

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

pour l'obtention du diplôme de Master en génie chimique

Calcul des propriétés spécifiques et de transport d'un pétrole brut

Présenté par :

Abderezak GUIZ

Sous la direction de Mr le Professeur Chems Eddine CHITOUR

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2016

Composition du Jury :

Présidente	Mme Ratiba DERRICHE	Professeur	ENP
Promoteur	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur	ENP
Examinateur	Mr Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme Farida MEZIANI	Maitre assistante A	ENP
Invitée	Mlle Ouardia REBAS	Docteur	ENP

ENP Juin 2016

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes frères et ma sœur et ma belle-sœur

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Abderezak GUIZ

REMERCIEMENTS

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

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

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

Nous tenons à remercier Mme, Derriche professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mme Meziani et Mr Ahmed Zaid pour avoir consacré une partie de leur temps pour examiner ce travail.

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

ملخص :

حساب خصائص معينة و خصائص نقل النفط ويهدف هذا العمل إلى حساب خصائص معينة و خصائص نقل البترول و كسور البترول أن العديد من الأساليب التجريبية من أجل الحصول على القيم النسبية . من أجل إدخالها في البرنامج لحساب خصائص كسور البترول ، عن طريق إدخال كمدخل فقط كثافتها و درجة الغليان

كلمات مفتاحية :

الهيدروكربونات , خصائص , إرتباطات , برنامج

Abstract : calculation of the specific and oil transportation properties of crude oil.

The aim of this work is the calculation of specific and transport properties of petroleum and petroleum fractions using several empirical methods in order to have comparative values for each property. In order to introduce them into the software for the calculation of properties of , by introducing as input only their density and boiling temperature.

Key words :

Hydrocarbons, properties, correlations , software

Résumé : calcul des propriétés spécifiques et de transport du pétrole

Ce travail a pour but le calcul des propriétés spécifiques et de transport des pétroles et des fractions pétrolières et ce par plusieurs méthodes empiriques afin d'avoir des valeurs comparatives pour chaque propriété. Afin de les introduire dans le logiciel permettant le calcul de ces propriétés , en introduisant comme entrée uniquement leur densité et leur température d'ébullition.

Mot clé :

Hydrocarbure ,propriétés , corrélation , logiciel

Table des matières

Liste des tableaux.....	7
Liste des figures.....	8
Notations.....	9

Partie 1 : Partie théorique

Introduction générale.....	12
Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole.....	14
1. Définition.....	14
2. Origine.....	14
3. Exploration du pétrole.....	16
4. Classification des pétroles bruts.....	17
Chapitre 2: Les procédés physiques de séparation.....	19
1. La distillation.....	19
2. La distillation TBP.....	20
Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers.....	22
1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières ⁵	22
Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques des pétroles bruts.....	26
1. Introduction.....	26
2. Méthodes de contribution de groupes.....	28
3. Les réseaux de neurones artificiels.....	28
4. Les équations d'état.....	28
5. Loi des états correspondants.....	29

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Introduction.....	31
Chapitre 1 : Les propriétés spécifiques.....	32
1. Point d'aniline.....	32
2. Le rapport C/H.....	37
3. Le nombre de carbone équivalent (EQUIVALENT CARBON NUBMBER).....	39
4. Point de fumée.....	42
5. Point d'éclair.....	43
6. Facteur de caractérisation de Huang « I ».....	48
Chapitre 2 : Propriétés de transport.....	53
1. Tension superficielle.....	53
2. Volume molaire.....	63

Partie 3 : Logiciel de calcul des propriétés

1. Introduction.....	71
2. Présentation du logiciel de calcul	71
3. Exemple de calcul	73
Conclusion générale	77
Références bibliographiques	79

Liste des tableaux

- Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques**
- Tableau 2. 1 : constantes a, b, et c de la corrélation de Bouamra et Chitour (1991)**
- Tableau 2. 2 : constantes a, b, c, et d de la corrélation Skander-Chitour**
- Tableau 2. 3: calcul du point d'aniline des corps purs**
- Tableau 2. 4: calcul du point d'aniline des mélanges de corps pur**
- Tableau 2. 5 : calcul du point d'aniline des fractions pétrolières**
- Tableau 2. 6 : calcul du rapport C/H des fractions pétrolières**
- Tableau 2. 7: constantes a , b, c, d, e, et f de la corrélation ECN**
- Tableau 2. 8: calcul du nombre de carbone équivalent des fractions pétrolières**
- Tableau 2. 9 : calcul du point de fumé pour le kérosène**
- Tableau 2. 10 : Valeurs du point d'éclair de quelques coupes pétrolières.**
- Tableau 2. 11 : : constantes a, b, c, et d de la corrélation Riazi et El sahhaf**
- Tableau 2. 12: constantes a, b, c, d, e, et f pour les deux paramètres (T_{eb} , M)de la corrélation Riazi -Daubert**
- Tableau 2. 13 : constantes a, b, c et d en fonction des familles d'hydrocarbures**
- Tableau 2. 14 : constantes a ,b ,c et d de l'équation de Skander-Chitour**
- Tableau 2. 15: constantes a, b , c et TS_{∞} de l'équation de Riazi et Al-Sahhaf pour chaque famille d'hydrocarbure**
- Tableau 2. 16 : calcul de la tension superficielle (dyne/cm) des corps purs**
- Tableau 2. 17: calcul de la tension superficielle (dyne/cm) des mélanges de corps pur**
- Tableau 2. 18: calcul de la tension superficielle des fractions pétrolières**
- Tableau 2. 19:Calcul du volume molaire des corps pur**
- Tableau 2. 20 : calcul du volume molaire des mélanges de corps pur**
- Tableau 2. 21: constantes a, b de l'équation Skander-Souahi-Chitour**
- Tableau 2. 22: calcul du volume molaire pour les fractions pétrolières**

Liste des figures

Figure 1. 1 : Exemple de découpage d'un pétrole brut algérien

Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques

Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphténiques

Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques

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

Figure 1. 6 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut

Figure 2. 1 : Dispositif de mesure du point d'éclair

Figure 2. 2: variation de l'indice de corrélation en fonction du nombre de carbone

Figure 2. 3 :variation de la tension superficielle en fonction du nombre d'atome de carbone

Figure 2. 4: Schéma descriptif de la méthode l'arrachement de l'anneau

Figure 2. 5 : l'évolution de la force en fonction de l'augmentation de la distance entre l'anneau et le liquide

Figure 2. 6: Méthode de la goutte pendante.

Figure 2. 7: méthode de la goutte tombante

Figure 2. 8 : variation du volume molaire en fonction du nombre de carbone

Figure 3. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés

Figure 3. 2: Tension superficielle du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 3. 3 : Volume molaire du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 3. 4 : Point d'aniline du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Figure 3. 5 : Facteur de caractérisation de Huang du pétrole brut étudié calculé par le logiciel

Notation

A : surface

C/H: rapport entre le nombre de carbone et d'hydrogène

D.P.P.R. :Design Institute for Physical Properties Research

d_4^{20} : densité à 20°C

d_4^T :densité à la température de mesure T

ECN : Nombre d'atome de carbone équivalent

G : énergie de Gibbs

I : indice de corrélation (Huang)

Kuop : facteur de caractérisation de Watson

M : la masse molaire

N : nombre d'atomes de carbone

n : nombre de molécules

N_C : nombre d'atomes de carbone équivalent .

P : pression

PA : point d'aniline

P^{vap} : pression de vapeur

[P] : parachor

Sg : Specific gravity,

SP : point de fumée (Smoke Point)

T : température

T_f : point d'éclair

T_r : température réduite.

TS : tension superficielle

TS_∞ : tension superficielle quand la masse molaire tend vers l'infini

V_c : volume critique

V_m : volume molaire

V_{mi} : volume molaire de la substance i dans le mélange

V_{mr} : volume molaire réduit.

X_i : fraction molaire du constituant i

$Z_{RA} = Z_C$: facteur de compressibilité

Lettres grecques

ρ = masse volumique du liquide étudié

ρ_0 = masse volumique du liquide

σ_i : tension superficielle du constituant i

Indices :

A : aromatique.

N : naphène.

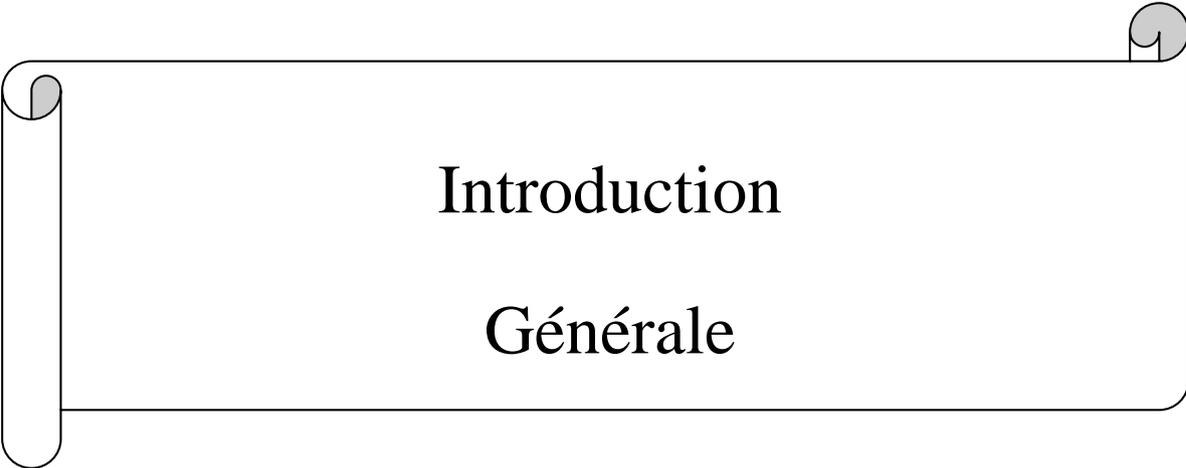
P : paraffine.

O : oléfine

eb : ébullition.

c : critique.

i : un constituant dans le mélange.



Introduction

Générale

Introduction générale

La détermination des propriétés spécifiques et de transport du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été une obligation pour un traitement optimum dans une raffinerie. Plusieurs méthodes de calculs sont venues répondre à ce besoin. Elles donnent toutes des valeurs plus ou moins en accord avec l'expérience. Par souci de précision et de facilité, des corrélations empiriques sont devenues un outil, pour l'ingénieur, Tout cela dans le but de faciliter et d'optimiser le stockage, la séparation et la transformation des produits pétroliers.

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

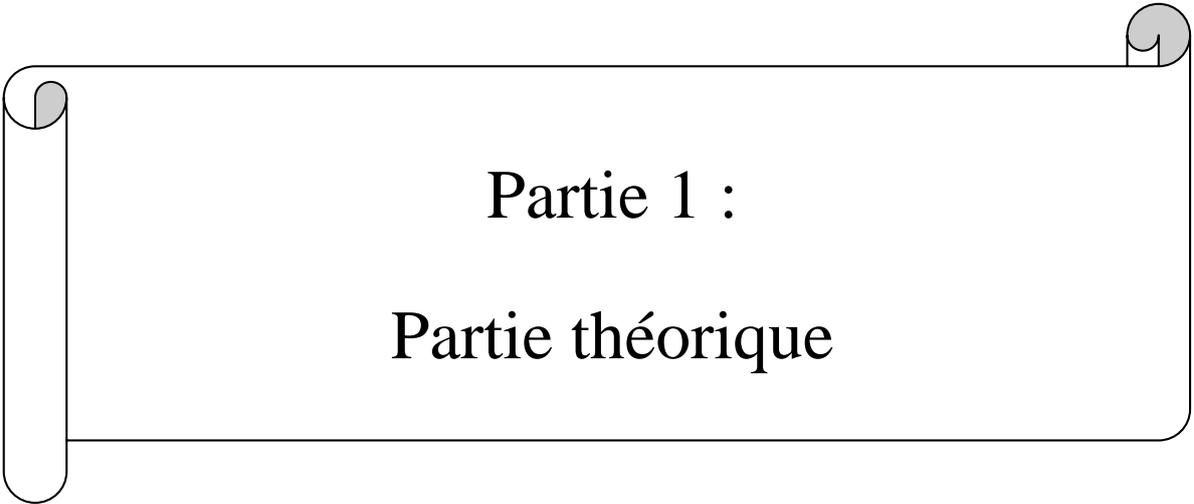
Dans le but de déterminer les propriétés spécifiques et de transport notamment en absence d'équipements souvent onéreux, Notre travail consiste à la mise au point d'un logiciel pour le calcul de ces propriétés pour des fractions pétroles

La première partie de cette étude est réservé aux généralités sur le pétrole brut, (son Origine, sa composition, exploitation, classification) ainsi que sur les différentes méthodes de détermination des propriétés physiques du pétrole brut qui seront présentées dans ce chapitre.

Dans la seconde partie , Chaque propriété sera traitée en adoptant la démarche suivante :

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

Enfin, nous finirons par décrire dans la troisième partie la mise au point finale du logiciel pour le calcul de ces propriétés et quelques exemples d'application.



Partie 1 :
Partie théorique

Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole

1. Définition

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

2. Origine

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan, Sabatier et Berthelot, et celle de l'origine «organique» défendue par Engleret Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable.²

2.1. Hypothèse inorganique (minérale)

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



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

2.2. Hypothèse organique

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

¹Yves Barbier : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris . (1980)

²Normand, X. and Treil, A. : L'Industrie du raffinage du pétrole. Paris : Editions Technip. (1985)

Sa formation passe par trois étapes : ³

2.2.1. Etape biologique :

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

2.2.2. Etape chimique :

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

2.2.3. Etape physique :

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

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

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

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

- Leur genèse (roche mère)
- Leur protection contre l'oxydation
- Leur migration
- Leur accumulation (piège)

³« **Faites connaissance avec les hydrocarbures** ». : Documents de SONATRACH. (1988)

3. Exploration du pétrole

L'objectif de la prospection est de localiser un gisement. L'exploration doit en vérifier l'existence et en évaluer l'importance et la qualité grâce à des forages dont l'emplacement est déterminé en associant géologie et géophysique.⁴

3.1. La prospection géologique en surface

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

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

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

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

3.2. La prospection géophysique en profondeur

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

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

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

⁴**Connaissance des Énergies.** : Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>. (2011)

3.3. Les forages d'exploration

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

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

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

4. Classification des pétroles bruts

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

5.1. Classification Selon la densité ⁵

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

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

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

5.2. Classification selon la teneur en soufre

⁵**Wauquier.J.P** : « Le raffinage du pétrole : Pétrole brut, Produits pétroliers, schémas de fabrication. Tome I ». Editions Technip, .(1994)

Les pétroles avec une faible teneur en soufre est inférieure à 0,5% en poids sont qualifiés de «sweet» ou «doux» ; au-delà, les pétroles sont qualifiés de «sour» ou « soufrés ». La connaissance de cette teneur est importante car le soufre est un « polluant-corrosif et un puissant poison de catalyseurs » que les ingénieurs cherchent toujours à diminuer ou éliminer. Cette opération a un coût ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur du brut.

Qui peut être :

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

5.3. Classification chimique – classification de Sacchannen

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

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

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

Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques ⁶

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

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

⁶ **CHITOUR.C.E** : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », OPU,. (1999)

Chapitre 2: Les procédés physiques de séparation

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

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

Nous étudierons principalement la distillation.

1. La distillation

La distillation du pétrole brut est réalisée en deux étapes complémentaires. Une première distillation dite atmosphérique permet de séparer les gaz, les essences et le naphta (coupes légères), le kérosène et le gazole (coupes moyennes) et les coupes lourdes. Les résidus des coupes lourdes subissent ensuite une distillation dite sous vide afin de séparer certains produits moyens.⁷

a) La distillation atmosphérique

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

⁷ **Kraus. Richard S** :« LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » dans « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève. (2002)

b) La distillation sous vide

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

2. La distillation TBP

2.1. Définition

La distillation TBP correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent.

Elle présente une haute sélectivité de séparation, puisqu'elle décompose le pétrole en une cinquantaine de coupes ayant un intervalle de distillation très étroit. Ceci, va nous permettre de les considérer comme des hydrocarbures purs fictifs dont le point d'ébullition sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de distillation :

$$T_{mav} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (1.2)$$

La TBP est d'abord effectuée sous une pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le bouilleur atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu. Nous avons alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé.

2.2. Intérêt

La distillation TBP permet :

- De tracer la courbe de distillation, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (pourcentages massiques ou volumiques en fonction de leurs différentes températures d'ébullition) ;
- La courbe de distillation elle-même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume

La distillation TBP des pétroles bruts comporte deux étapes :

- La première étape sous pression atmosphérique ;
- La seconde sous un vide de 40 mmHg puis de 10 mmHg.

2.3. Découpage du pétrole

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

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

	Gaz combustible	C_1-C_2
	Propane	C_3
0°C	Butane	C_4
140 – 180°C	Essence légère 2 à 4 coupes lourde	C_5-C_{10}
180 – 250°C	Kérosène	$C_{10}-C_{14}$
250 – 440°C	Gas-oil léger 2 à 3 coupes moyen lourd	$C_{14}-C_{20}$
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes	C_{20}^+
	Résidu sous vide	

↓

Température d'ébullition normale

Figure 1. 1 : Exemple de découpage d'un pétrole brut algérien

Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers

1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières⁵

1.1. Constituants purs

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

1.1.1. Les hydrocarbures

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

▪ Hydrocarbures paraffiniques

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

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

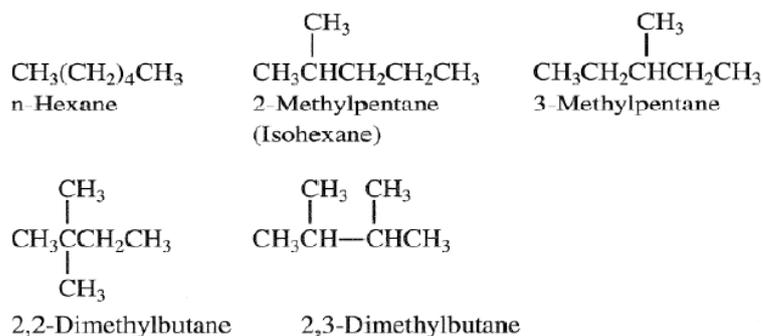


Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques

▪ **Hydrocarbures naphténiques**

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

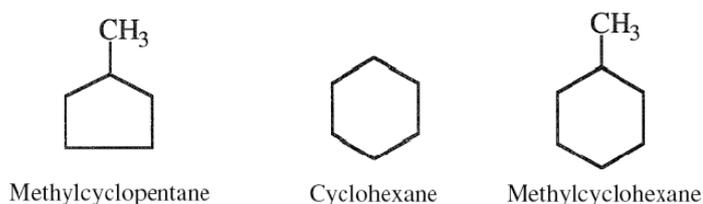


Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphténiques

▪ **Hydrocarbures aromatiques**

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

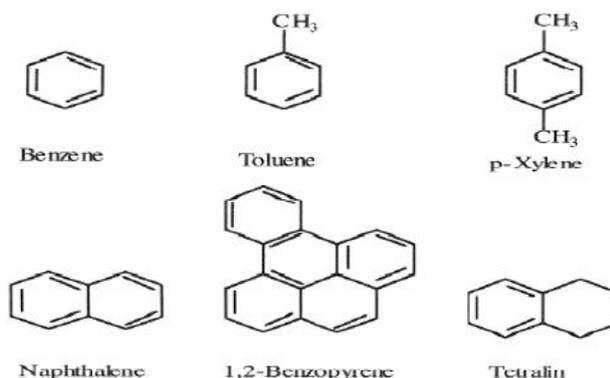


Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques

1.1.2. Les composés autres que les hydrocarbures ⁸

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparées aux

premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo- métalliques :

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

1.1.3. Autres composés chimiques complexes

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

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

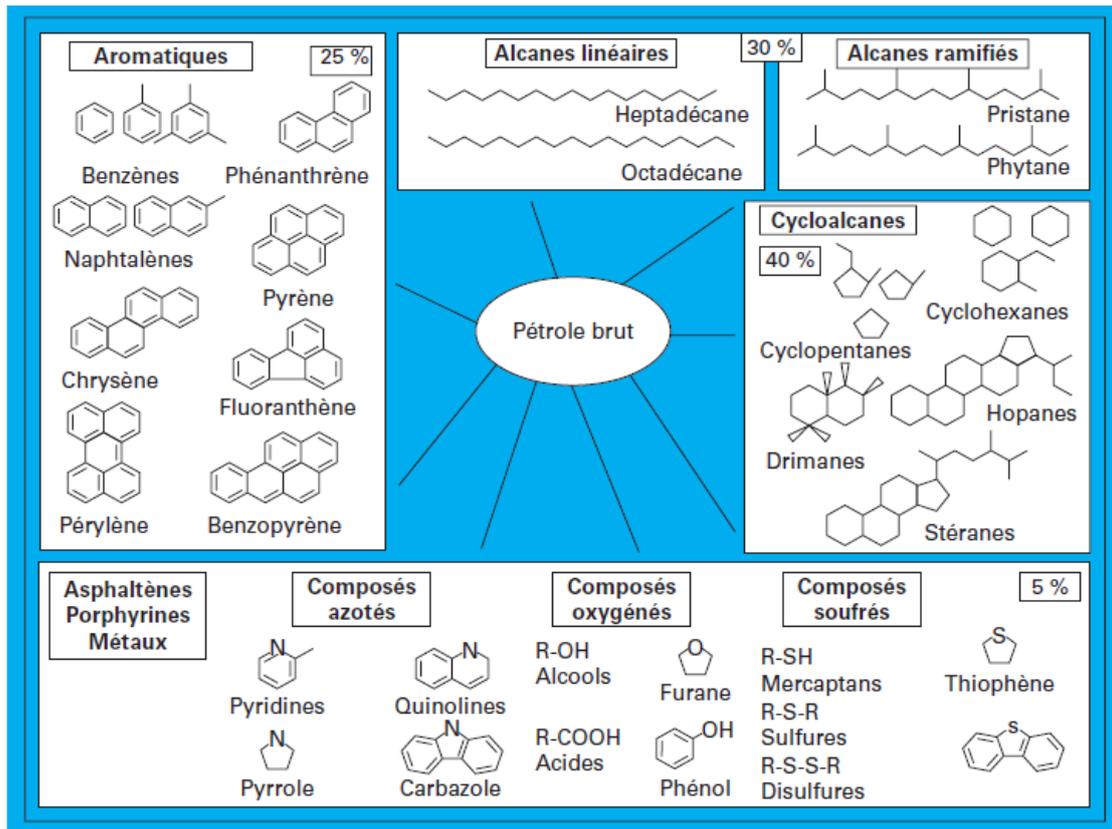


Figure 1. 5 : Principaux composés chimiques présents dans un pétrole brut

Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques des pétroles bruts

1. Introduction

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

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

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

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

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

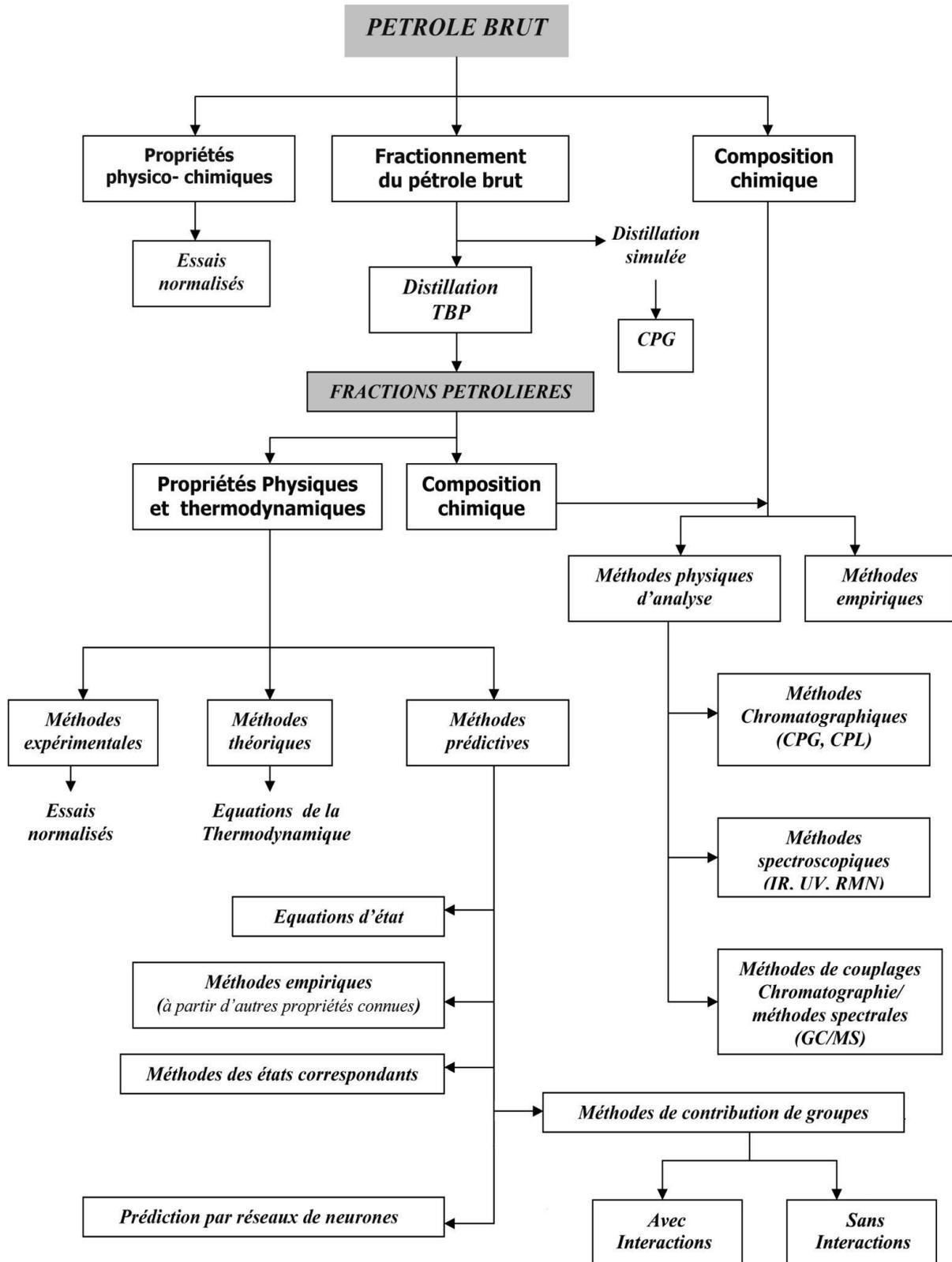


Figure 1. 6 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut ⁸

⁸ Skander.N : « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2004.

2. Méthodes de contribution de groupes

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.⁹

3. Les réseaux de neurones artificiels

Le principe de base des réseaux de neurones consiste à injecter une ou plusieurs variables qui composent le vecteur (ou matrice) d'entrée dans le but d'obtenir la modélisation d'une grandeur donnée. Ce principe dit de « boîte noire » consiste à introduire des entrées et récolter des sorties, sans tenir compte des étapes intermédiaires. Il permet au réseau, à partir d'une base de données dite « d'apprentissage » et d'un groupe de valeurs ciblées, toutes les deux introduites par l'utilisateur, d'établir une relation entre ces entrées et la grandeur à modéliser. A partir de là, un réseau qui a effectué un apprentissage de bonne facture sera en mesure de généraliser cette relation à des entrées jusque-là jamais rencontrées.¹⁰

4. Les équations d'état

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

⁹ **Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.

¹⁰ **Fekrache.S** : « Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels », thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2006.

La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct.

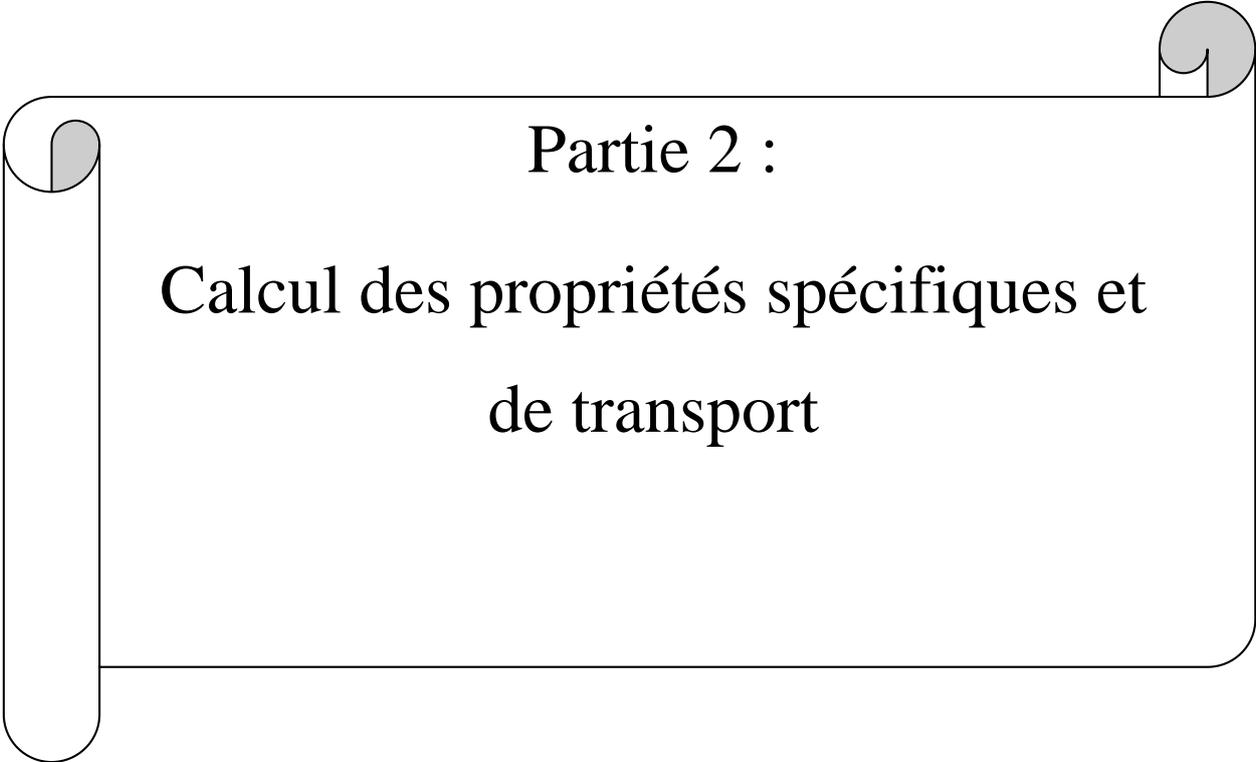
La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du Viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du Viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs. Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.¹¹

5. Loi des états correspondants

La loi des états correspondants constitue un élément de simplification dans la prévision des propriétés thermodynamiques des fluides réels. Cette loi affirme que les propriétés dépendantes des forces intermoléculaires sont reliées aux paramètres critiques de la même manière pour tous les composés ; autrement dit, la fonction reliant les propriétés réduites est indépendante de la nature de la substance, soit :

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

Les termes T_r , P_r et V_r représentent respectivement la température, pression et volume réduits. Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs.¹¹

A decorative scroll graphic with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered within the scroll.

Partie 2 :

Calcul des propriétés spécifiques et
de transport

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons la problématique de ce travail qui est le calcul des propriétés spécifiques et de transport des pétroles bruts plus particulièrement des fractions pétrolières.

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

Les propriétés étudiées sont classées dans 2 grandes familles :

- Propriétés spécifiques :
 - Point d'aniline
 - Point d'éclair
 - Nombre de carbones équivalent ECN
 - Rapport C/H
 - Point de fumée
- Propriétés de transport :
 - Tension superficielle
 - Volume molaire
- Propriété optique :
 - Facteur de caractérisation de Huang I

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

Chapitre 1 : Les propriétés spécifiques

1. Point d'aniline

1.1. Définition

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net.

Le point d'aniline a été définie pour caractériser l'aromaticité des produits pétroliers .

1.2. Intérêt

La connaissance du point d'aniline nous permet de classer les hydrocarbures en différentes familles. En effet, un point d'aniline élevé dénote une nature paraffinique, par contre un point d'aniline bas dénote une nature aromatique, les naphéniques se classent intermédiairement.

1.3. Mesure expérimentale

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes telles que la norme ASTM D61164 et NFM.07.021 .

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10 cm³d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce jusqu'à l'obtention d'une seule phase.

Le refroidissement à une vitesse constante du mélange homogène entraînera l'apparition d'un trouble net à ce moment , on notera la température à l'aide d'un thermomètre qui est centré dans le tube en traversant un bouchon en liège qui se trouve à l'entrée du tube .¹¹

1.4. Estimation des points d'aniline des corps purs

Les points d'anilines des corps purs peuvent être estimés à partir des équations suivantes :

Corrélation de Bouamra-Chitour (1991)

Ces auteurs proposent une corrélation pour chaque famille paraffine (P) , naphènes (N) , oléfines (O) et aromatiques (A)

$$PA = a + b.Tb + c.d_4^{20} \quad (2.1)$$

a , b et c dépendent de la famille chimique

¹¹AFNOR: Méthodes d'essais des produits pétroliers .(1974)

Tableau 2. 1 : constantes a, b, et c de la corrélation de Bouamra et Chitour (1991)

Famille chimique	a	b	c
Paraffines	-14.6	0.191	$1.218 \cdot 10^{-3}$
Naphtènes	3914.8	0.586	5068.5
Oléfines	-176.1	0.193	174.63
Aromatiques	-247.61	0.779	-247.29

Le point d'aniline et la température sont donnés en Kelvin .¹²

Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant le point d'aniline en fonction du nombre d'atome de carbone pour les n-paraffines , les n-alkycyclohexanes et les n-alkylbenzènes .

$$PA = a + b/(1+(N/c)^d) \quad (2.2)$$

N : le nombre d'atome de carbone .¹³

Les constantes a, b, c et d sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudiée . leurs valeurs sont données dans le tableau suivant .

Tableau 2. 2 : constantes a, b, c, et d de la corrélation Skander-Chitour

PA(°K)	a	b	c	d
n-paraffines	333.64213	97.486266	22.396911	-2.0066929
naphtènes	296.00338	97.638592	12.98634	-2.7272983
aromatiques	237.028	634.49156	50.006516	-2.3025448

Corrélation de Kitous-Chitour (1990)

Pour chaque familles d'hydrocarbure et pour des fractions légères (M < 200) ces auteurs proposent les corrélations suivantes :

$$PA_P = 4,491.10^{-2} \cdot M + 0,0228 \cdot Teb + 66,6372 \quad (2.3)$$

$$PA_N = 0,268073 \cdot M + 0,142716 \cdot Teb - 9.03145 \quad (2.4)$$

$$PA_A = 3,5646 \cdot 10^{-2} \cdot M + 2,06 \cdot 10^{-2} \cdot Teb - 18,5676 \quad (2.5)$$

¹²**Bouamra.F** : Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes . Thèse de Magistère . Directeur : C.E. Chitour . Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles .Dpt de génie chimique , Ecole national polytechnique (1991)

¹³**Skander.N** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1997)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Ou :

M : masse molaire (g/mol)

Teb : température d'ébullition en °C

PA : point d'aniline en °C .¹⁴

1.5. Exemple de calcul

Tableau 2. 3: calcul du point d'aniline des corps purs

Type	Composé	Formule	PA(°C)	Kitous-Chitour	Dev %	Skander-Chitour	Dev %
P	n-hexane	C6H14	65,27	72,07	10,4	66,62	2,05
	n-heptane	C7H16	66,38	73,38	10,5	68,76	3,56
	n-octane	C8H18	67,27	74,63	10,9	71,11	5,68
	n-nonane	C9H20	70,38	75,84	7,73	73,62	4,59
	n-decane	C10H22	77,00	77,00	0,00	76,27	0,95
N	cyclohexane	C6H12	31,00	25,05	23,7	33,10	6,77
	methylcyclohexane	C7H14	41,00	31,70	29,3	37,77	8,54
	ethylcyclohexane	C8H16	43,77	39,86	9,83	43,07	1,65
	n-propylcyclohexane	C9H18	49,77	47,18	5,51	48,76	2,08
	n-butylcyclohexane	C10H20	54,38	54,39	0,01	54,63	0,02
A	benzene	C6H6	-30,00	-23,00	-23,3	-31,70	0,23
	toluene	C7H8	-30,00	-24,13	-23,3	-29,69	1,69
	o-xylene	C8H10	-20,00	-25,33	-19,5	-27,28	3,15
	n-propylbenzene	C9H12	-30,00	-26,13	-21,0	-24,47	1,95
	n-butylbenzene	C10H14	-30,00	-27,13	-12,8	-21,25	2,16

1.6. Point d'aniline des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières

le point d'aniline est une propriété non-additive , mais les points d'aniline des corps purs peuvent être considérés comme additifs puisqu'ils sont en relation étroite avec leur aromaticité ainsi nous pouvons approcher les point d'aniline des mélanges en appliquant la règle suivante :

$$PA_{mél} = \sum PA_i . x_i \quad (2.6)$$

Avec PA_i et x_i les points d'anilines et les fractions molaires des différents constituants du mélange .

¹⁴Kitous.O : Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques , Thèse de Magistère dirigé par C.E.Chitour , ENP (1990)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Les points d'aniline des fractions pétrolières peuvent être estimés en appliquant la règle d'additivité ou alors en utilisant des équations empiriques telles que celles proposées par Robert et celle de Walsh et Mortimer (1971) cette dernière est fonction de la densité à 20 °C et du nombre d'atomes de carbone de la paraffine à 50 % de distillation .

Corrélation de Robert

La corrélation est de la forme suivante :

$$PA = \frac{M - 1705.45 * n_D^{20} - 792.93 * d_4^{20} + 3287}{4.553} \quad (2.7)$$

PA : point d'aniline en °C

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

d_4^{20} : densité à 20°C

M : masse molaire (g/mol) .¹⁵

Walsh et Mortimer (1986)

Le point d'aniline d'une fraction pétrolière peut être estimé par deux corrélations établies par Walsh.R.P et Mortimer.J.V

$$PA = -204.9 - 1.498 * NC_{50} + 100.5 * (NC_{50}^{1/3} / d) \quad (2.8)$$

$$PA = 68.25 - 1.498 * N_{50\%}^{1/3} + \frac{100.5 * N_{50\%}^{1/3}}{d_4^{20}} \quad (2.9)$$

NC_{50} : nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50% ,
avec :

$$NC_{50} = (Mp - 2) / 14 \quad (2.10)$$

PA : point d'aniline en °C

d : densité de la fraction pétrolière .¹⁶

Corrélation de Linden (1988)

La corrélation est de la forme suivante :

$$PA = -183.3 + 0.27 * (API) * T_b^{1/3} + 0.317 T_b \quad (2.11)$$

Ou :

PA : point d'aniline en °C

T_b : température d'ébullition en K .¹⁷

Loi d'Additivité

¹⁵Robert : cité par Chitour. C.E «Raffinage du pétrole »,Tome 1, édition OPU, (1983)

¹⁶Riazi.M and Daubert.T.E Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev, 25, 1009 – 1015. , (1986)

¹⁷Chung, T. H., Ajlan, M., Lee, L. L., and Starling, K. E.: "Generalized Multiparameter Correlation for Non polar and Polar Fluid Transport Properties," Industrial Engineering and Chemical Research, Vol. 27., pp. 671-679. , (1988)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

On peut utiliser les corrélations de Bouamra-Chitour et Dermoune-Chitour selon l'intervalle de température considéré, si nous connaissons la composition des fractions pétrolières et si nous admettons l'additivité du point d'aniline

$$PA_m = PA_P * X_P + PA_A * X_A + PA_N * X_N \quad (2.12)$$

PA_m : point d'aniline de la fraction pétrolière (mélange)

Exemple de calcul

Tableau 2. 4: calcul du point d'aniline des mélanges de corps pur

mél	Type	Composé	x _i	PA(°C) expérience	Skander	Dev%	walsh	Dev%
mél 1	P	C8H18	0.2	19.95	19.35	0.21	21.75	2.9
	N	C7H14	0.2					
		C8H16	0.2					
	A	C7H8	0.2					
		C8H10	0.2					
mél 2	P	C6H14	0.2	35.85	35.25	0.19	36.42	1.6
		C7H16	0.2					
	N	C6H12	0.2					
		C7H14	0.2					
	A	C6H6	0.2					
mél 3	P	C7H16	0,3	26.25	25.85	0.13	27.03	0.3
	N	C7H14	0,2					
		C8H16	0,2					
	A	C6H6	0,2					
		C7H8	0,1					

Tableau 2. 5 : calcul du point d'aniline des fractions pétrolières

Coupe	Moyenne (°C)	Skander- Chitour	Dev %	Walsh	Dev %	Kitous- Chitour	Dev %
Brut	69,57	75,06	7,31	67,29	3,28	66,36	4,61
Naphtas							
32-90 °C	60,60	54,33	10,35	69,23	12,47	58,24	3,89
90-130 °C	52,06	47,84	8,11	57,48	9,42	50,87	2,29
130-180 °C	52,95	49,60	6,33	59,28	10,67	49,98	5,62
Kérosène							
180-240 °C	55,52	52,04	6,27	63,93	13,16	50,59	8,88
Gas-oils							
240-340 °C	65,24	66,05	1,22	71,25	8,43	58,43	10,44
340-360 °C	76,26	80,24	4,96	83,19	8,33	65,35	14,31
360-370 °C	77,72	83,05	6,42	84,26	7,76	65,85	15,27
Gas-oils sous vide							
370-430 °C	77,19	83,31	7,35	83,36	7,40	64,90	15,92
430-550 °C	88,92	99,04	10,21	95,06	6,46	72,67	18,28

vu l'absence des valeurs expérimentales nous avons donc comparer les valeurs des différentes corrélations avec leurs valeurs moyennes et nous avons trouvé de faibles déviations , ce qui permet leur implémentation sur le logiciel .

2. Le rapport C/H

2.1. Définition

La valeur du rapport C/H (nombre d'atome de carbone sur le nombre d'atomes d'hydrogène) caractérise un hydrocarbure au même titre que la densité . Les molécules paraffiniques ont un rapport C/H faible à l'inverse des formes aromatiques .

la classification vue sous l'angle de rapport C/H est particulièrement intéressante pour les phénomènes de combustion et l'estimation des quantités d'air nécessaire à la combustion .¹⁸

¹⁸WUITHIER.P : « Le pétrole, raffinage et génie chimique » Tome 1. Ed Technip, (1972).

2.2. Corrélations pour les mélanges de corps purs et fractions pétrolières

Corrélation Riazi-Daubert (1986)

-Pour une fraction pétrolière dont : $70.0 < M < 300.0$ et $26.7 < T_{eb} < 343.5^{\circ}\text{C}$

$$\frac{c}{H} = 3.4707 [\exp (1.485 \cdot 10^{-2} T_{eb} + 16.94 \text{SG} - 1.2492 \cdot 10^{-2} T_{eb} \cdot \text{SG})] T_{eb}^{2.725} \text{SG}^{-6.798} \quad (2.13)$$

-Pour une fraction pétrolière dont $300.0 < M < 600.0$ et $343 < T_{eb} < 538^{\circ}\text{C}$:

$$\frac{c}{H} = 8.7743 \cdot 10^{-10} [\exp (7.176 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 30.06242 \cdot \text{SG} - 7.35 \cdot 10^{-3} T_{eb} \cdot \text{SG})] \cdot T_{eb}^{-0.98445 \cdot \text{SG} - 18.2753} \quad (2.14)$$

T_{eb} : température d'ébullition en K

SG: specific gravity .¹⁶

Corrélation de Huggins (1987)

$$\frac{c}{H} = \frac{100}{2.55312 \cdot K_{uop} - 0.0022248 \cdot T_{eb} - 14.77732618} \quad (2.15)$$

T_{eb} : température d'ébullition en $^{\circ}\text{R}$.

K_{uop} : facteur de caractérisation.¹⁹

¹⁹Huggins.P : program produces wide range of distillate properties , oil and Gas Journal , Technology Nov , 30 (1987)

2.3. Exemple de calcul

Tableau 2. 6 : calcul du rapport C/H des fractions pétrolières

Coupe	Moyenne	Riazi-Daubert	Dev %	Huggins	Dev %
Brut	6,13	6,13	4,89	6,76	4,66
Naphtas					
32-90 °C	5,2	5,20	9,25	6,26	8,47
90-130 °C	5,76	5,76	9,51	6,97	8,68
130-180 °C	5,96	5,96	9,08	7,15	8,32
Kérosène					
180-240 °C	6,15	6,15	8,35	7,27	7,70
Gas-oils					
240-340 °C	6,78	6,78	4,71	7,45	4,50
340-360 °C	7,15	7,15	1,92	7,43	1,88
360-370 °C	7,32	7,32	1,15	7,49	1,13
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	7,66	7,66	0,13	7,64	0,13
430-550 °C	7,77	7,77	1,54	7,53	1,57

En comparant ces deux corrélations entre elles , nous remarquons qu'elles donnent d'assez bons résultats pour qu'elles soient introduites dans le logiciel

3. Le nombre de carbone équivalent (EQUIVALENT CARBON NUMBER)

Une nouvelle notion pour la caractérisation des fractions pétrolières étroites a été introduite . il s'agit du Nombre de Carbone Equivalent noté ECN .ce paramètre nous renseigne sur le nombre d'atomes de carbone moyen des hydrocarbures contenus dans ces fractions .

Skander-Souahi-Aiba-Chitour proposent de corrélérer , le Nombre de Carbone Equivalent ECN , avec les propriétés physiques les plus importantes , pour cela une hypothèse à été faite : elle consiste à assimiler la fraction pétrolière à un mélange ternaire renferment trois hydrocarbures hypothétique : Une paraffine , une naphtène et un aromatique .Chacun de ces trois pseudo-composants a la même masse molaire que la fraction pétrolière et possède un nombre d'atome de carbone fictif . sur la base de cette hypothèse , le Nombre de Carbone Equivalent ECN de la fraction pétrolière s'écrit :

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

$$ECN = X_P * (ECN)_P + X_A * (ECN)_A + X_N * (ECN)_N \quad (2.16)$$

Ou :

$(ECN)_P$, $(ECN)_A$, $(ECN)_N$ sont les équivalents des nombres d'atomes de carbone des hydrocarbures hypothétiques de type paraffinique, naphthénique et aromatique respectivement. X_P , X_N , X_A : sont les pourcentages molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphthénique, aromatique contenus dans la fraction pétrolière. Les nombres d'atomes de carbone fictifs des trois pseudo composants sont obtenus à partir des relations suivantes donnant les masses molaires des trois types d'hydrocarbure :

Nombre d'atome de carbone de la paraffine :

$$(ECN)_P = (M - 2.016) / 14.027 \quad (2.17)$$

Nombre d'atome de carbone du naphthène :

$$(ECN)_N = M / 14.027 \quad (2.18)$$

Nombre d'atome de carbone de l'aromatique :

$$(ECN)_A = (M + 6.048) / 14.027 \quad (2.19)$$

Les compositions en hydrocarbures de chacune des trois familles, elles ont été dans ce cas, obtenues par les corrélations de Riazi-Daubert (1986) l'équivalent CarbonNumber ainsi défini, représente en quelque sorte le nombre d'atome de carbone de l'hydrocarbure moyen représentatif de la fraction pétrolière et équivalent à celle-ci en terme de propriétés physiques. En utilisant l'équation de l'additivité, les ECN d'un grand nombre de fractions pétrolières étroites (352 fractions) issues des distillations TBP de différents pétroles bruts algériens ont été évalués. Ces valeurs portées en fonction des températures moyennes d'ébullition T_{mav} , donnent une courbe régulière qui montre bien, comme dans le cas des corps purs, l'augmentation du Nombre de Carbone Equivalent au fur et à mesure que les fractions s'alourdissent.

Les ECN ont été corrélés d'une part en fonction des deux paramètres à la fois (température d'ébullition et densité) en effectuant une régression de ce type multilinéaire à partir des données des ECN des 352 fractions étudiées. L'équation obtenue pour estimer le Nombre de Carbone Equivalent des fractions étroites est la suivante :

$$ECN = \exp(a + b \cdot T_{mav} + c \cdot SpGr + d \cdot T_{mav} \cdot SpGr) \cdot T_{mav}^e \cdot SpGr^f \quad (2.20)$$

a, b, c, d, e et f sont des constantes dont les valeurs numériques sont données dans le tableau suivant :

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Tableau 2. 7: constantes a , b, c, d, e, et f de la corrélation ECN

Constantes	Valeurs
a	3.65940297
b	0.00323055
c	-4.6164464
d	0.00050436
e	0.23381917
f	2.98735242

Cette équation a fournit un coefficient de corrélation de 0.99996 se traduisant par un écart maximal de 0.6% par rapport aux données de référence .²⁰

2.4. Exemples de calcul

Tableau 2. 8: calcul du nombre de carbone équivalent des fractions pétrolières

Coupe	Riazi-Daubert	Additivité
Brut	15	15
Naphtas		
32-90 °C	6	7
90-130 °C	7	8
130-180 °C	9	10
Kérosène		
180-240 °C	11	12
Gas-oils		
240-340 °C	15	16
340-360 °C	18	20
360-370 °C	20	22
Gas-oils sous vide		
370-430 °C	21	23
430-550 °C	25	29

²⁰C.E. Chitour, «Raffinage du pétrole »,Tome 1, édition OPU, (1983).

4. Point de fumée

4.1. Définition

Le Point de fumée SP (smoke point) est une caractéristique pour les combustibles de turbine d'aviation et Les kérosènes qui indique la tendance d'un combustible à brûler Avec une flamme en fumée une grande quantité de composés aromatiques dans un carburant cause une flamme en fumée et ceci caractéristique la perte d'énergie due au rayonnement thermique, le point de fumée est d'autant plus faible que la teneur en aromatique est élevée or, il est nécessaire de limiter la teneur en aromatique du carburéacteur, le point de fumée correspond, pour une lampe à mèche normalisée à la hauteur maximale possible de la flamme sans formation de fumée Elle est exprimée en millimètres et un haut point de fumée indique un carburant à tendance de faible fumée produite. La mesure du point de fumée est décrit par les méthodes ASTM D T322 (États-Unis) ou IP 57 (UK) et ISO 3014 Test, le point de fumée peut varié ente 20 et 30 mm, le Point de fumée peut être estimée Soit à partir de la composition PNA ou à partir du point d'aniline.²¹

Le point de fumée peut être calculé par le test IP par la méthode suivante :

Corrélation IP

$$SP = 1.65X - 0.0112X^2 - 8.7 \quad (2.21)$$

Avec :

$$X = \frac{100}{0.61X_p + 3.392X_N + 13.518X_A} \quad (2.22)$$

Où SP est le point de fumée par la méthode d'essai IP en mm.

et X_p , X_N , et: X_A sont la fraction de paraffine, naphène et aromatique contenu dans le kérosène.²²

corrélation de Jenkins et Walsh (1968)

$$SP = -255.26 + 2.04PA - 240.8 \ln(SG) + 7727(SG/PA) \quad (2.23)$$

où SP est le point de fumée en mm

PA : le point d'aniline

²¹ Baird, C. T., Crude Oil Yields and Product Properties, Ch. De la Haute-Belotte 6, Cud Thomas Baird IV, 1222 Vezenaz, Geneva, Switzerland, June, (1981).

²² Modern Petroleum Technology, 3rd ed., The Institute of Petroleum, London, (1962)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

SG : specific gravity.²³

Corrélation de Albahri et al (2003)

Ces auteurs ont également proposé la relation suivante pour la prédiction du point de fumée en utilisant la gravité API et le point d'ébullition:

$$SP = 0,839*API + 0,0182634*Tb - 22,97 \quad (2.24)$$

Où

SP : point de fumée en mm (méthode ASTM)

Tb : Température d'ébullition en K.²⁴

4.2. Exemple de calcul

Tableau 2. 9 : calcul du point de fumé pour le kérosène

Coupe	Albahri et al	Jenkins et Walsh	IP
Kérosène			
180-240 °C	24.88	27.86	22.56

5. Point d'éclair

5.1. Définition

Dans les conditions normales de température et de pression , certains produits pétroliers peuvent dégager à leur surface de petites quantités d'hydrocarbures légères susceptibles de s'enflammer en présence de flammes .

L'éclair est une faible explosion qui est possible dans un mélange d'hydrocarbure et d'air .

C'est la température minimale à laquelle la pression de vapeur de l'hydrocarbure est suffisante pour produire la vapeur nécessaire à l'inflammation spontanée de l'hydrocarbure avec de l'air en présence d'une source externe, à savoir, une étincelle ou d'une flamme. De cette définition, il est clair que les hydrocarbures avec des pressions plus élevées de vapeur (plus léger composés) ont des points d'éclair inférieurs. En général le Point d'éclair augmente avec une

²³Jenkins, G. I. and Walsh, R. E, "Quick Measure of Jet Fuel Properties," Hydrocarbon Processing, Vol. 47, No. 5, , pp. 161-164. (1968)

²⁴Albahri, T. and Riazi, M. R., and Alqattan, A., "Analysis of Quality of the Petroleum Fuels," Journal of Energy and Fuels, Vol. 17, No. 3, pp. 689-693 , (2003)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

augmentation du point d'ébullition. Le Point d'éclair est un paramètre important pour des raisons de sécurité²⁵

5.2. Intérêt

Le point d'éclair :

- Caractérise la teneur en produits volatils.
- Le Point d'éclair est un paramètre important pour des raisons de sécurité, en particulier pendant le stockage et le transport des produits pétroliers volatils (À savoir, le GPL, le naphtha léger, essence)
- Point d'éclair est utilisé comme une indication de l'incendie et l'explosion potentielle d'un pétrole

- Permet de connaître :

La limite supérieure de la température de chauffe d'un produit sans danger.

Le degré de stabilisation du pétrole.

Les pertes accidentelles en produits légers lors de la manipulation (remplissage ou vidange des citernes et des bacs par exemple), et notamment ce qui concerne les conditions de stockage et de sécurité .²⁶

5.3. Méthode d'analyse expérimentale

L'essai consiste à chauffer dans un creuset fermé ou ouvert, à une vitesse déterminée, une prise d'essai jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisée et enflammée à l'aide d'une petite torche que l'on déplace au dessus du creuset. La température à laquelle les vapeurs s'enflamment exprime « le point d'éclair » ou « flash point ».

Si l'on continue à chauffer, on obtient alors une flamme stable ; c'est le point d'inflammabilité qui est de quelques degrés supérieur au point d'éclair . cet essai est régi par plusieurs normes spécifiques à chaque nature de produit , en effet :

- Pour les solvants et les kérosènes , on utilise les normes : NF T60-103 ,NF T60-118 , NF M07-019 , ASTM D92 , ASTM D93 et IP 34 .
- Pour les bitumes fluxés , on utilise les normes : NF T66-009 et ASTM D93.¹⁸

²⁵ **Riazi.M.R** : « Characterization and properties of petroleum fractions », ASTM Stock Number, (2005).

²⁶ **Wuithier.P**: Distillation dans l'industrie du pétrole. Ed. Technip. Paris (1956).

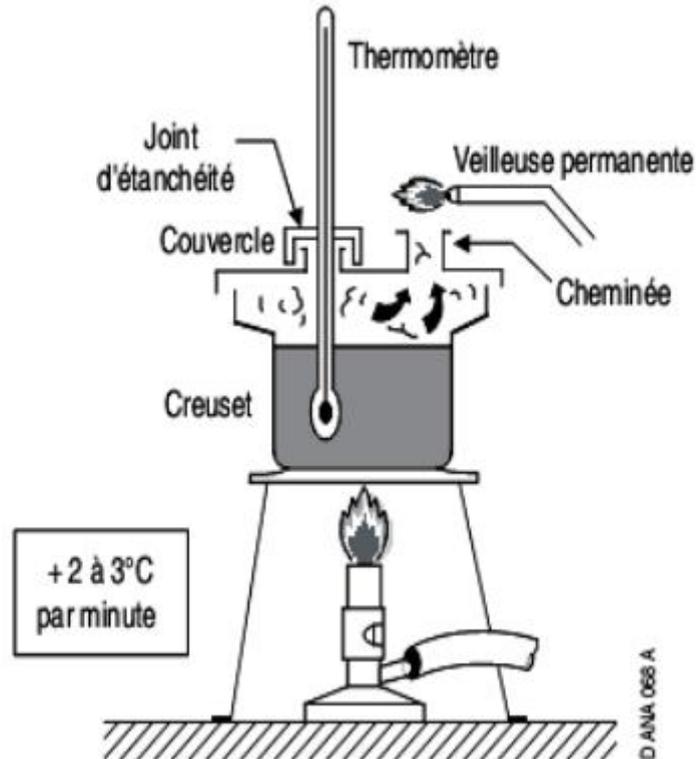


Figure 2. 1 : Dispositif de mesure du point d'éclair

5.4. Détermination du point d'éclair des hydrocarbures purs

Plusieurs recherches ont été faites pour déterminer le point d'éclair des hydrocarbures purs. Le tableau suivant donne les valeurs des points d'éclair d'hydrocarbures appartenant à différentes familles. Ces données ont été obtenues par Butler.²⁷, qui a constaté une linéarité entre la température d'ébullition et la température du point éclair.

Tableau 2. 10 : Valeurs du point d'éclair de quelques coupes pétrolières.

Fractions	Point d'éclair (°F)
Solvants	30.0
Kérosène	110.0
Distillats gas-oil	150.0
Distillats fuel-oil	200.0
Gas-oil	250.0
Fuel-oil	300.0
Huile lubrifiante	350.0

²⁷Butler.R.M et Coll : Prediction of flash points of middle distillates , Ind., Eng. Chem , vol 48 , P. 808 , (1956)

Corrélation de Butler (1956)

Sur la base des valeurs expérimentales, Butler propose une corrélation de la forme :

$$T_f = a_1 * T_{eb} + b_1 \quad (2.25)$$

T_f : température du point d'éclair (°F) ;

T_{eb} : température d'ébullition (°F) ;

a_1 et b_1 sont des constantes spécifiques.

De plus, cet auteur propose une relation faisant intervenir la masse molaire et la pression de vapeur à la température du point d'éclair de la forme :

$$MP^\circ = 15.19 \text{ psi} \quad (2.26)$$

Cette relation permet indirectement de retrouver la température du point d'éclair connaissant la masse molaire de la substance.¹²

Corrélation de Riazi et Daubert (1987)

$$T_f(^{\circ}R) = -0.014568 + 2.84947 T_{eb} (^{\circ}R) + 1.903 * 10^{-3} * \ln T_{eb} \quad (2.27)$$

T_f : la température d'éclair. (°R)

T_{eb} : température d'ébullition (°R).²⁸

L'erreur enregistrée est inférieure à celle obtenue par l'équation de Butler, de plus l'équation de Riazi peut être appliquée aux fractions pétrolières.

Corrélation de Proskouriakov.V- Drabkine.A (1983)

Pour les hydrocarbures individuels une autre corrélation permet de donner le point d'éclair

$$T_{\text{éclair}} = 0.736 * T_{eb} \quad (2.28)$$

Où :

T_{eb} : température d'ébullition en K.²⁹

5.5. Corrélations donnant le point d'éclair pour des mélanges de corps purs

En toute rigueur, il n'est pas possible d'appliquer la règle d'additivité au point d'éclair. Butler propose d'appliquer l'équation de Riazi et Daubert à des mélanges en écrivant :

²⁸Riazi.M.R Daubert.T.E "Predicting flash and pour point", Hydrocarbon processing, September, (1987)

²⁹PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE " La chimie du pétrole et du gaz " traduction française ,ed MIR (1983)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

$$\sum(x_i * M_i * P^* i) = 15.19 \text{ psi} \quad (2.29)$$

X_i : étant la fraction molaire du composé i dans le mélange.

Corrélation de Walsh et Mortimer (1971)

Une autre relation simple pour l'estimation du point d'éclair des mélanges d'hydrocarbure à partir de la pression de vapeur a été proposée par Walsh et Mortimer

$$T_f = 231,2 - 40 \log P^{vap} \quad (2.30)$$

Ou :

P^{vap} : est la pression de vapeur à 37.8°C(100°F) en bar

T_f : point d'éclair en K. ³⁰

5.6. Détermination du point d'éclair des fractions pétrolières

Corrélation de Nelson

• Pour les fractions pétrolières :

$$T_f = 0.64 * T - 100 \quad (2.31)$$

• Pour le pétrole brut :

$$T_f = 0.57 * T - 100 \quad (2.32)$$

T_f : température du point d'éclair (°F) ;

T : température moyenne de l'intervalle de distillation entre les points 0 et 10% ASTM. ³¹

Corrélation de Riazi et Daubert (1986)

Cette équation peut être utilisée jusqu'à une T_{max} égale à 1100 °F. ¹⁶

$$T_f = -124.72 + 0.70704 * (10\% \text{ ASTM}) \quad (2.33)$$

Corrélation de Aiba, souahi, Chitour (1998)

Chitour et coll. proposent une corrélation basée sur les méthodes de contribution de groupe.

Les contributions de chaque atome de carbone à l'intérieur d'une famille chimique ont été déterminées. L'équation est de la forme suivante :

$$T_f = A + B * \ln(N_C) + C / \ln(N_C) + D * \ln(N_C)^2 + E / \ln(N_C)^2 + F * \ln(N_C)^3 + G / \ln(N_C)^3 \quad (2.34)$$

Les valeurs des constantes sont les suivantes :

³⁰Walsh, R. E and Mortimer, J. V., "New Way to Test Product Quality," Hydrocarbon Processing, Vol. 50, No. 9, (1971),

³¹Maxwell, J.B. Data book on hydrocarbon. Edition Van Nostrand, N.Y. (1963)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Famille	A	B	C	D	E	F	G
Paraffine	-98905.7	51891.9	49133.74	-11735.3	80274.6	1001.87	-82468.7
Naphténe	118260	-36007	-170778.5	4113.46	91870.8	*	*
Aromatique	73698.8	-38928.8	-34979.36	8927.78	-62117.4	-762.26	-62754.2

Où :

Nc : nombre d'atome de carbone

T_f : température du point d'éclair .³²

Corrélation de l'API (1997)

la méthode de l'API qui a été développée par Riazi et Daubert est la suivante

$$1 / T_f = a + b / T_b + c \ln T_b + d \ln SG \quad (2.35)$$

où T_b est le point d'ébullition normal.

On a observé que le coefficient d est très faible, et T_f pratiquement indépendant de la gravité spécifique, l'équation devient alors comme suit :

$$\frac{1}{T_f} = -0.024209 + \frac{2.84947}{T_{10}} + 3.4254 \cdot 10^{-3} \cdot \ln T_{10} \quad (2.36)$$

Où :

T₁₀ : pour les hydrocarbures purs est le point d'ébullition normal, tandis que pour les fractions pétrolières, il est la température de distillation à 10% en volume vaporisée (ASTM D 86 à 10%) et il est en kelvin.

T_f est le point d'éclair en K .³³

6. Facteur de caractérisation de Huang « I » (propriété optique)

6.1. Définition

Ce facteur, appelé aussi indice de corrélation est défini comme suit :

$$I = \left(\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 1} \right) \quad (2.37)$$

Ce facteur a été proposé comme critère d'identification de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures. Il est également utilisé comme grandeur dans l'établissement des corrélations pour les propriétés physiques des corps purs et des mélanges .

³²Aiba.M.Z Etude corrélatrice des contributions de groupe . projet de fin d'étude . Direction C.E.Chitour ,F.Souahi .Dpt génie chimique . Ecole National Polytechnique ., (1998)

³³Daubert, T. E. and Danner, R. E, Eds., API Technical Data Book Petroleum Refining, 6th ed., American Petroleum Institute (API), Washington, DC, (1997).

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Les variations de l'indice de corrélation I suivant la nature chimique des hydrocarbures est la suivante :

-Paraffines : 0.267-0.273

-Naphènes : 0.278-0.308

-Aromatiques : 0.298-0.362

6.2. Intérêt

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

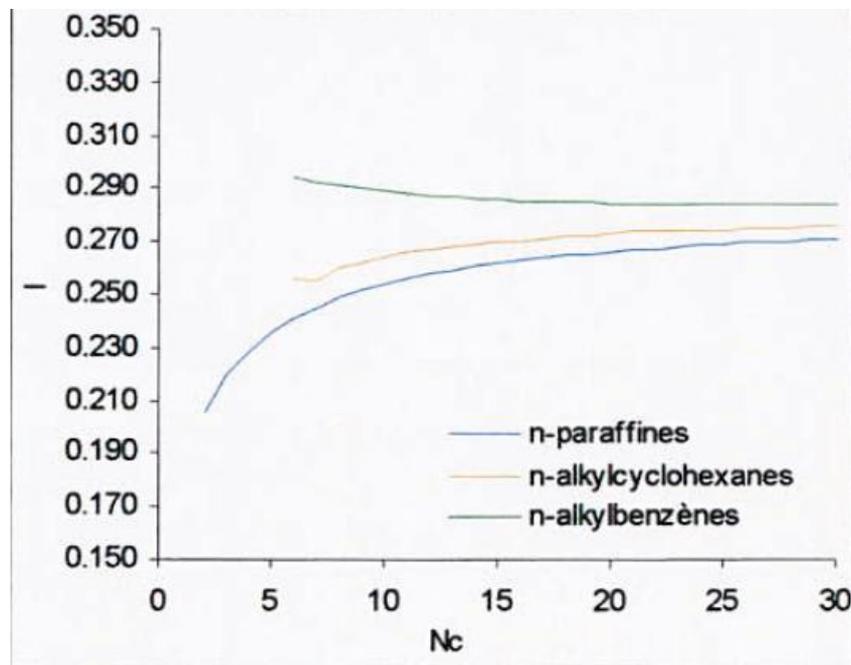


Figure 2. 2: variation de l'indice de corrélation en fonction du nombre de carbone

6.3. Estimations des indices de corrélation des corps purs

les indices de corrélation des corps purs sont obtenus en général à partir de l'équation précédente les indices de réfraction étant soit des données expérimentales , soit encore calculés par une équation empirique .

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Riazi et Al-Sahhaf(1995)

ont proposé quant à eux une équation pour l'estimation de cet indice dans le cas des hydrocarbures paraffiniques , naphténiques et aromatiques en fonction de la masse molaire l'équation qu'il proposent est la suivante.³⁴ :

$$I = a - \exp(b - cM^d) \quad (2.38)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendant des familles chimiques , leurs valeurs sont dans le tableau suivant :

Tableau 2. 11 : : constantes a, b, c, et d de la corrélation Riazi et El sah haf

famille	a	b	c	d
n.paraf	0.2833	87.6593	86.62167	0.01
naphténe	0.277	-2.45512	0.05636	0.7
aromatique	-0.2829	137.0918	135.433	0.01

6.4. Estimations des indices de corrélation des mélanges de corps purs

Pour les mélanges d'hydrocarbures , il est possible d'estimer leur indice de corrélation connaissant la valeur de l'indice de réfraction du mélange , ou encore d'appliquer en première approximation la règle d'additivité suivante :

$$\sum I_{mél} = \sum I_i \cdot X_i \quad (2.39)$$

Avec I_i et X_i représentant respectivement l'indice de corrélation et la fraction molaire du constituant i dans le mélange .

6.5. Estimation des indices de corrélation pour les fractions pétrolières

les indices de corrélation des fractions pétrolières peuvent être obtenus à partir de la définition si les indices de réfraction sont disponibles , la méthode de Lipkin et Martin est applicable pour les fractions pétrolières

ou encore d'appliquer en première approximation la règle d'additivité suivante :

$$I = I_P \cdot X_P + I_N \cdot X_N + I_A \cdot X_A \quad (2.40)$$

D'autre corrélation ont été proposées dont les plus connues sont :

Corrélation de Huang (1977)

Huang a proposé ces deux corrélations en fonction de la masse molaire , température d'ébullition et densité

³⁴Riazi.M.R .T.A.A.L Sahhaf Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, No. 11, (1995)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Pour $M < 200$

$$I = 3.583 \cdot 10^{-3} \cdot T_b^{1.0147} \cdot (M/d_4^{20})^{-0.4787} \quad (2.41)$$

Pour $M > 200$

$$I = 1.4 \cdot 10^{-3} \cdot T_b^{1.09} \cdot (M/d_4^{20})^{-0.3984} \quad (2.42)$$

T_b : température d'ébullition en °C

M : masse molaire (g/mol)

d_4^{20} : densité à 20°C .³⁵

Corrélation de Riazi et Daubert (1980)

Ces auteurs ont proposés la corrélation suivante :

$$I = 0.3824 \cdot T_b^{-0.02269} \cdot SpGr^{0.9182} \quad (2.43)$$

T_b : température d'ébullition en °C

$SpGr$: spécifiquegravity .³⁶

Corrélation de Riazi et Daubert (1987)

Ces auteurs proposent des corrélation de ce type :

$$I = a \cdot \exp(b \cdot \theta + c \cdot SG + d \cdot \theta \cdot SG) \cdot \theta^e \cdot SG^f \quad (2.44)$$

θ : paramètre tel que T_{eb} , M

donc deux type de corrélation dont la 1^{er} est fonction de (SG, T_{eb}) et le 2nd est fonction de (SG, M) .³⁷

les constantes sont dans le tableau suivant :

Tableau 2. 12: constantes a, b, c, d, e, et f pour les deux paramètres (T_{eb} , M)de la corrélation Riazi -Daubert

propriété	θ	a	b	c	d	e	f
I	$T_{eb}(\text{°K})$	$3.2709 \cdot 10^{-3}$	$8.4377 \cdot 10^{-4}$	4.59487	$-1.0617 \cdot 10^{-3}$	0.03201	-2.34887
I	$M(\text{g/mol})$	$1.2419 \cdot 10^{-2}$	$7.27 \cdot 10^{-4}$	3.3323	$-8.87 \cdot 10^{-4}$	$6.438 \cdot 10^{-3}$	-1.61166

Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Le type d'équation établi dans le cas de l'indice de réfraction a été retenu pour relier l'indice de corrélation des hydrocarbures purs au nombre d'atome de carbone soit :

$$I = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.45)$$

³⁵Boundi.cité par Huang ,Tsonopoulos . Cunningham et Wilson .IndEng .Chem.Process Des Dev .21.(1982)

³⁶Riazi, M.R.,T.E.Daubert, Hydrocarbon Processing ,March (1980)

³⁷Riazi, M.R.,T.E.Daubert,IndEngChem , Res 26 N°4 (1987)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Nc : nombre d'atome de carbone .¹³

Les constantes a, b, c et d dépendant des familles d'hydrocarbures , elles sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2. 13 : constantes a, b, c et d en fonction des familles d'hydrocarbures

Familles	a	b	c	d
paraffines	0.040818064	0.23987703	1.9105053	-1.1293724
naphtènes	0.24498191	0.033128033	8.9449987	-2.1176672
aromatiques	0.28384193	0.016287165	7.6408208	2.7840145

Exemple de calcul

Coupe	indice de corrélation I	riazi- daubert	Dev%	Lipkin et Martin	Dev%
Brut	*	*	*	*	*
Naphtas					
32-90 °C	1,382	1,281	7,28	1,386	0,29
90-130 °C	1,411	1,303	7,66	1,410	0,068
130-180 °C	1,43	1,314	8,04	1,425	0,29
Kérosène					
180-240 °C	1,447	1,327	8,29	1,441	0,37
Gas-oils					
240-340 °C	1,469	1,342	8,60	1,460	0,58
340-360 °C	1,484	1,359	8,89	1,472	0,75
360-370 °C	1,486	1,355	8,79	1,476	0,63
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	1,4906	1,360	8,71	1,482	0,56
430-550 °C	1,5003	1,365	8,97	1,489	0,74

Tableau : calcul de l'indice de corrélation I pour les fractions pétrolières

les faibles déviations de la comparaison entre les différentes corrélations a permis d'introduire ces corrélations dans le logiciel .

Chapitre 2 : Propriétés de transport

1. Tension superficielle

1.1. Définition

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

La tension superficielle est donc définie comme étant le travail qu'il faut fournir à la surface d'un liquide pour vaincre les forces d'attraction qui attirent les molécules superficielles vers l'intérieur, et augmenter sa surface d'une unité. Elle est notée (σ en dynes/cm ou erg/cm^2) et s'exprime par :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T;V;N} \quad (2.46)$$

Où,

G : énergie de Gibbs

A : surface

T : température

V : volume molaire

n : nombre de molécules

Cette caractéristique intervient dans l'étude des écoulements où coexistent plusieurs phases. Elle s'exprime en N/m ou en dyne/cm.

La tension superficielle des hydrocarbures purs croît avec le nombre d'atomes de carbone.

La représentation des tensions superficielles des familles homologues d'hydrocarbures en fonction des nombres de carbone, montrent que les aromatiques possèdent les tensions les plus élevées et les paraffines les plus basses.

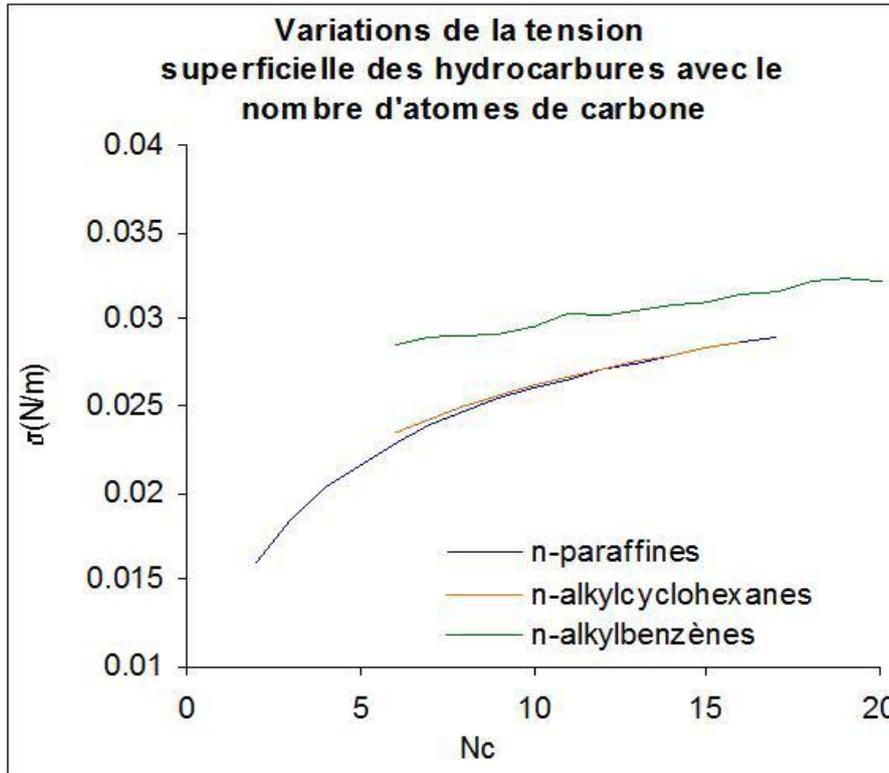


Figure 2. 3 :variation de la tension superficielle en fonction du nombre d'atome de carbone

1.2. Mesure expérimentale

Différentes méthodes de mesure de la tension superficielles des liquides . parmi elles nous citons la méthode de la goutte pendante , basée sur la mesure des dimensions caractéristiques d'une goutte et la méthode dite de la goutte tombante faisant intervenir la mesure du volume d'une goutte par comptage des gouttes , ou encore les méthodes de l'arrachement basées sur la mesure de la force nécessaire pour arracher un étrier ou un anneau placé à l'interface liquide-gaz.

La norme américaine propose une méthode normalisée de mesure de la tension superficielle des liquide ASTM D971-50

1.2.1. La méthode de l'arrachement de l'anneau

Dans la méthode de l'arrachement de l'anneau, le liquide est amené vers la sonde jusqu'à la détection

de contact avec la surface. L'échantillon est alors de nouveau déplacé, dans la direction opposée cette fois, conduisant à l'étirement d'un film au-dessous de l'anneau.

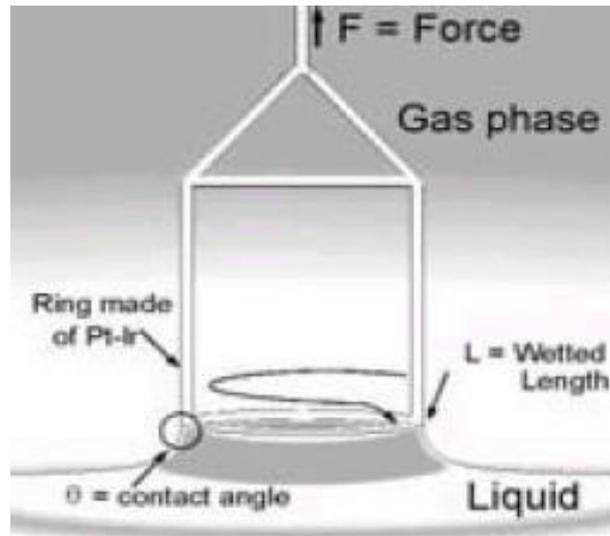


Figure 2. 4: Schéma descriptif de la méthode l'arrachement de l'anneau

Au cours de l'étirement du film de liquide la force exercée sur la sonde est enregistrée par la balance, et le système passe par un seuil où la force est maximale. En ce point précis, le vecteur force est exactement parallèle à l'axe de déplacement vertical et l'angle de contact est égal à 0°

,³⁸

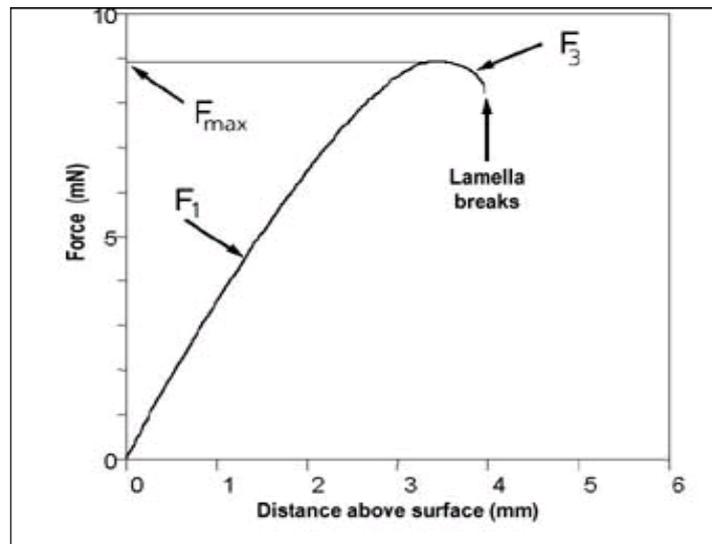


Figure 2. 5 : l'évolution de la force en fonction de l'augmentation de la distance entre l'anneau et le liquide

En pratique, la distance est d'abord augmentée jusqu'à dépasser la position où la force est maximale. Puis le cristalliseur avec le liquide échantillon est de nouveau rapproché de l'anneau,

³⁸Rebbas.O, « Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs », Thèse de Magister, dirigée par : C.E.Chitour, Genie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (2006).

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

croisant une seconde fois la position du maximum. C'est lors de ce retour que le maximum de la force exercée est déterminé avec précision et utilisé pour le calcul de la tension superficielle.

1.2.2. Méthode de la goutte pendante

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte. A l'aide de tables numériques on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre d_e et du diamètre d_s mesuré à une distance du sommet égale à d_e mesuré à une distance du sommet égale à D_e .⁶

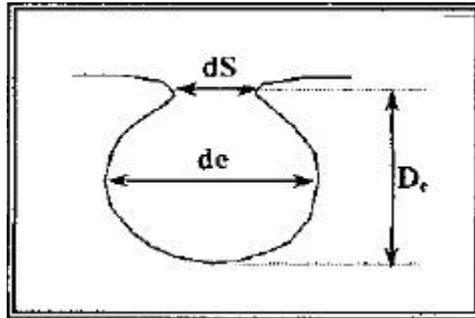


Figure 2. 6: Méthode de la goutte pendante.

1.2.3. Méthode de la goutte tombante :

Le stalagmomètre comporte à son extrémité un tube capillaire terminé par une partie plate perpendiculaire au tube (ceci permet de mieux calibrer la formation de gouttes sous l'effet de la pesanteur). La formation progressive d'une goutte peut être représentée comme ci-dessous :

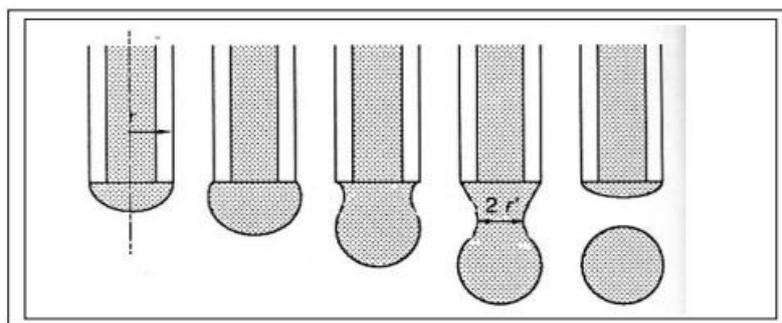


Figure 2. 7: méthode de la goutte tombante

On compte le nombre n_0 de gouttes d'un liquide connu (par exemple de l'eau à température ambiante) qui s'écoule entre les deux repères du stalagmomètre. La taille des gouttes (donc leur nombre pour un volume donné) dépend de la tension superficielle entre le liquide et la surface du verre à la sortie du stalagmomètre. On refait la même opération avec le liquide étudié (mélange eau + alcool), on notera le nombre de gouttes n . La tension superficielle sera obtenue par la relation :

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho}{\rho_0} * \frac{n}{n_0} \quad (2.47)$$

ρ = masse volumique du liquide étudié

ρ_0 = masse volumique du liquide

Remarque : pour chaque goutte, on peut dire que juste avant la chute de la goutte la force due à la tension superficielle est égale au poids de la goutte :

$$2 r \pi \sigma = \rho \cdot V \cdot g \quad (2.48)$$

V = volume de la goutte = (volume total écoulé/nombre de gouttes)³⁹

1.3. Estimation des tension superficielles des corps purs

A la température réduite comprise entre 0.45 et 0.65, la tension superficielle d'un grand nombre de liquides organiques possède une valeur qui varie entre 20 et 40 dynes / cm.

Corrélation de Brock et Bird (1955)

Brock et Bird ont démontré que la tension superficielle des composés purs apolaires peut être approximée par une équation des états correspondants comme

ceci :

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.133 \alpha c - 0.281) \cdot (1 - Tr)^{11/9} \quad (2.49)$$

Avec :

$T_{br} = T_b / T_c$

$Tr = 293 / T_c$ (σ calculée à 20°C).⁴⁰

Où αc est appelé paramètre de Riedel (1954) et donné par la relation :

$$\alpha c = 0.9076 (1 + T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br}) \quad (2.50)$$

Une valeur approchée de la tension superficielle des fractions pétrolières peut être déterminée par la méthode de l'additivité des tensions superficielles des pseudo composants.

Plusieurs autres méthodes ont été proposées afin de prédire aux mieux la tension superficielle des hydrocarbures, nous citons ci-après les méthodes les plus connues.

Equation de Mac Leod et Sudgen (1923)

Mac Leod et Sudgen ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques des liquides et des vapeurs.

³⁹ Recherche sur internet : http://plrostand.free.fr/download/TPtension_superficielle_goutte_tombante.pdf

⁴⁰ M. R. Riazi, « Characterization and properties of petroleum fractions –First Edition » Kuwait University, ASTM Stock Number, 401p (2005).

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

$$(TS)^{1/4}=[P]*(dL-dv) \quad (2.51)$$

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

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

[P] : parachor, indépendant de la température, mais dépendant de la nature de la molécule.⁴¹

Baker et Swerdloff donnent une relation entre le parachor et la masse molaire

$$[P]=40+2.38*M \quad (2.52)$$

Corrélation de Skander-Chitour (1997)

Ces auteurs proposent des corrélations pour la prédiction des tensions superficielles des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes connaissant seulement le nombre d'atome de carbone, elle sont basées sur le même principe que les équations de Zidelkhier-Chitour, sauf que les données de référence sont celle du D.P.P.R.

(Design Institute for Physical Properties Research .U.S.A) .

Les équations proposées sont de la forme.¹³ :

$$TS = a + \frac{b}{1+(\frac{N}{c})^d} \quad (2.53)$$

Les constantes a,b,c et d sont données pour chaque famille dans le tableau suivant :

Tableau 2. 14 : constantes a ,b ,c et d de l'équation de Skander-Chitour

Famille chimique	a	b	c	d
n-alcanes	-15.489187	49.980704	3.1254045	-1.0720868
n-alkyl cyclohexanes	22.298482	9 .014923	10.633427	-2.1806274
n-alkyl benzènes	27.694314	2.7062063	9.2238513	-3.7531335

Corrélation de Riazi et Al- Sahhaf :

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour l'estimation de la tension superficielle à 25°C des n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes, en fonction de la masse moléculaire :

$$\ln(TS_{oc}-TS)= a-b*M^c \quad (2.54)$$

Avec :

TS : tension superficielle à 25°C (dyne/cm)

⁴¹Sudgen.S. J.Chemical.Society.New York , 32,(1924)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

TS_{∞} : tension superficielle quand M tend vers l'infini (dyne /cm)

M : masse moléculaire (g/mol)

Les constantes a, b, c et TS_{∞} sont données pour chaque famille dans le tableau suivant :

Tableau 2. 15: constantes a, b , c et TS_{∞} de l'équation de Riazi et Al-Sahhaf pour chaque famille d'hydrocarbure

Familles chimiques	TS_{∞}	a	b	c
n-alcanes	33.2	5.29577	0.61653	0.32
n-alkylcyclopentanes	30.6	14.17595	7.02549	0.12
n-alkylcyclohexanes	31	2.54826	0.00759	1
n-alkylbenzènes	30.4	1.98292	0,01429	1

Corrélation de Dermoune-Chitour (1990)

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures, paraffine(P), naphène(N), aromatique(A) pour des températures d'ébullitions comprises entre 80 et 200°C, et ceci en compilant les données de l'API.

Paraffines :

$$TS = 1.0114080609910 \cdot 10^{-10} * Teb^5 + 5.4902779209810 \cdot 10^{-8} * Teb^4 - 1.114274099.10^{-5} * Teb^3 + 0.000882876953829 * Teb^2 + 13.1018242361 * Teb \quad (2.55)$$

Naphtènes :

$$TS = 1.0612109838.10^{-8} * Teb^5 - 6.46086053807.10^{-6} * Teb^4 + 1.51394928145 * 10^{-3} * Teb^3 + 0.169409955246 * Teb^2 + 8.99452427797 * Teb - 156.164069836 \quad (2.56)$$

Aromatiques :

$$TS = 1.83853424926 * 10^{-7} * Teb^4 - 0.000102261127432 * Teb^3 + 0.0207284022166 * Teb^2 + 1.80231879416 * Teb + 84.5373031125 \quad (2.57)$$

Teb : température d'ébullition en °C. ⁴²

⁴²Dermoune.O, « Contribution à l'étude des propriétés des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques », Thèse de Magister, Dirigée par Pr C.E.Chitour, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990).

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Corrélation de Zidelkhier-Chitour (1993)

Ces auteurs proposent une corrélation donnant la tension superficielle en fonction du nombre d'atome de carbone connaissant la famille à laquelle appartient l'hydrocarbure, en mettant en œuvre les méthodes de contribution de groupe. Les données de référence sont celle de l'API.

Paraffines :

$$TS = -0.450661 + 4.43303 * N - 0.2803 * N^2 + 0.00849284 * N^3 - 9.75061 * 10^{-5} * N^4 \quad (2.58)$$

Naphtènes :

$$TS = 16.8048 + 1.51841 * N - 0.0692555 * N^2 + 0.0013369 * N^3 - 8.67053 * 10^{-6} * N^4 \quad (2.59)$$

Aromatiques :

$$Ts = 8.23228 + 2.52518 * N - 0.0508118 * N^2 - 0.000228769 * N^3 + 1.34985 * 10^{-5} * N^4 \quad (2.60)$$

N : nombre d'atomes de carbone ;

TS : tension superficielle en dyne/cm.⁴³

⁴³Zidelkhier.B, « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes », Thèse de Magister, dirigée par : Pr C.E.Chitour, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1993.

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

1.4. Exemple de calcul :

Tableau 2. 16 : calcul de la tension superficielle (dyne/cm) des corps purs

Type	Composé	Formule	TS	Riazi- AlSahhaf	Dev %	skander- chitour	Dev %
P	n-hexane	C6H14	17,98	17,87	0,60	17,90	0,45
	n-heptane	C7H16	19,78	19,70	0,41	19,68	0,52
	n-octane	C8H18	21,08	21,17	0,42	21,12	0,21
	n-nonane	C9H20	22,38	22,38	0,00	22,32	0,25
	n-decane	C10H22	23,37	23,39	0,10	23,33	0,15
N	cyclohexane	C6H12	24,65	24,25	1,65	24,31	1,4
	methylcyclohexane	C7H14	23,3	24,93	7,01	24,88	6,79
	ethylcyclohexane	C8H16	25,05	25,54	1,97	25,45	1,59
	n-propylcyclohexane	C9H18	26,07	26,10	0,10	26,00	0,28
	n-butylcyclohexane	C10H20	26,51	26,59	0,31	26,50	0,02
A	benzene	C6H6	28,21	28,00	0,74	28,14	0,23
	toluene	C7H8	27,93	28,44	1,81	28,40	1,69
	o-xylene	C8H10	29,6	28,79	2,81	28,69	3,15
	n-propylbenzene	C9H12	28,43	29,08	2,29	28,99	1,95
	n-butylbenzene	C10H14	28,63	29,32	2,41	29,25	2,16

1.5. Estimation des tensions superficielles des mélanges de corps pur :

Différentes règles de mélanges ont été proposées pour le calcul des tensions superficielles des mélanges liquides . la plus simple étant celle qui considère que la tension superficielle est additive en moles , soit :

$$\sigma_{\text{mél}} = \sum \sigma_i \cdot x_i \quad (2.61)$$

σ_i et x_i étant respectivement les tensions superficielles et les fractions molaires des constituants dans le mélange .

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

1.6. Exemple de calcul :

Tableau 2. 17: calcul de la tension superficielle (dyne/cm) des mélanges de corps pur

mél	Expérience	Type	Composé	x _i	TS	Additivité	Dev %	Skander -Chitour	Dev %	Riazi El-sahhaf	Dev %	Boundi	Dev %
mél 1	25.6	P	C8H18	0.2	21.0	25.3	0.8	25.7	0.4	25.8	0.8	25.6	0
		N	C7H14	0.2	23.3								
			C8H16	0.2	25.0								
		A	C7H8	0.2	27.9								
			C8H10	0.2	29.6								
mél 2	23	P	C6H14	0.2	17.9	24.4	6.1	22.9	0.08	23	0	22.4	2.6
			C7H16	0.2	27.9								
		N	C6H12	0.2	24.6								
			C7H14	0.2	23.3								
		A	C6H6	0.2	28.2								
mél 3	24.2	P	C7H16	0,3	19.7	24.0	0.6	24.4	0.8	24.2	0	23.7	2.1
		N	C7H14	0,2	23.3								
			C8H16	0,2	25.0								
		A	C6H6	0,2	28.2								
			C7H8	0,1	27.9								

1.7. Estimation des tensions superficielles des fractions pétrolières :

Concernant l'estimation des tensions superficielles des fractions pétrolières , la méthode des états correspondants de brock et bird (1955) peut être utilisée en prenant comme paramètres critiques les propriétés pseudo-critiques de la fraction . d'autre méthodes peuvent également être employées , parmi elle :

Additivité :

$$\sigma = \sigma_P.X_P + \sigma_N.X_N + \sigma_A.X_A \quad (2.62)$$

Corrélation de Sanborn et Evans (1992)

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

$$TS = 673.7 / Kuop * (1-Tr)^{1.232} \quad (2.63)$$

Ou :

Kuop : facteur de caractérisation de Watson

Tr = T /Tc , température réduite

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

TS : tension superficielle en dyne/cm .⁴⁴

Exemple de calcul

Tableau 2. 18: calcul de la tension superficielle des fractions pétrolières

Coupe	Moyenne	Skander-Chitour	Dev%	Riazi-El Sahhaf	Dev %
Brut	27,87	27.61	0,92	27.47	1,42
Naphtas					
32-90 °C	19,54	19.62	0,39	20.17	3,11
90-130 °C	21,93	22.14	0,95	22.49	2,49
130-180 °C	24,43	24.58	0,61	24.6	0,69
Kérosène					
180-240 °C	26,42	26.32	0,39	26.49	0,25
Gas-oils					
240-340 °C	28,44	27.97	1,64	27.94	1,75
340-360 °C	30,01	28.85	3,87	28.89	3,73
360-370 °C	30,25	29.24	3,35	29.2	3,48
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	30,45	29.3	3,78	29.37	3,55
430-550 °C	31,42	29.86	4,98	29.92	4,78

vu l'absence des valeurs expérimentales nous avons donc comparer les valeurs des différentes corrélations avec la valeur moyenne et nous avons trouver de faibles déviations ce qui montre que les corrélations donnent de bons résultats ,donc elles sont prises dans le logiciel

2. Volume molaire

2.1. Définition

Le volume molaire d'un corps pur est le volume qu'occupe une mole de ce corps à une température donnée T et une pression donnée P. Il est relié à la masse molaire M et à la densité d_4^T par la relation suivante :

$$V_M = \frac{M}{d_4^T} \quad (2.64)$$

⁴⁴Sanborn et Evans, technical report, N°52-53R (Shell DevelopmenyCompagny), 1992.

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

ou M est la masse molaire et d_4^T la densité à la température de mesure T . Le volume molaire des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone et, à même nombre de carbone, il diminue des paraffines aux aromatiques, les naphthéniques possédant des volumes intermédiaires.

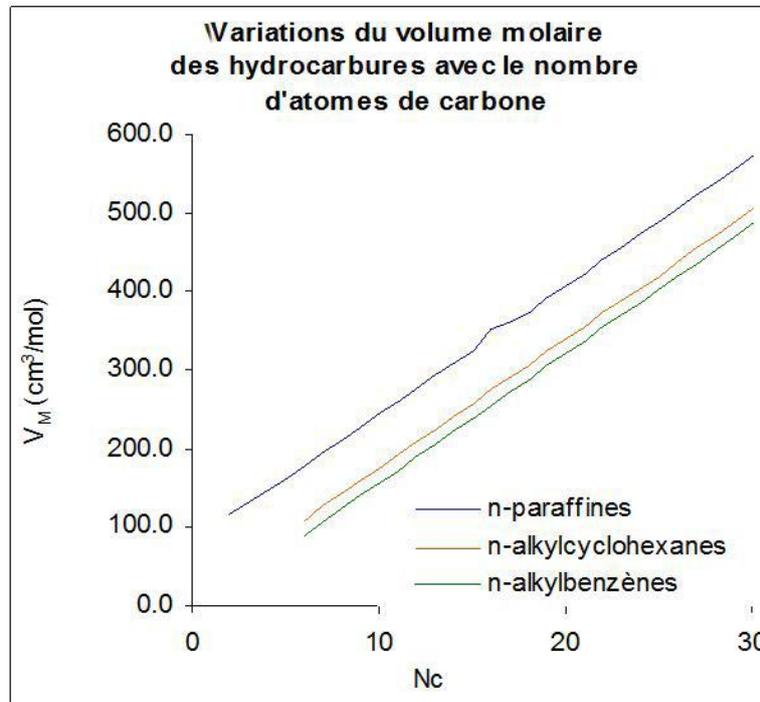


Figure 2. 8 : variation du volume molaire en fonction du nombre de carbone

2.2. Estimation des volumes molaires des corps purs :

Les volumes molaires des corps purs peuvent être estimés à partir de l'une des méthodes suivantes :

Méthode de Tyn-Calus (1975)

Tyn et Calus proposent une corrélation liée au volume critique, de la forme :

$$V_m = 0.285 \cdot V_c^{1.048} \quad (2.65)$$

V_m : volume molaire à la température normale d'ébullition, en $\text{cm}^3/\text{g.mole}$.

V_c : volume critique, en $\text{cm}^3/\text{g.mole}$.⁴⁵

Equation de Rackett

Parmi les équations proposées pour le calcul de la densité du liquide saturé, l'équation de Rackett semble être la plus simple et la plus précise. Elle est énoncée par :

⁴⁵ Tyn.M.T and Calus.W.I, «Estimation of partial volume and fugacity coefficient of components in mixtures from the Soave and Peng Robinson equations of state», Ind.Eng.Process.Des.Dev 1951-1959., (1975).

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

$$\text{Log}(V_{mr}) = \text{Log}(Z_{RA}) * (1 - Tr)^{2,7} \quad (2.66)$$

$Z_{RA} = Z_C$: facteur de compressibilité

Tr : est la température réduite.

V_{mr} : le volume molaire réduit.⁴⁶

2.3. Exemple de calcul

Tableau 2. 19: Calcul du volume molaire des corps pur

Type	Composé	Formule	Vm	Riazi-Daubert	Dev%	Tyn-Calus	Dev%
P	n-hexane	C6H14	129,83	139,60	7,52	140,12	7,93
	n-heptane	C7H16	145,60	155,77	6,99	164,85	13,22
	n-octane	C8H18	161,57	172,17	6,56	188,83	16,87
	n-nonane	C9H20	177,67	188,58	6,14	211,26	18,91
	n-decane	C10H22	193,79	204,77	5,67	233,72	20,60
N	cyclohexane	C6H12	107,42	110,20	2,60	115,52	7,55
	methylcyclohexane	C7H14	126,73	126,62	0,09	139,19	9,83
	ethylcyclohexane	C8H16	141,66	143,80	1,51	171,84	21,30
	n-propylcyclohexane	C9H18	158,18	161,00	1,78	182,70	15,50
	n-butylcyclohexane	C10H20	174,60	178,68	2,34	221,38	26,80
A	benzene	C6H6	88,47	87,82	0,74	96,35	8,91
	toluene	C7H8	105,39	106,67	1,22	118,64	12,57
	o-xylene	C8H10	119,98	124,81	4,02	139,74	16,47
	n-propylbenzene	C9H12	138,42	139,25	0,60	167,83	21,25
	n-butylbenzene	C10H14	154,99	157,00	1,30	190,77	23,09

2.4. Cas des mélanges de corps purs

En mélange, les hydrocarbures contribuent au volume molaire total suivant leur importance.

Quand les hydrocarbures appartiennent à la même famille, il n'y a pas de grandeurs d'excès, et les règles d'additivité s'appliquent :

$$V_{ml} = \sum X_i * V_{mi} \quad (2.67)$$

X_i : fraction molaire du constituant i ;

V_{mi} : volume molaire de la substance i dans le mélange

⁴⁶Rackett cité par C.E. Chitour, « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, (1999).

Exemple de calcul

Tableau 2. 20 : calcul du volume molaire des mélanges de corps pur

mél	Expérience	Type	Composé	x_i	M/d	Dev %	Skander-Chitour	Dev %	Riazi et Daubert	Dev %
mél 1	131.8	P	C8H18	0,2	131.2	0.5	132	0.15	132.3	0.4
		N	C7H14	0,2						
			C8H16	0,2						
		A	C7H8	0,2						
			C8H10	0,2						
mél 2	120.4	P	C6H14	0,2	118.5	1.5	120.3	0.09	120.5	0.1
			C7H16	0,2						
		N	C6H12	0,2						
			C7H14	0,2						
		A	C6H6	0,2						
mél 3	119.4	P	C7H16	0,3	117.7	1.4	119.5	0.12	118.9	0.4
		N	C7H14	0,2						
			C8H16	0,2						
		A	C6H6	0,2						
			C7H8	0,1						

2.5. Cas des fractions pétrolières

La composition par grande famille en paraffines, naphènes et aromatiques est suffisante, en première approximation pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières en connaissant ou en calculant le volume molaire de chaque fraction, par application de la relation suivante ; il faut cependant connaître la masse molaire de la fraction pétrolière et le volume molaire moyen des hydrocarbures hypothétiques représentant chaque famille :

$$V_{mm} = V_{mP} \cdot X_P + V_{mN} \cdot X_N + V_{mA} \cdot X_A \quad (2.68)$$

V_{mP} , V_{mN} , V_{mA} : volume molaire de la fraction pétrolière (paraffine , naphène, aromatique)

Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Corrélation de Riazi-Daubert (1980)

Riazi et Daubert ont proposé une corrélation basée sur deux grandeurs accessibles expérimentalement : la gravité spécifique et la température d'ébullition

$$V_m = 7.6211 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^{2.1262} \cdot Sg^{-1.8688} \quad (2.69)$$

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

T_{eb} : température moyenne d'ébullition en $^{\circ}\text{R}$, $37.8 < T_{eb}(^{\circ}\text{C}) < 450$

Sg : Specific gravity, 60/60 $^{\circ}\text{F}$.³⁶

Cette corrélation s'applique aussi aux corps purs .

Corrélation de Dermoune-Chitour (1990)

Dermoune et Chitour proposent des corrélations valables pour les fractions légères .

Le domaine de température varie de 40 à 200 $^{\circ}\text{C}$, et ceci pour les trois familles d'hydrocarbures . les relations sont les suivantes :

$$V_{mP} = 0.533 \cdot M + 0.288978 \cdot T_{eb} + 64.64088 \quad (2.70)$$

$$V_{mN} = 0.581847 \cdot M + 0.30976 \cdot T_{eb} + 38.6534 \quad (2.71)$$

$$V_{mA} = 0.5933 \cdot M + 0.3435 \cdot T_{eb} + 14.1665 \quad (2.72)$$

T_{eb} : température moyenne d'ébullition en $^{\circ}\text{C}$.

M : masse molaire (g/mol) .⁴²

Corrélation de Skander-Souahi-Chitour (1997)

Ces auteurs proposent des corrélations basées sur la méthode des contributions du groupement $-\text{CH}_2$.

Cette corrélation est valable de 70 à 400 $^{\circ}\text{C}$, la relation est la suivante :

$$V_m = a + b \cdot N_c \quad (2.73)$$

V_m : volume molaire .($10^{-3} \text{ m}^3 / \text{K mole}$)

N_c : nombre d'atomes de carbone équivalent .

a et b sont des constantes données par le tableau suivant .¹³

Tableau 2. 21: constantes a, b de l'équation Skander-Souahi-Chitour

Familles	a	b
paraffines	31.61095	16.34356
naphènes	11.105721	16.43677
aromatiques	-9.3967414	16.512202

Correlation de Bouamra-Chitour (1991)

Les corrélations de Bouamra-Chitour ont été proposées pour les fractions pétrolières lourdes et température d'ébullition de 200°C à 350°C , deux types de corrélations sont données et ceci pour quatre familles d'hydrocarbures .

Corrélation du type 1 : $V_m = f(T_{eb})$

$$V_{mP} = 17.59 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 6.24 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb}^2 + 15.28 \cdot 10^3 \cdot T_{eb} + 174.8 \quad (2.74)$$

$$V_{m0} = 21.34 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 1.21 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^2 + 30.49 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 128.6 \quad (2.75)$$

$$V_{mN} = 38.04 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 4.25 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^2 + 2 \cdot 10^5 \cdot T_{eb} - 245.9 \quad (2.76)$$

$$V_{mA} = -8.803 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 2.11 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb}^2 - 14.889 \cdot T_{eb} + 3513.57 \quad (2.77)$$

Corrélation du type 2 : $V_m = f(T_{eb}, d)$

$$V_{mP} = -604.8213 + 1.555488 \cdot T_{eb} + 7.854488 \cdot 10^{-3} \cdot d \quad (2.78)$$

$$V_{m0} = -11265.78 + 0.3478808 \cdot T_{eb} + 13788.18 \cdot d \quad (2.79)$$

$$V_{mN} = 11821.52 + 4.807985 \cdot T_{eb} - 18140.35 \cdot d \quad (2.80)$$

$$V_{mA} = 551.5279 + 1.636169 \cdot T_{eb} - 1475.027 \cdot d \quad (2.81)$$

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

T_{eb} : température normale d'ébullition en K .¹²

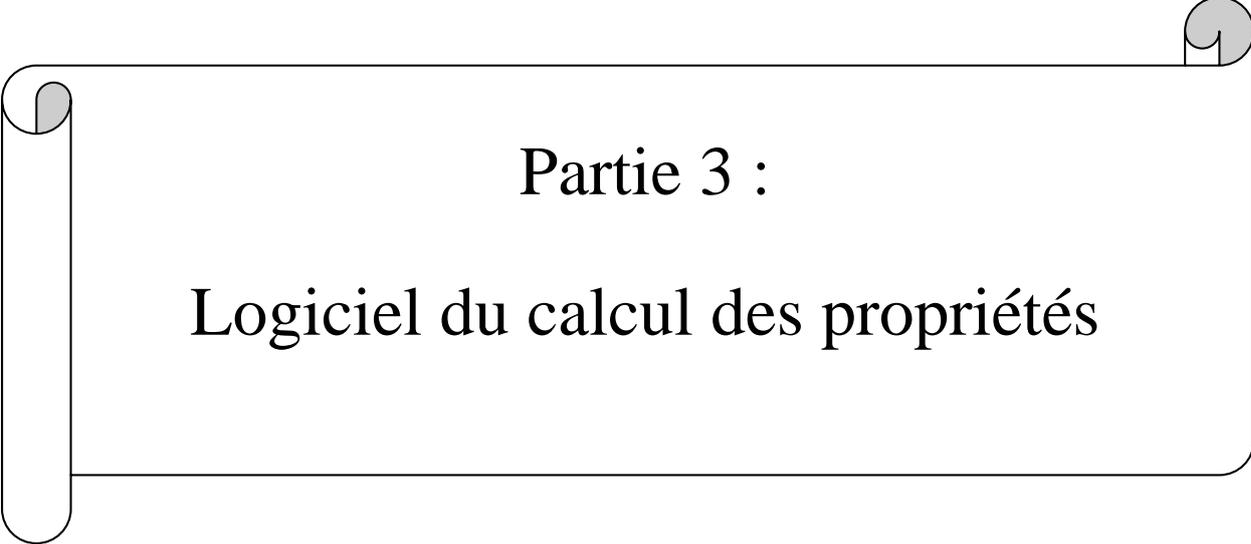
Partie 2 : Calcul des propriétés spécifiques et de transport

Exemple de calcul

Tableau 2. 22: calcul du volume molaire pour les fractions pétrolières

Coupe	Définition M(Pedersen)/d	Skander-Chitour	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)
Brut	256,38	266,57	3,97	257,53	0,45
Naphtas					
32-90 °C	133,50	125,05	6,76	136,2	2,02
90-130 °C	140,98	138,21	2,00	144,11	2,22
130-180 °C	165,47	169,06	2,17	168,74	1,98
Kérosène					
180-240 °C	199,54	199,85	0,16	201,97	1,22
Gas-oils					
240-340 °C	249,18	261,59	4,98	251,34	0,87
340-360 °C	306,66	314,78	2,65	298,08	2,88
360-370 °C	316,72	343,22	8,37	318,81	0,66
Gas-oils sous vide					
370-430 °C	323,66	347,02	7,22	325,97	0,71
430-550 °C	381,72	413,28	8,27	381,6	0,03

En comparant les valeurs du volume molaire à partir de ces corrélations avec la définition , nous avons obtenus des résultats satisfaisants , ce qui a permis l'insertion de ces corrélations sur le logiciel.



Partie 3 :

Logiciel du calcul des propriétés

1. Introduction

Dans la partie précédente ; nous avons étudié les méthodes corrélatives de la prédiction des propriétés spécifiques et de transport des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Nous avons appliqué ces corrélations pour choisir les plus fiables.

Les résultats de ce travail vont permettre d'établir un logiciel englobant toutes les corrélations choisies et qui permettra de calculer toutes les propriétés étudiées en introduisant uniquement deux données : la densité et la température d'ébullition.

Dans cette partie ; nous allons présenter le logiciel que nous avons établi et nous donnerons des exemples de calcul.

2. Présentation du logiciel de calcul

Le logiciel établi est une combinaison de sous programmes codés moyennant le langage Java avec l'éditeur Netbeans et il est exécutable sous environnement Windows. Il se présente comme une interface graphique qui permet à l'utilisateur d'introduire deux données uniquement : la densité à 20 °C et la température moyenne d'ébullition en °C.

Just après avoir introduit les données ; le logiciel calcul et affiche la composition par familles d'hydrocarbures. Les corrélations choisies pour faire ce calcul sont celles de Riazi-Daubert pour les fractions légères ($M < 200$) et celles d'El Hadi-Chitour pour les fractions lourdes ($M > 200$). Le calcul de la composition permettra l'utilisation de la règle d'additivité pour l'estimation des propriétés.

S'agissant des propriétés ; le logiciel comporte une liste de 24 propriétés et il permet de les calculer à la demande, c'est-à-dire ; l'utilisateur n'aura qu'à sélectionner la propriété désirée et l'afficher moyennant le bouton « calculer ». Le logiciel affichera différentes valeurs obtenus par différentes corrélations, le nom de la méthode, une valeur moyenne des différents résultats et les erreurs pour chaque méthode en utilisant la valeur moyenne comme référence.

Pour le calcul des propriétés le logiciel fait appel aux données d'entrées (la densité et la température moyenne d'ébullition) mais quand les corrélations sont en fonction d'autres paramètres, le logiciel utilise les corrélations pour calculer ces paramètres. Cet algorithme permet de minimiser le nombre d'opérations effectuées pour donner les résultats d'une façon plus rapide.

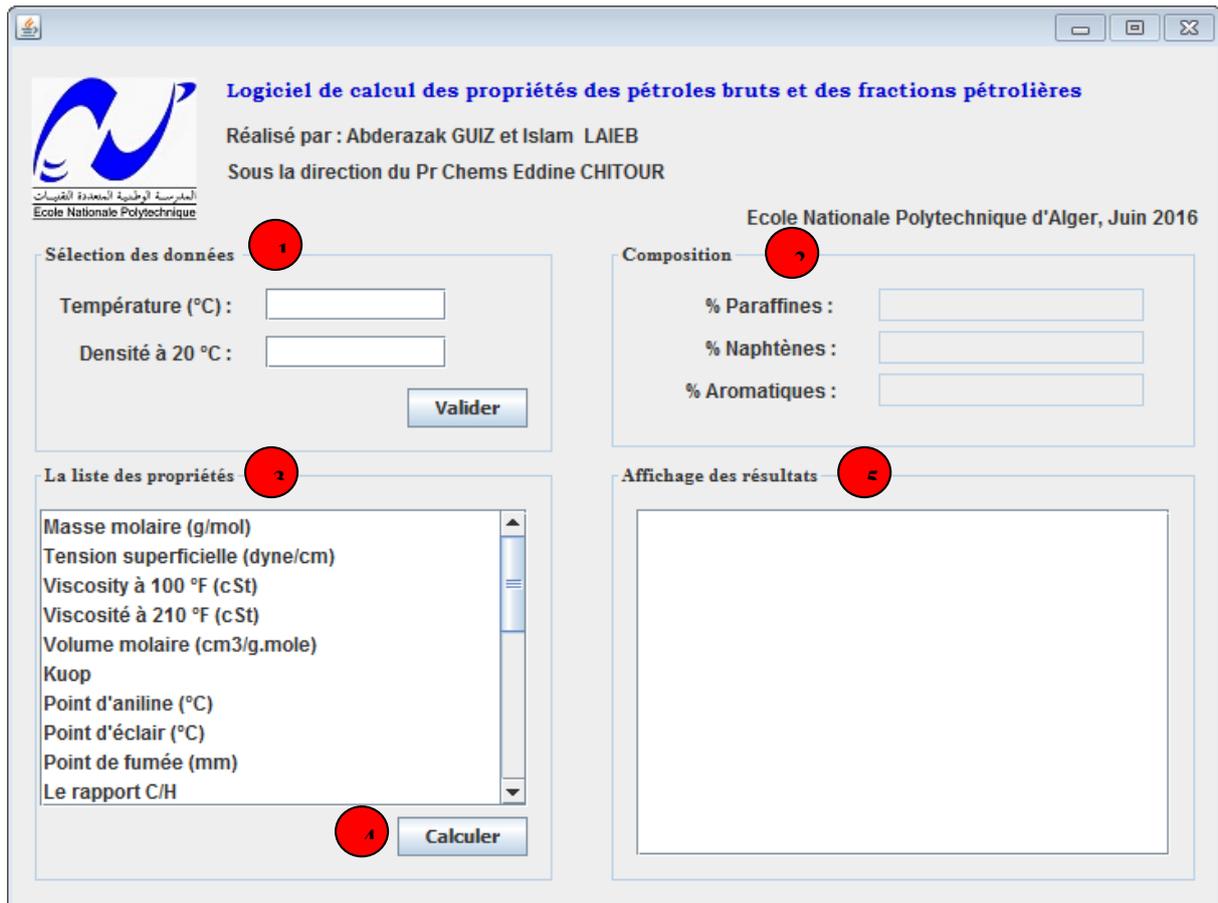


Figure 3. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés

- 1- Panel d'entrée des données : dans ces zones de saisies l'utilisateur peut introduire les données qui seront utilisées pour le calcul des propriétés. Si les valeurs de la température ou de la densité ne correspondent pas à une fraction pétrolière, le programme affichera un message d'erreur disant que les entrées ne sont pas valides et donnera à l'utilisateur la main d'entrer à nouveau les données.
- 2- Zone d'affichage de la composition : dès que l'utilisateur valide ses entrées ; le logiciel affiche la composition.
- 3- La liste des propriétés : la liste contient 24 propriétés dont 8 sont présentées dans la partie 2 de ce travail. Le reste des propriétés sont réparties dans les travaux suivant : «I.Laieb : Calcul des propriétés critiques et thermiques d'un pétrole brut, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 », A.Guiz I.Laieb : Analyse d'un pétrole brut et détermination des propriétés physiques, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 ».
- 4- Bouton « calculer » : permet de calculer et afficher la propriété choisie.

- 5- Zone d'affichage des résultats : les résultats de calcul sont affichés dans cette zone avec les noms des méthodes, les valeurs, une valeur moyenne et les déviations par rapport à la valeur moyenne.

3. Exemple de calcul

Nous prenons comme exemple de calcul un pétrole brut dont la $T_{mav}=262$ et la densité $=0.7956$ et nous allons comparer les valeurs données par le logiciel avec celles obtenues expérimentalement.

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

- Masse molaire (g/mol)
- Tension superficielle (dyne/cm)**
- Viscosity à 100 °F (cSt)
- Viscosité à 210 °F (cSt)
- Volume molaire (cm³/g.mole)
- Kuop
- Point d'aniline (°C)
- Point d'éclair (°C)
- Point de fumée (mm)
- Le rapport C/H

Affichage des résultats

- Skander-Chitour :	27,61	Dev : 1,73%
- Riazi-EL Sahhaf :	27,47	Dev : 2,22%
- Sanborn-Evans :	20,7	Dev : 26,3%
- Brock-Bird :	36,17	Dev : 28,75%
- Zidelkhier-Chitour :	28,52	Dev : 1,51%
- Valeur moyenne :	28,09	

Figure 3. 2: Tension superficielle du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Partie 3 : Logiciel du Calcul des propriétés

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Valider

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

Masse molaire (g/mol)

Tension superficielle (dyne/cm)

Viscosity à 100 °F (cSt)

Viscosité à 210 °F (cSt)

Volume molaire (cm³/g.mole)

Kuop

Point d'aniline (°C)

Point d'éclair (°C)

Point de fumée (mm)

Le rapport C/H

Calculer

Affichage des résultats

- Définition :	258,3	Dev : 1,29%
- Riazi-Daubert :	257,53	Dev : 0,99%
- Skander-Chitour :	266,57	Dev : 4,54%
- Dermoune-Chitour :	201,79	Dev : 20,87%
- Bouamra-Chitour :	290,81	Dev : 14,04%
- Valeur moyenne :	255	

Figure 3. 3 : Volume molaire du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Valider

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

Viscosité à 210 °F (cSt)

Volume molaire (cm³/g.mole)

Kuop

Point d'aniline (°C)

Point d'éclair (°C)

Point de fumée (mm)

Le rapport C/H

Nombre de carbone équivalent

Indice de réfraction à 20°C

Facteur de caractérisation de Huang I

Calculer

Affichage des résultats

- Skander-Chitour :	75,06	Dev : 5,87%
- Dermoune-Chitour :	66,36	Dev : 16,79%
- Robert :	88,13	Dev : 10,52%
- Walsh :	81,61	Dev : 2,34%
- Linden :	87,56	Dev : 9,8%
- Valeur moyenne :	79,74	

Figure 3. 4 : Point d'aniline du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Partie 3 : Logiciel du Calcul des propriétés

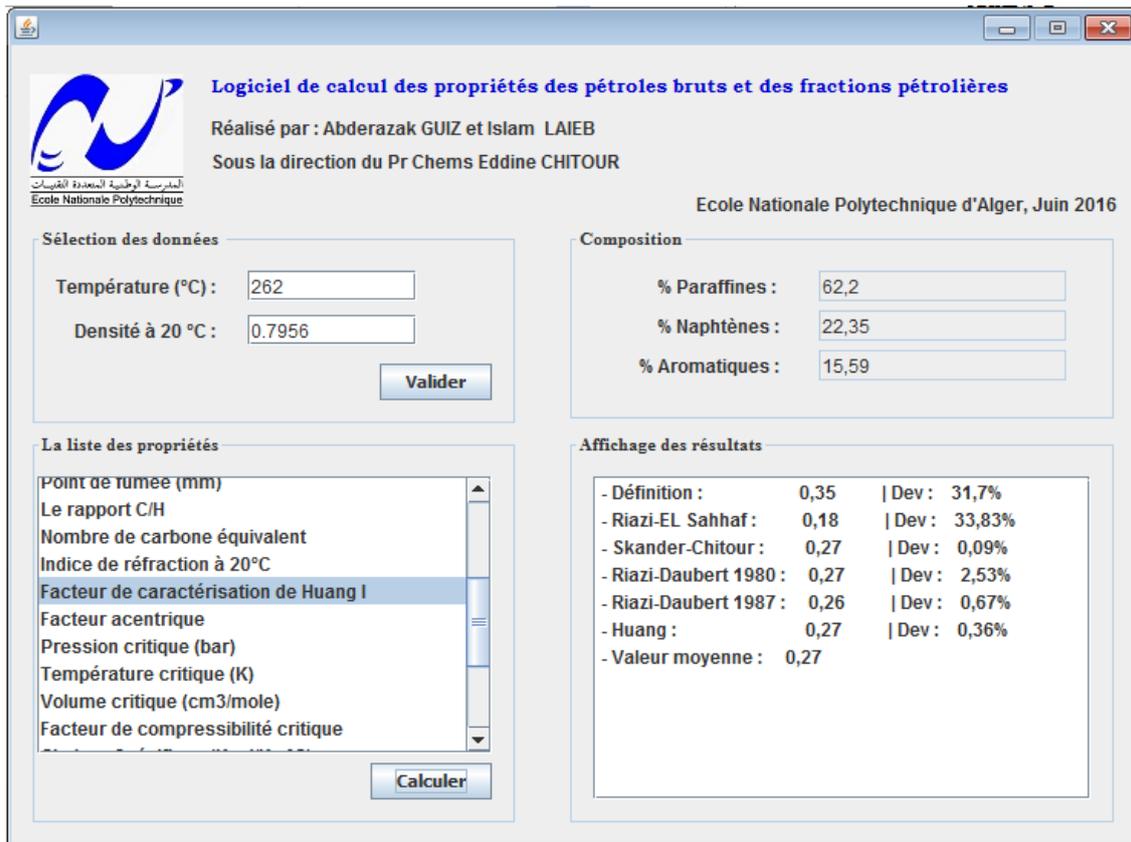
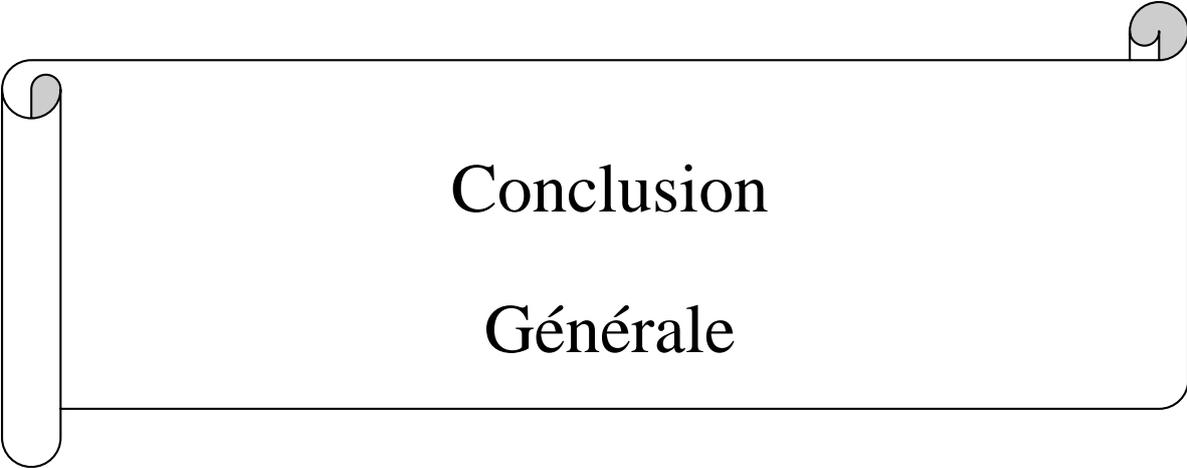


Figure 3. 5 : Facteur de caractérisation de Huang du pétrole brut étudié calculé par le logiciel



Conclusion
Générale

Conclusion générale

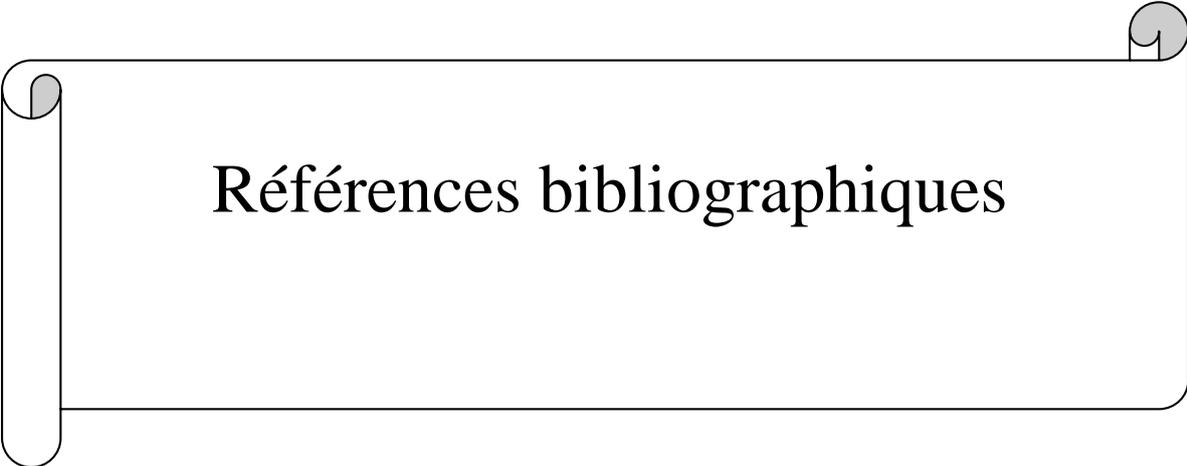
La prédiction des propriétés spécifiques et de transport des pétroles bruts et des fractions pétrolières étant un souci majeur dans l'industrie du raffinage, nous avons proposé dans notre étude un logiciel qui aide l'ingénieur à éviter les contraintes pouvant être rencontrées au cours des analyses telles que la non disponibilité du matériel adéquat ou le coût élevé de l'étude expérimentale.

La première partie de notre travail de calcul a consisté à mettre en revue, pour les propriétés spécifiques et de transport, les corrélations de la littérature les plus fiables, de les tester sur les fractions pétrolières du brut étudié et de sélectionner celles qui seront retenues pour l'utilisation sur le logiciel mis en place sur JAVA.

Il est important de signaler que ce logiciel peut être un complément à toutes les méthodes d'analyse aussi bien au niveau d'un laboratoire d'une raffinerie que dans un centre d'analyse classique en recherche. Les propriétés étudiées permettent par la mise en place de ce logiciel d'éviter les expériences sur des équipements chers quand ils sont disponibles et qui nécessitent des temps d'analyse importants.

Nous avons, chaque fois que cela a été possible, introduit les équations élaborées dans notre Laboratoire et publiées dans les revues. D'une manière globale, cette étude a abouti à des résultats qui nous paraissent satisfaisants car ils peuvent répondre à un besoin rapide en terme de résultats sans pour autant mobiliser des équipements lourds, et coûteux.

Ce travail est naturellement perfectible, notamment en y ajoutant les autres méthodes de détermination des propriétés physiques telles que les méthodes de contribution de groupe et les réseaux de neurones.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **Yves Barbier** : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris . (1980)
2. **Normand, X. and Treil, A.** : L'Industrie du raffinage du pétrole. Paris : Editions Technip. (1985)
3. « **Faites connaissance avec les hydrocarbures** ». : Documents de SONATRACH. (1988)
4. **Connaissance des Énergies.** : Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>. (2011)
5. **Wauquier.J.P** : « Le raffinage du pétrole : Pétrole brut, Produits pétroliers, schémas de fabrication. Tome I ». Editions Technip, .(1994)
6. **CHITOUR.C.E** : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », OPU,. (1999)
7. **Kraus. Richard S** :« LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » dans « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève. (2002)
8. **Skander.N**: Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations. Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger. (2004)
9. **Fekrache.S** :Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels, thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique l'Ecole Nationale Polytechnique .(2006)
10. **Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique,. (2016)
11. **AFNOR**: Méthodes d'essais des produits pétroliers .(1974)
12. **Bouamra.F** : Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes . Thèse de Magistère . Directeur : C.E. Chitour . Laboratoire de Valorisation . des Energies Fossiles .Dpt de génie chimique , Ecole national polytechnique (1991)
13. **Skander.N** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes

Références bibliographiques

- », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1997)
14. **Kitous.O** : Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques , Thèse de Magistère dirigé par C.E.Chitour , ENP (1990)
 15. **Robert : cité par Chitour. C.E** «Raffinage du pétrole »,Tome 1, édition OPU, (1983)
 16. **Riazi.M and Daubert.T.E** Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. *Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev*, 25, 1009 – 1015. , (1986)
 17. **Chung, T. H., Ajlan, M., Lee, L. L., and Starling, K. E.:** "Generalized Multiparameter Correlation for Non polar and Polar Fluid Transport Properties," *Industrial Engineering and Chemical Research*, Vol. 27,, pp. 671-679. , (1988)
 18. **WUITHIER.P** : « Le pétrole, raffinage et génie chimique » Tome 1. Ed Technip, (1972).
 19. **Huggins.P** : program produces wide range of distillate properties , *oil and Gas Journal* , Technology Nov , 30 (1987)
 20. **C.E. Chitour**, «Raffinage du pétrole »,Tome 1, édition OPU, (1983).
 21. **Baird, C. T.**, *Crude Oil Yields and Product Properties*, Ch. De la Haute-Belotte 6, Cud Thomas Baird IV, 1222 Vezenaz, Geneva, Switzerland, June, (1981).
 22. **Modern Petroleum Technology**, 3rd ed., The Institute of Petroleum, London, (1962)
 23. **Jenkins, G. I. and Walsh, R. E.**, "Quick Measure of Jet Fuel Properties," *Hydrocarbon Processing*, Vol. 47, No. 5, , pp. 161-164. (1968)
 24. **Albahri, T. and Riazi, M. R.**, and Alqattan, A., "Analysis of Quality of the Petroleum Fuels," *Journal of Energy and Fuels*, Vol. 17, No. 3, pp. 689-693 , (2003)
 25. **Riazi.M.R** : « Characterization and properties of petroleum fractions », ASTM Stock Number,(2005).
 26. **Wuithier.P**: *Distillation dans l'industrie du pétrole*. Ed. Technip. Paris (1956).
 27. **Butler.R.M et Coll** : Prediction of flash points of middle distillates , *Ind., Eng. Chem* , vol 48 , P. 808 , (1956)
 28. **Riazi.M.R Daubert.T.E** “Predicting flash and pour point”, *Hydrocarbon processing*, September, (1987)
 29. **PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE** “ La chimie du pétrole et du gaz ” traduction française ,ed MIR (1983)
 30. **Walsh, R. E and Mortimer, J. V.**, "New Way to Test Product Quality," *Hydrocarbon Processing*, Vol. 50, No. 9, (1971),

Références bibliographiques

31. **Maxwell.J.B** .,Data book on hydrocarbon. ,Edition Van Nostrand, N.Y. (1963)
32. **Aiba.M.Z** Etude corrélative des contributions de groupe . projet de fin d'étude .
Direction C.E.Chitour ,F.Souahi .Dpt génie chimique . Ecole National Polytechnique .,
(1998)
33. **Daubert, T. E. and Danner, R. E**, Eds., API Technical Data Book Petroleum Refining,
6th ed., American Petroleum Institute (API), Washington, DC, (1997).
34. **Riazi.M.R .T.A.A.L Sahhaf** Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, No. 11, (1995)
35. **Boundi**.cité par Huang ,Tsonopoulos . Cunningham et Wilson .IndEng .Chem.Process
Des Dev .21.(1982)
36. **Riazi, M.R,T.E.Daubert**, Hydrocarbon Processing ,March (1980)
37. **Riazi, M.R,T.E.Daubert**,IndEngChem , Res 26 N°4 (1987)
38. **Rebbas.O**, « Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des
hydrocarbures purs », Thèse de Magister, dirigée par : C.E.Chitour, Genie chimique,
Ecole Nationale Polytechnique (2006).
39. Recherche sur internet :
http://plrostand.free.fr/download/TPtension_superficielle_goutte_tombante.pdf
40. **M. R. Riazi**, « Characterization and properties of petroleum fractions –First Edition »
Kuwait University, ASTM Stock Number, 401p (2005).
41. **Sudgen.S**. J.Chemical.Society.New York , 32, (1924)
42. **Dermoune.O**, « Contribution à l'étude des propriétés des fractions pétrolières du
pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques », Thèse de Magister, Dirigée
par Pr C.E.Chitour, Génie Chimique,
Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990).
43. **Zidelkhier.B**, « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps pures
et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes »,
Thèse de Magister, dirigée par : Pr C.E.Chitour, Génie Chimique, Ecole Nationale
Polytechnique, Alger (1993).
44. **Sanborn et Evans**, technical report, N°52-53R (Shell DevelopmenyCompagny),
(1992)
45. **Tyn.M.T and Calus.W.I** , «Estimation of partial volume and fugacity coefficient of
composents in mixtures from the Soave and Peng Robinson equations of state»,
Ind.Eng.Process.Des.Dev 1951-1959., (1975).

Références bibliographiques

46. **Rackett cité par C.E. Chitour**, « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, (1999).