)=A(4,5)/A(4,4)
760 FOR I=3 TO 1 STEP -1
770 S=0
780 FOR J=I+1 TO 4
790 S=S+A(I,J)*P(J)
800 NEXT J
800 NEXT J
810 P(I)=(A(I,5)-S)/A(I,I)
820 NEXT I
841 REM"impression des coefficients"
842 FOR I=1 TO 4
843 PRINT"a(";I;")=";P(I)
844 NEXT I
845 STOP
846 PRINT
850 FOR H=1 TO 3
860 FOR I=1 TO 11
870 ZC(I+11*(H-1))=P(1+H)+P(1)*X(I)
880 PRINT "zc(";I+11*(H-1);")=";
890 PRINT EXP(ZC(I+11*(H-1))),
900 NEXT I
910 NEXT H
920 STOP

```

```

10  REM"INTRODUCTION DES DONNEES:"
20  PRINT"DONNEZ LE NOMBRE DE DONNEES:";:K=11
30  PRINT K
35  DIM Y(K),X(K),Z(K),A(3,4),P(K),YE(K),D(K)
40  PRINT"NOM DE FICHER DE Y(I):";
50  INPUT A$
60  GOSUB 960
70  FOR I=1 TO K
80  Y(I)=D(I)
90  NEXT I
100 PRINT"NOM DE FICHER DE X(I):";:A$="PARN"
110 PRINT A$
120 GOSUB 960
130 FOR I=1 TO K
140 X(I)=D(I)
150 NEXT I
160 PRINT"NOM DE FICHER DE Z(I):";:A$="PARDE"
170 PRINT A$
180 GOSUB 960
190 FOR I=1 TO K
200 Z(I)=D(I)
210 NEXT I
230 FOR I=1 TO K
240 S1=S1+X(I)
250 S2=S2+Z(I)
260 S3=S3+Y(I)
270 SX=SX+X(I)*Z(I)
280 SY=SY+Z(I)*Y(I)
290 SZ=SZ+X(I)*Y(I)
300 SX2=SX2+X(I)^2
310 SY2=SY2+Y(I)^2
320 SZ2=SZ2+Z(I)^3
330 NEXT I
340 A(1,1)=K
343 A(1,2)=S1
348 A(1,3)=S2
350 A(1,4)=S3
355 A(2,1)=S1
360 A(2,2)=SX2
365 A(2,3)=SX
370 A(2,4)=SZ
380 A(3,1)=S2
385 A(3,2)=SX
390 A(3,3)=SZ2
395 A(3,4)=SY
400  REM"ALGORITHHEME DE GAUSS"

```

```

400 REM"ALGORITHHEME DE GAUSS"
405 FOR M=1 TO 2
410     FOR I=M+1 TO 3
420         FOR J=M+1 TO 4
430             A(I,J)=A(I,J)-A(I,M)*A(M,J)/A(M,M)
435         NEXT J
440     NEXT I
450 NEXT M
460     P(3)=A(3,4)/A(3,3)
465     FOR I=2 TO 1 STEP -1
470         S=0
475         FOR J=I+1 TO 3
480             S=S+A(I,J)*P(J)
485         NEXT J
490         P(I)=(A(I,4)-S)/A(I,I)
495     NEXT I
500 REM"IMPRISSION DES P(I)
510     FOR I=1 TO 3
520         PRINT"a(";I;")=";P(I)
540     NEXT I
550     PRINT
560     PRINT
570     FOR I=1 TO K
580         YE(I)=YE(I)+P(1)+P(2)*X(I)+P(3)*Z(I)
590         PRINT "YE(";I;")=";YE(I)
610     NEXT I
620     PRINT
630     PRINT
640     FOR I=1 TO K
650     E=ABS(Y(I)-YE(I))/Y(I)+E
660     NEXT I
670     E=E/K
680     ERMOY=INT(E*1000)/1000 :ERMOY=ERMOY*100
690     PRINT"ERMOY=";ERMOY "%"
700     ERMAX=0
710     FOR I=1 TO K
715     F=ABS(Y(I)-YE(I))/Y(I)
720     IF F > ERMAX THEN ERMAX=F
730     NEXT I
740     ERMAX=INT(ERMAX*1000)/1000 :ERMAX=ERMAX*100
750     PRINT"ERMAX=";ERMAX "%"
760     PRINT"NOM DE FICHER DE RESULTAT:";
765     INPUT B$
770     PRINT "DONNEZ LE NOM DE LA VARIABLE:";
780     INPUT C$

```

```
855 OPEN "O",#1,BS
870 PRINT #1,CS;"= ";P(1);"+";P(2);"*n "+";P(3);"d"
890 PRINT #1, "(ERmax=";ERMAX;"%           ";"ERMOY=";ERMOY;"%)"
930 CLOSE #1
935 RUN
940 END
960 OPEN "I",#1,AS
970 FOR I=1 TO K
980 INPUT #1,D(I)
990 NEXT I
1000 CLOSE #1
1010 RETURN
```

**ANNEXE 4**

## RAPPELS SUR LA NOMOGRAPHIE

## 1.1. INTRODUCTION

La nomographie est un procédé graphique qui consiste à représenter des relations algébriques comportant plusieurs variables sous la forme de graphiques appelés nomogrammes. La nomographie du grec (nomo, qui veut dire loi, grapheim qui veut dire écrire), qui signifie: représentation graphique d'une loi.

## 1.2. METHODE ANALYTIQUE DE CONSTRUCTION D'UNE ECHELLE A PIVOT

Soit la relation entre deux variables

$$\beta = f(\alpha) \quad (1)$$

et soient  $(\alpha_i, \beta_i)$  et  $(\alpha_f, \beta_f)$  les valeurs initiales et finales respectivement de  $\alpha$  et de  $\beta$ .

Le but est de tracer une échelle à pivot qui nous permettra de déduire la valeur de  $\alpha$  à partir de la valeur de  $\beta$  et vis versa.

## 1.3. CONSTRUCTION DES ECHELLES A PIVOT

La condition nécessaire et suffisante pour pouvoir construire ces échelles à pivot est que la fonction  $\beta = f(\alpha)$  soit une fonction monotone dans l'intervalle  $[\alpha_i, \alpha_f]$ .

Prenons une fonction arbitraire  $\phi$  et cherchons l'image des deux membres de l'équation (1):

$$\phi(\beta) = \phi[f(\alpha)] \quad (2)$$

Introduisons maintenant les paramètres de transformations  $m$  et  $a$ .

$$a + m \phi(\beta) = a + m \phi[f(\alpha)] \quad (3)$$

$m$  est paramètre définissant la dimension de l'échelle.

$a$  est un paramètre définissant la disposition de l'échelle par rapport à l'origine.

Soient deux repères  $xoy$  et  $xo'z$  et soient  $h_1$  et  $h_2$  les abscisses des supports des échelles.

Echelle  $\beta$  ;  $\alpha = h_1$  ;  $y = a + m \phi(\beta)$  repère :  $xoy$

Echelle  $\alpha$  ;  $\alpha = h_2$  ;  $z = a + m \phi[f(\alpha)]$  repère :  $xo'z$

Nous aurons

$$y(\beta_i) = z(\alpha_i)$$

$$y(\beta_f) = z(\alpha_f)$$



#### 1.4. DETERMINATION DU PARAMETRE M

En notant par L la longueur admissible de l'échelle à pivot, la valeur de m correspondant à L est obtenue par la relation suivante:

$$L = y(\beta_f) - y(\beta_i) = [a + m\phi(\beta_f)] - [a + m\phi(\beta_i)] \quad (4)$$

d'où on aura :

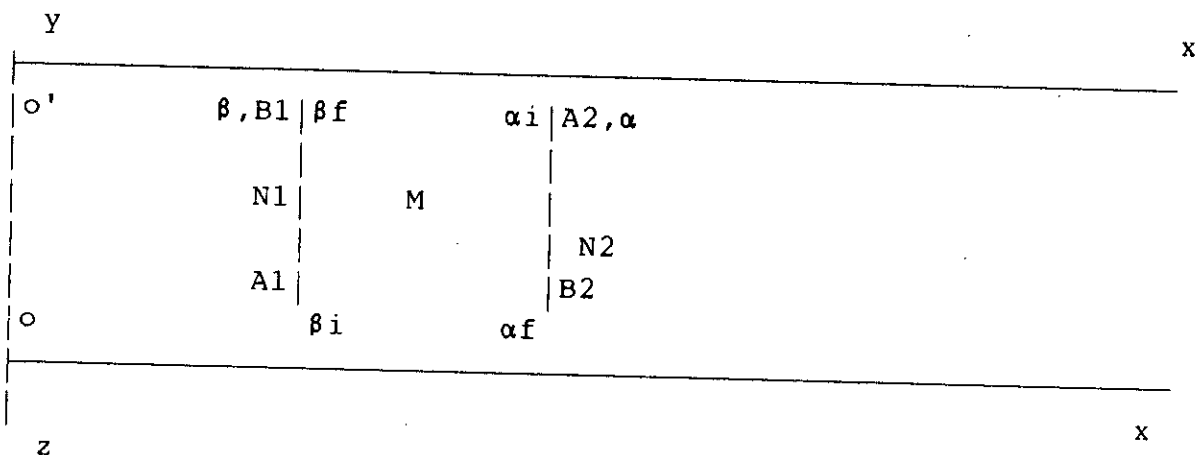
$$L = [\phi(\beta_f) - \phi(\beta_i)] m \quad (5)$$

et ainsi

$$m = L / [\phi(\beta_f) - \phi(\beta_i)] \quad (6)$$

#### 1.5. TRACE DES ECHELLES A PIVOT

Soient (A1, A2) les points qui correspondent respectivement à  $(\beta_i, \alpha_i)$  et soient (B1, B2) les points qui correspondent respectivement à  $(\beta_f, \alpha_f)$ . Le point d'intersection des segments [A1A2] et [B1B2] correspond au point pivot M.



#### 1.6. UTILISATION ET APPLICATIONS

Soit le point N1 sur l'échelle  $\beta$ , le point N2 sur l'échelle qui correspond à N1 est donné par l'intersection de la droite (N1M) avec le segment [A2B2].

Ce type d'abaque est appliqué aux fonctions monotones de type  $\beta\alpha = f(\alpha)$

#### 1.7. ABAQUE A SYSTEME A PIVOT

Généralisons la méthode des échelles à pivot au cas d'un système d'équation de la forme:

$$f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3) = \dots = f_n(\alpha_n) \quad (7)$$

Soient  $(\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3}, \dots, \alpha_{in})$  les valeurs initiales des variables  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$  respectivement.

Soient  $(\alpha_{f1}, \alpha_{f2}, \alpha_{f3}, \dots, \alpha_{fn})$  les valeurs finales des variables  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$  respectivement.

$n$ : nombre de fonction ( $n \geq 2$ )

Par analogie avec l'échelle à pivot, on peut écrire les équations des éléments de l'abaque d'un système d'échelle à pivot.

### 1.8. CONSTRUCTION DES ECHELLES

Soient deux repères  $xoy$  et  $x'o'z$  et  $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$  les abscisses des supports des échelles  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$ .

Soient  $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$  les points qui correspondent respectivement à  $(\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3}, \dots, \alpha_{in})$  et soient  $(B_1, B_2, B_3, \dots, B_n)$  les points qui correspondent respectivement à  $(\alpha_{f1}, \alpha_{f2}, \alpha_{f3}, \dots, \alpha_{fn})$ .

Les points pivot  $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$  sont définis par :

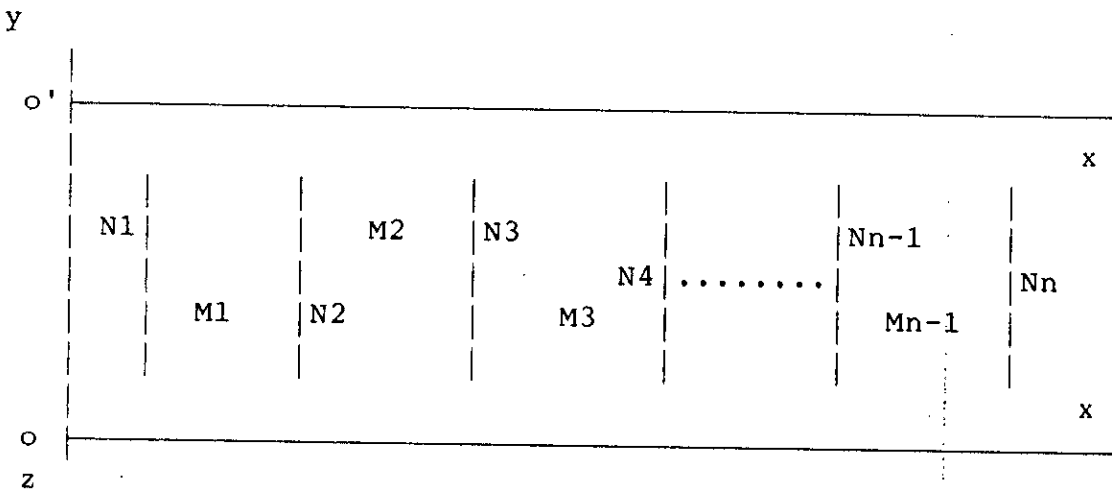
$M_1$  est l'intersection du segment  $[A_1A_2]$  avec le segment

$[B_1B_2]$  est le point d'intersection du segment  $[B_1B_2]$  avec le segment  $[B_2B_3]$ .

.

.

$M_n$  est le point d'intersection du segment  $[A_{n-1}]$  avec le  $[B_{n-1}B_n]$ .



## 1.9. UTILISATION ET APPLICATIONS

Soit le point  $N_1$  sur l'échelle  $\alpha_1$ , le point  $N_2$  sur l'échelle  $\alpha_2$  qui correspond à  $N_1$ ,  $M_1$  est le point d'intersection du segment  $[A_1B_1]$  avec le segment  $[A_2B_2]$  et le point  $N_3$  sur l'échelle  $\alpha_3$  qui correspond à  $N_1$  est donné par le point d'intersection des segments  $[N_1M_2]$  et  $[A_3B_3]$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention du point  $N_n$  sur l'échelle  $\alpha_n$ .

Ce type de nomogrammes est appliqué aux systèmes d'équation de type:

$$f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3) = \dots = f_n(\alpha_n).$$

$f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  sont des fonctions monotones sur l'intervalle  $[\alpha_{i1}, \alpha_{f1}]$ .

## 1. ABAQUES AU COMPAS ADAPTES

Soit la forme canonique à quatre variables:

$$f_1 + f_2 = f_3 + f_4 \quad (1)$$

Nous introduisons dans l'équation, les paramètres auxiliaires de transformation :  $a_0, a, a'$  et  $m$  et deux fonctions arbitraires  $R_{12}$  et  $R_{34}$ .

$$\begin{aligned} & [ a_0 + m ( f_1 + R_{12} ) ] + [ - a_0 - a + m ( f_2 - R_{12} ) ] = \\ & = [ a_0 + a' + m ( f_3 + R_{34} ) ] + [ - a_0 - a' - a + m ( f_4 - R_{34} ) ] \end{aligned} \quad (2)$$

L'équation (2) est de la même forme que l'équation (1)

$$f_1' + f_2' = f_3' + f_4'. \quad (3)$$

Les équations des éléments de l'abaque s'écrivent:

$$\begin{aligned} \text{Echelle } \alpha_1: & x = a_0 + m ( f_1 + R_{12} ) & ; y = T_{12} \\ \text{Echelle } \alpha_2: & x = a_0 + a - m ( f_2 - R_{12} ) & ; y = T_{12} \\ \text{Echelle } \alpha_3: & x = a_0 + a' + m ( f_3 + R_{34} ) & ; y = T_{34} \\ \text{Echelle } \alpha_4: & x = a_0 + a' + a - m ( f_4 - R_{34} ) & ; y = T_{34} \end{aligned}$$

$T_{12}, T_{34}$  sont des fonctions arbitraires.

$a_0$  positionne l'origine des coordonnées.

$a$  et  $a'$  permettent de déplacer les échelles  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  dans le sens de l'axe des abscisses  $Ox$ .

Les variations du paramètre  $m$  se traduisent par une contraction ou une dilatation des échelles  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  et  $\alpha_4$ .

Dans le cas le plus simple, on peut prendre:

$$R_{12} = R_{34} = 0$$

$T_{12} = 0$  et  $T_{34} = b$  ( $T_{12}$  et  $T_{34}$  décrivent les lois des échelles parallèles).

$b$  est une constante.

Echelles:

$$\begin{aligned}\alpha_1 & : x = a_0 + m f_1 & ; y = b \\ \alpha_2 & : x = a_0 + a - m f_2 & ; y = b \\ \alpha_3 & : x = a_0 + a' + m f_3 & ; y = 0 \\ \alpha_4 & : x = a_0 + a' + a - m f_4 & ; y = 0\end{aligned}$$

## 2. PRINCIPE DE TRACE D'ABAQUES A ENTRECROISEMENT

Les abaques à entrecroisement permettent de représenter graphiquement, toute relation entre trois variables  $F(u,v,w)=0$ . Pour tracer l'abaque de cette relation, nous considérons un champ binaire arbitraire des variables  $u$  et  $v$ . Nous donnons à la variable  $w$ , une série de valeurs fixes  $w_1, w_2, \dots, w_n$  et nous traçons dans le réseau  $(u,v)$  les graphes pour les valeurs fixes choisies de  $w$ .