

M0006/97B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

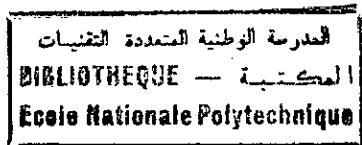
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par : **Nachida SKANDER**  
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique  
de l'Ecole Nationale Polytechnique



THEME

BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES  
DES MELANGES D'HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES  
PAR DES METHODES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES**

Date de Soutenance: 11 Juin 1997

M<sup>R</sup> M.H. GUERMOUCHE  
M<sup>R</sup> C.E. CHITOUR  
M<sup>R</sup> A. AIT KACI  
M<sup>R</sup> R.N. ALLOUANI  
M<sup>me</sup> F. SOUABI  
M<sup>me</sup> O. KITOUS

Professeur U.S.T.H.B  
Professeur E.N.P  
Professeur U.S.T.H.B  
Directeur CRD/ Sonatrach  
Maître assistante ENP  
Maître assistante ENP

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invitée  
Invitée

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

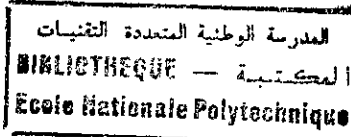
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par : Nachida SKANDER  
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique  
de l'Ecole Nationale Polytechnique



THEME

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES  
DES MELANGES D'HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES  
PAR DES METHODES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES

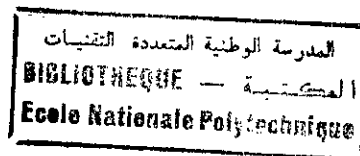
Date de Soutenance: 11 Juin 1997

M<sup>R</sup> M.H. GUERMOUCHE  
M<sup>R</sup> C.E. CHITOUR  
M<sup>R</sup> A. AIT KACI  
M<sup>R</sup> R.N. ALLOUANI  
M<sup>me</sup> F. SOUABI  
M<sup>me</sup> O. KITOUS

Professeur U.S.T.H.B  
Professeur E.N.P  
Professeur U.S.T.H.B  
Directeur CRD/ Sonatrach  
Maître assistante ENP  
Maître assistante ENP

Président  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Invitée  
Invitée

## Remerciements



La présente étude, réalisée au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, et en collaboration avec le Centre de Recherche et Développement de Sonatrach de Boumerdès, a été grandement facilitée par tous ceux et celles qui m'ont, en permanence, dirigé, guidé, conseillé et soutenu et à qui va toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Ma gratitude et mes plus sincères remerciements vont tout d'abord, à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR dont la bienveillante direction et les précieuses orientations m'ont constamment accompagnée et soutenue durant le développement de cette étude.

Mes remerciements vont, aussi, à Monsieur le Professeur M.H. GUERMOUCHE, professeur à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury, et m'avoir, ainsi, témoigné, une seconde fois, sa confiance après m'avoir fait l'honneur de participer en qualité de membre du jury de soutenance de mon mémoire de Fin d'Etudes d'ingénieur à l'ENP/Alger, en juillet 1993.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur R.N. ALLOUANI, Directeur Général du Centre de Recherche et Développement, pour toutes les facilités qu'il a continué à m'accorder, après son prédécesseur Monsieur A. BELHAOUES, et pour avoir aimablement accepté de participer au jury de soutenance.

Je remercie Monsieur le Professeur A. AIT-KACI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans le jury.

J'exprime une reconnaissance toute particulière à Mme F. SOUABI, maître assistante à l'ENP, pour son aide éclairée, son soutien, sa gentillesse de tous les instants et ses chaleureux encouragements.

Je remercie Mme O. KITOUS, maître assistante à l'ENP, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Que soient, tout particulièrement, remerciés:

- mes collègues du CRD, pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de me prodiguer,
- mon condisciple, Monsieur S. SATOR et mes amis les frères A.LARABI et C.LARABI pour leurs aides efficaces.

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

**CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES  
DES MELANGES D'HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS  
PETROLIERES PAR DES METHODES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPEs**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

ملخص:

عملنا هذا يتمثل في التعرف على الخصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروكربونية عن طريق مساهمة المجموعات. في الجزء الاول، افترضنا معادلات رياضية تربط بين حوالي عشرين خاصية فيزيائية وعدد ذرات الكربون للمركبات التي تحتوي على 6 الى 30 ذرة كربون و المنتمية الي العائلات التالية: الالكانات، الالكانات المتفرعة، الاوليفينات، الحلقييات و العطريات.

في الجزء الثاني، تمكنا من تمثيل منحنيات خطية تبرز مساهمة المجموعة  $-CH_2-$ .

عن طريق نظرية التجميع، استعملنا المعادلات المقترحة بغية تقدير الخصائص الفيزيائية للخلات الهيدروكربونية و الأجزاء البترولية.

الجزء الاخير لهذه الدراسة تمثل في انجاز مجموعة برامج الية لحساب الخصائص الفيزيائية عن طريق المعادلات المقترحة و معادلات اخرى.

### Résumé:

Ce travail consiste en une contribution à la connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges par une méthode de contributions de groupes, basée sur le nombre d'atomes de carbone. Dans la première partie, nous avons établi des corrélations permettant de prédire une vingtaine de propriétés des hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbone et appartenant aux familles chimiques suivantes: n-paraffines, i-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Dans la deuxième partie, nous avons tenté de mettre en évidence la contribution du groupement  $-CH_2-$  en traçant des nomogrammes liant les contributions cumulées de quelques propriétés. Moyennant l'hypothèse de l'additivité des propriétés, nous avons appliqué les corrélations proposées pour estimer les propriétés des mélanges et des fractions pétrolières.

La dernière partie de l'étude a consisté, quant à elle, en l'élaboration d'un logiciel de calcul des propriétés des corps purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières, à partir des corrélations établies ainsi que d'autres méthodes de la littérature.

De telles corrélations permettent d'éviter des expériences longues et coûteuses, voire impossible à réaliser.

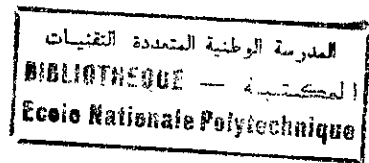
### Abstract:

This work consists in a contribution to the knowledge of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and their mixtures by a group contribution method, based on the carbon atom number. In a first part, we have established correlations to predict twenty properties of hydrocarbons of 6 to 30 carbon atoms belonging to the following chemical families: n-paraffins, i-paraffins, 1-alkenes, n-alkylcyclohexanes and n-alkylbenzenes. In the second part, we have drawn nomograms connecting between the cumulative contributions of  $-CH_2-$  groups of some properties. The correlations performed were applied to mixtures and oil fractions on the basis of the additivity rule.

In the last part of this work, we have elaborate a software to calculate the properties for pur hydrocarbons, their mixtures and petroleum fractions based on the proposed correlations and other methods in the litterature.

Such correlations avoid us experimental manipulations which are not always accessible and sometimes very expensive.

- AAD: écart absolu moyen  
 API : densité défini par l'American Petroleum Institute  
 CH : rapport massique carbone/ hydrogène  
 C<sub>p</sub> : chaleur spécifique à pression constante  
 C<sub>v</sub> : chaleur spécifique à volume constant  
 d<sub>20</sub> : densité à 20°C  
 Dev : déviation ou écart  
 ECN : nombre d'atomes de carbone équivalent  
 f : fugacité  
 FP: fraction pétrolière  
 G : enthalpie libre  
 H : enthalpie  
 H<sub>c</sub> : chaleur de combustion  
 H<sub>v</sub> : chaleur latente de vaporisation  
 H<sub>f</sub> : enthalpie de formation  
 I : indice de corrélation  
 M : masse molaire  
 m : paramètre des équations d'état cubiques  
 Max : écart maximal  
 N : nombre d'atomes de carbone  
 n<sub>20</sub> : indice de réfraction à 20°C  
 K : constante de Boltzman  
 K<sub>top</sub> : facteur de caractérisation de Nelson, Watson et Murphy  
 P : pression  
 [P] : Parachor  
 PA : point d'aniline  
 PCI : pouvoir calorifique inférieur  
 PCS : pouvoir calorifique supérieur  
 R : constante universelle des gaz parfaits  
 R<sub>D</sub> : réfraction molaire  
 R<sup>2</sup> : coefficient de corrélation ;  $R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum (y_i - y_i')^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$   
 où y<sub>i</sub>' est la valeur estimée de la grandeur expérimentale y, et  $\bar{y}$  la moyenne des y<sub>i</sub>.  
 S : entropie  
 SpGr : specific-gravity à 60°F/60°F  
 T : température  
 U : énergie interne  
 V : volume  
 W<sub>H</sub> : teneur massique en hydrogène  
 w : coefficient d'expansion  
 X : pourcentage molaire  
 x : fraction massique ou molaire  
 Z : facteur de compressibilité



### Lettres grecques

- $\theta$  : propriété donnée telle que  $T_b$   
 $\Delta\theta$  : incrément cumulé des groupements  $-\text{CH}_2-$   
 $\delta\theta$  : incrément d'un groupement donné  
 $\omega$  : facteur acentrique  
 $\sigma$  : tension superficielle  
 $\eta$  : viscosité dynamique  
 $\nu$  : viscosité cinématique  
 $\varphi$  : coefficient de fugacité

### Indices

- A : aromatique  
b : ébullition  
c : critique  
cg : congélation  
FP : fraction pétrolière  
GP : gaz parfait  
i : désigne un constituant i dans un mélange  
L : liquide  
M : molaire  
mav : mean average  
mel : mélange  
N : naphène  
P : paraffine  
r : réduit  
V : vapeur

### Exposants

- b : ébullition  
s : saturation  
 $^\circ$  : relatif à l'état standard

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1: THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE.....	3
I. NOTIONS DE FLUIDE PARFAIT ET DE FLUIDE REEL.....	3
II. LES EQUATIONS D'ETAT.....	4
III. LOI DES ETATS CORRESPONDANTS.....	6
IV. PRINCIPE DE LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES.....	8
CHAPITRE 2: CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES.....	10
<i>INTRODUCTION</i> .....	10
<i>PROPRIETES THERMIQUES</i> .....	15
A. TEMPERATURE D'EBULLITION.....	15
B. TEMPERATURE DE CONGELATION.....	23
C. CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION.....	28
D. CHALEUR DE COMBUSTION.....	33
<i>PROPRIETES DE TRANSPORT</i> .....	39
A. DENSITE.....	39
B. VOLUME MOLAIRE.....	44
C. TENSION SUPERFICIELLE.....	48
D. VISCOSITE.....	53
<i>PROPRIETES CRITIQUES</i> .....	60
A. FONDEMENT THERMODYNAMIQUE.....	60
B. MESURE EXPERIMENTALE DES PARAMETRES CRITIQUES.....	61
C. TEMPERATURE CRITIQUE.....	62
D. PRESSION CRITIQUE.....	68
E. VOLUME CRITIQUE.....	73
F. FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE.....	78
<i>PROPRIETES OPTIQUES</i> .....	83
A. INDICE DE REFRACTION.....	83
B. INDICE DE CORRELATION.....	88
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES.....	92
A. CHALEUR SPECIFIQUE.....	92
B. ENTHALPIE.....	99
C. ENTROPIE.....	105
D. ENTHALPIE DE FORMATION.....	111

<i>PROPRIETES SPECIFIQUES</i> .....	117
A. FACTEUR DE CARACTERISATION KUOP.....	117
B. POINT D'ANILINE.....	122
C. FACTEUR ACENTRIQUE.....	126
<i>NOMBRE DE CARBONE EQUIVALENT DES FRACTIONS PETROLIERES</i> .....	131
<i>INTERPRETATION DES RESULTATS</i> .....	139
CHAPITRE 3: NOMOGRAMMES DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES.....	142
CHAPITRE 4: LOGICIEL DE CALCUL DES PROPRIETES.....	163
CONCLUSION GENERALE.....	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION GENERALE

La mise en oeuvre des fluides rencontrés dans l'industrie chimique, en particulier celle du pétrole, le dimensionnement des équipements des unités de fabrication, la simulation des procédés et leur optimisation reposent essentiellement sur la connaissance des caractéristiques physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges. L'expérience fournit la majorité de ces caractéristiques, mais dans la plupart des cas, la manipulation présente un certain nombre de limitations (complexité, coût élevé et temps de manipulation important) faisant que des démarches visant à utiliser des méthodes pour estimer rapidement et avec des précisions plus ou moins acceptables ces paramètres sont souvent effectuées.

De nos jours, l'ingénieur en Génie des procédés a souvent recours à ces méthodes pour accéder aux propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges complexes faisant l'objet d'une opération unitaire, en particulier dans le domaine pétrolier où ces méthodes prédictives gardent tout leur intérêt, lorsque l'on désire obtenir une valeur approximative ou se rendre compte de la sensibilité d'une propriété sous certaines conditions opératoires bien définies.

Depuis le milieu des années cinquante, de nombreuses études ont été menées dans le but de proposer des méthodes pour la prédiction des paramètres physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges. Parmi les méthodes existantes, celles qui ont connu le plus grand essor sont les méthodes basées sur le principe des états correspondants et celles utilisant la relation propriété - structure dites de contributions de groupes.

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à ce deuxième type de méthodes, en proposant des méthodes de calcul des principales propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges sur la base des contributions des groupements  $-CH_2-$ .

Dans la première partie, nous avons présenté brièvement les notions les plus importantes de la thermodynamiques physiques, nécessaires pour la compréhension des transformations auxquelles sont soumises les substances tels que les changements de phases ou d'état ou encore de nature chimique.

Nous avons également donné un aperçu sur les principales équations d'état qui existent et qui permettent d'étudier le comportement des fluides dans un large intervalle de température et de pression.

Enfin, nous avons présenté les fondements théoriques des méthodes des états correspondants et de contributions de groupes sur lesquels sont basées la plupart des méthodes prédictives proposées dans la littérature.

Dans la deuxième partie, nous avons proposé des corrélations liant les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures au nombre d'atomes de carbone et ce, pour les hydrocarbures allant du  $C_6$  au  $C_{30}$  et appartenant aux familles chimiques suivantes: n-paraffines, iso-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes (naphènes) et n-alkylbenzènes (aromatiques).

Nous avons ainsi étudié une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques (thermiques, critiques, de transport, optiques, spécifiques, ect...) et, dans le cas de certaines propriétés, nous avons également tenu compte de l'effet de la température sur ces caractéristiques.

Les différentes corrélations proposées ont été utilisées pour estimer les propriétés moyennes des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières en utilisant l'hypothèse d'additivité.

La troisième partie a consisté, quant à elle, à tracer des nomogrammes mettant en évidence les contributions cumulées des groupements  $-CH_2-$  aux propriétés physiques des hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques. Les graphiques établis permettent d'accéder rapidement, et par simple lecture, aux propriétés physiques et thermodynamiques les plus importantes.

Enfin, dans la quatrième partie, nous avons élaboré un logiciel de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures, des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières sur la base des corrélations établies dans le chapitre 2.

Ce logiciel permet de prévoir les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs connaissant simplement le nombre d'atomes de carbone et, dans le cas des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières, seules les données de la distillation TBP, soient la température d'ébullition moyenne et la specific-gravity, sont exigées.

Notons enfin que ce logiciel permet également de déterminer les propriétés par d'autres méthodes empiriques données dans la littérature.

**CHAPITRE 1**  
**THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE**

## I. NOTIONS DE FLUIDE PARFAIT ET DE FLUIDE REEL

L'étude thermodynamique des fluides consiste principalement à établir des relations entre les effets thermiques et les actions mécaniques se produisant lors d'une transformation par l'intermédiaire des équations thermodynamiques. Cependant, la nature intrinsèque des fluides apporte un élément de complication à l'élaboration de ces équations. Pour éviter ce facteur, les thermodynamiciens ont introduit la notion de gaz parfait, état de référence qui constitue une première étape dans l'évaluation des fonctions thermodynamiques des fluides réels.

Le gaz parfait définit un état fictif idéal dans lequel les molécules d'un fluide se déplacent dans l'espace qui leur est alloué, sans forces de cohésion intermoléculaires. L'énergie des molécules est alors purement cinétique.

Le gaz parfait représente l'état limite d'un fluide quelconque lorsque la pression tend vers zéro, et constitue une approximation valable aux faibles pressions, de l'ordre de une atmosphère. Il obéit à la loi de Boyle-Charles et Gay-Lussac qui met en évidence la relation de proportionnalité qui existe entre les paramètres pression (P), volume (V) et température (T):

$$P V = n R T \quad (1.1)$$

n étant le nombre de moles et R la constante universelle des gaz parfaits.

Lorsque la pression du gaz parfait est fixée à une pression de une atmosphère, le corps est dit à l'état standard et une propriété quelconque L de ce gaz est notée  $L^\circ$ . Parmi les fonctions thermodynamiques à l'état standard les plus utilisées, nous citons la chaleur spécifique standard  $C_p^\circ$ , l'enthalpie standard  $H^\circ$ , l'entropie standard  $S^\circ$  et la chaleur standard de formation  $\Delta H_f^\circ$ . Ces propriétés qui sont tabulées pour un certain nombre de composés feront l'objet de corrélations dans le chapitre 2.

Les propriétés des fluides réels sont généralement déduites en introduisant dans les équations des gaz parfaits des termes additionnels traduisant en termes macroscopiques l'effet des forces de cohésion intermoléculaires.

Une façon de mettre en évidence les écarts entre le comportement des fluides réels et celui du gaz parfait consiste à porter, en fonction de la pression, le rapport du volume du fluide V réel à celui du gaz parfait  $V_{G.P}$ . Ce rapport noté Z est appelé facteur de compressibilité:

$$Z = V / V_{G.P} = P V / (R T) \quad (1.2)$$

Dans le cas du gaz parfait, ce rapport est une constante et égal à 1.

En terme d'équations, le comportement thermodynamique des fluides réels est souvent exprimé sous la forme d'équations d'état ou par le biais du raisonnement de la loi des états correspondants. Celles - ci permettent d'évaluer les propriétés thermodynamiques, plus précisément, les fonctions thermodynamiques résiduelles, notées  $L-L^\circ$ , et qui expriment la différence entre la propriété L du fluide à la pression P et à la température T et celle du fluide pris à l'état de gaz parfait  $L^\circ$  à la pression  $P_0$  et à la même température T.

Un autre coefficient a été introduit pour caractériser les écarts aux lois des gaz parfaits, il s'agit du coefficient de fugacité  $\phi$ , rapport de la fugacité  $f$  et la pression  $P$ . Il caractérise l'effet des forces cohésives sur la fonction enthalpie libre:

$$G(T,P) - G^\circ(T,P) = RT \ln (f/P) = RT \ln \phi \quad (1.3)$$

Ce coefficient tend vers 1 lorsque la pression tend vers 0. Il est principalement utilisé pour l'étude des équilibres physiques et chimiques des mélanges.

## II. LES EQUATIONS D'ETAT

L'intérêt d'une équation d'état est de permettre de prévoir avec une assez bonne précision le comportement volumétrique des fluides, l'évolution des fonctions thermodynamiques avec la température et la pression ainsi que les équilibres de phases.

Une équation d'état est une relation entre les variables de pression, volume, température et composition, de forme générale :

$$f(P, V, T, x_i, \dots) = 0 \quad (1.4)$$

La plus simple des équations d'état est représentée par l'équation des gaz parfaits (Eq 1.1).

Cette équation représente une approximation d'autant meilleure que la pression est faible.

Dans le cas des fluides réels, de nombreuses équations d'état ont été proposées visant à améliorer la représentation de ces fluides pour lesquels les forces d'interaction entre molécules ne sont plus négligeables. Parmi les équations d'état qui existent, les équations d'état cubiques sont très largement utilisées dans les modèles de simulation, en production et dans le traitement des hydrocarbures de gisements.

Les équations d'état cubiques se présentent sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux et trois. Parmi ce type d'équations, les plus connues sont celles de Van Der Waals V.D.W (1873), Redlich-Kwong R.K (1949), Soave-Redlich-Kwong S.R.K (1972) et Peng-Robinson P.R (1976). Les deux dernières équations ont connu cependant le plus grand succès. Ce type d'équations a pour forme générale l'expression suivante:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \quad (1.5)$$

$u$  et  $w$  sont des constantes qui dépendent de l'équation d'état. Les paramètres  $a$  et  $b$  s'expriment en fonction des coordonnées critiques.

$$a = a_c \cdot \alpha ; a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.6)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r)^{0.5}]^2 \quad (1.7)$$

$$\text{et } b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.8)$$

$\Omega_a$  et  $\Omega_b$  dépendent de l'équation d'état et  $m$  est une fonction du facteur acentrique.

Dans le tableau 1.1, nous donnons les valeurs de constantes  $u$ ,  $w$ ,  $\Omega_a$  et  $\Omega_b$ , ainsi que les expressions de  $m$  pour les quatre équations d'état cubiques précédentes.

**Tableau 1.1: Paramètres des équations d'état cubiques.**

Equations d'état	$u$	$w$	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$m$
Van Der Waals (1873)	0	0	27/64	1/8	0
Redlich-Kwong (1949)	1	0	0.42748	0.08664	0
Soave-Redlich-Kwong(1972)	1	0	0.42748	0.08664	$0.48+1.574 \omega- 0.176\omega^2$
Peng-Robinson (1976)	2	-1	0.45724	0.07780	$0.37464+1.54226\omega-0.26992\omega^2$

Des équations plus complexes que les équations précédentes, faisant intervenir un nombre plus important de paramètres, ont été proposées pour des situations particulières. Ces équations dites équations d'état non cubiques présentent l'inconvénient d'être en général d'ordre supérieur à trois et de conduire, de ce fait, à des calculs plus fastidieux. Parmi elles, nous pouvons citer les équations d'état du Viriel, Benedict, Webb et Rubin BWR (1951) ou encore de Beattie-Bridgeman (1928) ...ect.

Les équations d'état présentées précédemment peuvent être étendues aux mélanges en utilisant des règles de mélanges permettant de relier les paramètres des équations d'état appliquées aux mélanges à ceux des corps purs. Dans le cas des équations d'état cubiques, les règles de mélanges usuelles sont les suivantes lorsque la composition est définie en fractions molaires  $x_i$  :

$$b = \sum b_i \cdot x_i \tag{1.9}$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \tag{1.10}$$

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

Une autre façon d'étendre les équations d'état aux mélanges, consiste à considérer les paramètres pseudo-critiques. Cette procédure est généralement appliquée dans le cas des mélanges complexes dont la composition n'est pas connue, tels que les fractions pétrolières.

A partir des équations d'état, il est possible de calculer les fonctions thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie ou l'énergie libre pour des conditions de température et de pression fixées, en se référant aux conditions du gaz parfait. En effet, connaissant l'équation d'état, il est possible d'intégrer les expressions donnant l'enthalpie et l'entropie molaires, soient:

$$H = H^o + \int_0^P [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})]dP \tag{1.11}$$

$$S = S^o + \int_0^P [\frac{R}{P} - (\frac{\partial V}{\partial T})]dP - R \ln \frac{P}{P^o} \tag{1.12}$$

$H^\circ$  représente l'enthalpie d'une mole de gaz parfait qui n'est fonction que de la température et  $S^\circ$  l'entropie d'une mole de gaz parfait à la température  $T$  et à la pression de référence  $P^\circ$  (habituellement  $P^\circ=10^5$  Pa).

L'application des équations d'état aux hydrocarbures lourds est une opération délicate, due principalement aux propriétés critiques et au facteur acentrique de ces hydrocarbures qui sont difficilement accessibles expérimentalement. Pour résoudre ce problème, certains auteurs se sont proposés de modifier les équations d'état en appliquant les méthodes de contributions de groupes pour la détermination de leurs paramètres et éviter ainsi l'utilisation des paramètres critiques. Parmi ces auteurs, nous citons Bondi (1964) qui a proposé une méthode de contributions de groupes pour la détermination du paramètre  $b$  de l'équation d'état de Van Der Waals. Carrier et coll. (1988) ont proposé quant à eux une modification de l'équation de Peng-Robinson dans laquelle le paramètre  $b$  et le facteur acentrique sont exprimés en terme de contributions. Coniglio et coll.(1993) ont amélioré la méthode de Carrier en appliquant des contributions de type Bondi aux deux paramètres  $a$  et  $b$ . Enfin, plus récemment, Soave et coll. (1995) ont proposé une méthode de contributions de groupes pour la détermination du covolume de l'équation d'état de Redlich-Kwong.

#### **CONTRIBUTION DE NOTRE ETUDE:**

Sur la base de ce principe, nous avons, dans le cadre de notre étude proposé une nouvelle formulation des paramètres  $a$  et  $b$  des équations d'état cubiques en utilisant les contributions du groupements  $-CH_2-$ . Les équations d'état ainsi établies font intervenir des paramètres dépendant uniquement du nombre d'atome de carbone. L'application de ces équations d'état au calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs donne des résultats se rapprochant de ceux fournis par les équations d'état classiques. De plus, les équations ainsi combinées aux méthodes de contributions de groupes peuvent être étendues aux fractions pétrolières en se basant sur les hypothèses de pseudocomposés et d'additivité des propriétés. Nous donnons en annexe (Annexe 1) les principaux résultats. Cette étude a fait l'objet d'une communication par poster au Congrès Maghrébin de Génie des Procédés en Avril 1995 [S.Sator, N.Skander, F.Souahi et C.E.Chitour (1995)] et d'une communication orale au 1<sup>er</sup> Congrès Algérien de Génie des Procédés en décembre 1996 [S.Sator, N.Skander, F.Souahi et C.E.Chitour (1996)].

### **III. LOI DES ETATS 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 dépendants 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:

$$f(T_r, P_r, V_r) = 0 \quad (1.13)$$

Les termes  $T_r$ ,  $P_r$  et  $V_r$  représentent respectivement les température, pression et volume réduits.

Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs. La première application de la loi des états correspondants consiste dans la corrélation des données P-V-T, en exprimant le facteur de compressibilité  $Z$  comme fonction des paramètres réduits  $P_r$  et  $T_r$ . Cette corrélation a été traduite sous forme de diagrammes généralisés.



Cependant, il a été démontré que cette loi à deux paramètres ne s'applique que pour les molécules non polaires; c'est le cas par exemple des molécules sphériques telles que le méthane, l'azote, l'argon, ...etc. C'est ainsi, qu'il a été proposé d'introduire un troisième paramètre pour représenter l'ensemble des fluides, en plus de la pression et de la température réduites.

Parmi les corrélations à 3 paramètres, les plus connues sont celles utilisant, soit le facteur de compressibilité critique, soit le facteur acentrique comme troisième paramètre.

### III.1 Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = P_c V_c / (R T_c) \quad (1.14)$$

Le choix de ce facteur comme troisième paramètre pour développer des corrélations des états correspondants, repose sur l'examen des divergences entre le comportement des fluides réels et la loi des états correspondants à deux paramètres. En effet, cette dernière prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit  $Z_c = Z(1,1) = 0.27$ . Or, il n'en est rien, puisque celui-ci varie de 0.232 pour l'eau à 0.3 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.27. L'application de cette loi à 3 paramètres aux données P-V-T des fluides réels implique l'existence d'une fonction unique  $Z = f(T_r, P_r, Z_c)$  pour représenter chaque classe de composés ayant même facteur de compressibilité critique. Lydersen Greenkorn et Hougen (1955) ont développé des tables donnant les valeurs de Z en fonction de  $P_r$  et  $T_r$  pour différentes valeurs de  $Z_c$ .

### III.2 Corrélations fondées sur le facteur acentrique

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

$$\omega = - \log Pr^S - 1 \quad \text{à } T_r = 0.7 \quad (1.15)$$

$Pr^S$  est la pression de saturation réduite et  $T_r$  la température réduite.

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

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (1.16)$$

$Z^{(0)}$  est un terme relatif au fluide simple obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres et  $Z^{(1)}$  un terme correctif tenant compte des déviations par rapport à cette dernière loi, dues à la forme et à la dimension des molécules. Nous donnons en annexe les valeurs de  $Z^{(0)}$  et  $Z^{(1)}$  en fonction de  $P_r$  et  $T_r$  (Annexe 2).

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

$$L = L^{(0)} + \omega L^{(1)} \quad (1.17)$$

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

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

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

$$L = L^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(1)}} (L^{(r)} - L^{(0)}) \quad (1.18)$$

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

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(1)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (1.19)$$

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

En appliquant cette méthode à l'équation de Benedict-Webb-Rubin (BWR), Lee et Kesler (1975) ont développé une équation d'état modifiée dans laquelle les paramètres numériques qui interviennent dans l'équation d'état sont exprimés en fonction des coordonnées réduites.

#### IV. PRINCIPE DE LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES

A côté de la loi des états correspondants qui a contribué à l'établissement de corrélations pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, un second concept dit de contributions de groupes est lui aussi à la base de plusieurs méthodes prédictives.

Ce principe postule que chaque liaison, ou atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Les méthodes qui en découlent portent le nom de méthodes de contributions de groupes. Par leur principe même, ces méthodes ont pour objectif de rapporter les propriétés des corps à leur structure moléculaire. Leurs formes sont assez variées, et dépendent des types de groupements et d'environnements choisis pour évaluer les contributions qui sont généralement additives.

La précision de ces méthodes dépend fortement des données expérimentales des propriétés des corps purs utilisées pour déterminer les valeurs des contributions de groupes.

Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie. Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques  $\epsilon_i$  des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques. La relation donnant cette énergie interne est la suivante:

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i \quad (1.20)$$

où  $n_i$  représente le nombre de molécules occupant le niveau  $\epsilon_i$ .

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

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i / kT} \quad (1.21)$$

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

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (1.22)$$

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

$$Q(\text{totale}) = Q(\text{translation}) \cdot Q(\text{rotation}) \cdot Q(\text{vibration}) \quad (1.23)$$

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

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

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

L'extension de ce concept aux mélanges a été suggérée pour la première fois par Langmuir (1925) et, depuis, plusieurs méthodes ont été proposées pour l'estimation des propriétés des mélanges notamment les chaleurs de mélange et les coefficients d'activité. La précision de ces méthodes dépend essentiellement du choix des divers groupements d'un mélange. Parmi ces méthodes, la méthode UNIFAC proposée par Abrams et Prausnitz (1975) et la méthode ASOG proposée par Derr et Deal (1969) pour le calcul des coefficients d'activités, sont les plus connues. Ces dernières négligent les effets intramoléculaires tels que les effets de cycle et de proximité et, de ce fait, présentent des limites quant à leur utilisation. De nombreux travaux ont alors été menés afin de comparer les comportements de divers groupements dans différents types de systèmes conduisant ainsi à des méthodes plus élaborées, telles que celles de Nitta et coll. (1977), Fredenslund et coll. (1979), Chien et coll. (1984), Sandler et coll. (1989) et plus récemment Dahmani et Ait Kaci (1997).

**CHAPITRE 2**  
**CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES**  
**ET THERMODYNAMIQUES**

## **INTRODUCTION**

Le pétrole brut (du latin *petra oleum* : huile de pierre) est connu depuis l'antiquité. Le bitume est mentionné dans la Bible (Genèse VI. 13-14) pour enduire l'arche de Noé. Les peuples de Mésopotamie l'utilisaient comme mortier dans la construction ou pour calfater les navires. Les écrits de Pline en font la panacée pour soigner toux, maux de dents, hémorragies ou rhumatismes. Bien que le pétrole ait été distillé dès le XVIII<sup>e</sup> siècle, le premier forage est entrepris seulement dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, lorsque le colonel Drake fait jaillir du pétrole à Titusville en Pennsylvanie; c'est le début de la ruée vers l'or noir.

Aujourd'hui, le pétrole est partout, non seulement sous ses formes les plus courantes et les plus connues, comme carburants ou combustibles, mais encore dans des domaines aussi variés que l'agriculture (engrais, pesticides), la médecine (médicaments), l'hygiène (détergents) et surtout dans l'élaboration de matières plastiques, de fibres et de caoutchoucs synthétiques.

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques, très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur d'un même gisement. Toutes ces différences entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées au pétrole et aux produits qui en dérivent.

Les pétroles bruts forment un continuum d'espèces chimiques depuis les gaz jusqu'aux produits les plus lourds. La complexité de ces mélanges fait que l'analyse de tous les constituants est quasiment impossible, et la difficulté de l'analyse des différentes fractions croît avec le nombre d'atomes de carbone.

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles bruts. Il s'agit principalement des hydrocarbures de type paraffines, naphthènes et aromatiques. Les hydrocarbures paraffiniques peuvent être structurés en chaînes droites (n-paraffines) ou ramifiées (iso-paraffines). Les naphthènes les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Les hydrocarbures aromatiques sont constitués, quant à eux, d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées. Dans les cycles de ces deux types d'hydrocarbures, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (alkyle) droite ou ramifiée.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés de type oléfines ne se rencontrent pas dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe; mais, peuvent être présents dans les fractions provenant des procédés de conversion tel que le craquage. Les premiers termes de cette famille constituent des matières de base très importantes pour la pétrochimie. Enfin, à côté des hydrocarbures, d'autres composés sont également présents dans les pétroles bruts, tels que les composés organiques hétéroatomiques (composés soufrés, azotés et oxygénés) et les composés organométalliques.

La connaissance de la composition des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues étant une opération difficile, voire impossible, nous devons souvent nous contenter de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures. Celle-ci étant obtenue, soit expérimentalement par une technique d'analyse, soit à partir de méthodes empiriques.

La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières vise principalement à déterminer leur composition et leurs propriétés physiques, indispensables pour la mise en oeuvre de ces produits en vue de leur valorisation.

Le but de ce chapitre est de proposer des méthodes permettant le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures appartenant aux familles chimiques les plus importantes, des mélanges à nombre fini de constituants et enfin, ceux des mélanges complexes que forment les fractions pétrolières.

Nous avons classé les différentes propriétés étudiées en six catégories:

### **1. Propriétés thermiques**

Toute transformation physique ou chimique d'une substance est suivie d'un changement d'état caractérisé par un certain nombre de propriétés dont la connaissance est indispensable pour la mise en oeuvre de cette substance. Ces propriétés que nous désignons par propriétés thermiques sont nombreuses; mais, dans le cadre de notre étude, nous avons limité celles-ci aux grandeurs suivantes:

- Température d'ébullition
- Température de congélation
- Chaleur latente de vaporisation
- Chaleur de combustion ou pouvoir calorifique

### **2. Propriétés de transport**

Leur connaissance est nécessaire dans les calculs de simulation de procédés et de dimensionnement des équipements faisant intervenir des écoulements ou le stockage des fluides, ou encore dans le calcul des réacteurs chimiques.

Les propriétés de transport faisant l'objet de cette étude sont:

- Densité à 20°C
- Volume molaire à 20°C
- Tension superficielle à 25°C
- Viscosité dynamique à différentes températures

### **3. Propriétés de critiques**

La connaissance des paramètres critiques est nécessaire dans la plupart des opérations de production et de traitement des coupes d'hydrocarbures où la coexistence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide est fréquente. Ils permettent de prévoir le comportement des fluides dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases. Par ailleurs, la connaissance des propriétés critiques permet, par le biais de la loi des états correspondants, de prédire les propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs. Cette classe de propriétés comprend les paramètres suivants:

- Température critique
- Pression critique
- Volume critique
- Facteur de compressibilité critique

### **4. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques sont directement liées à la nature chimique des hydrocarbures. Dans le cadre de cette étude, deux propriétés optiques parmi les plus importantes sont étudiées:

- Indice de réfraction à 20°C
- Indice de corrélation I

## 5. Propriétés thermodynamiques

Les variations de température, pression, phase ou encore de nature chimique d'une substance sont souvent accompagnées d'effets thermiques, quantifiés le plus souvent au moyen de fonctions thermodynamiques dont les plus importantes sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et l'entropie. En particulier, la chaleur spécifique est fréquemment utilisée dans les corrélations d'autres propriétés physiques telles que la viscosité et la conductivité thermique.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés particulièrement aux propriétés thermodynamiques prises à l'état standard, c'est à dire à l'état de gaz parfait sous une pression de une atmosphère et dans un intervalle de températures compris entre 298 et 1500K:

- Chaleur spécifique
- Enthalpie de formation
- Enthalpie
- Entropie

Signalons qu'il existe une étroite analogie entre l'enthalpie de formation et le pouvoir calorifique. En effet, lors de la combustion, on détruit des liaisons C-C et C-H pour créer des liaisons C-O et H-O. De ce fait, le pouvoir calorifique n'est autre que la différence entre les enthalpies de formation des produits de combustion et des réactifs.

## 6. Propriétés spécifiques

Les propriétés spécifiques des hydrocarbures et des produits pétroliers sont très utiles pour la caractérisation de ces derniers ainsi que pour l'établissement de corrélations d'autres propriétés physiques ou encore, pour la composition.

Trois propriétés spécifiques parmi les plus importantes sont étudiées. Il s'agit:

- Du facteur de caractérisation Kuop
- Du point d'aniline
- Du facteur acentrique

Dans un premier temps, nous avons décrit brièvement quelques méthodes de calcul parmi les plus utilisées et souvent intégrées dans la plupart des logiciels de simulation de type PROSIM, HYSIL ou ASPEN.

Dans un second temps, nous avons présenté les corrélations établies dans le cadre de notre étude pour l'estimation des propriétés des corps purs et leur application au calcul des propriétés des mélanges et des fractions pétrolières.

L'accomplissement de cette étude a nécessité le recueil de données expérimentales concernant les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures allant du C<sub>6</sub> au C<sub>30</sub> et appartenant à cinq familles d'hydrocarbures: n-paraffines, i-paraffines (2-méthyl alcanes), 1-oléfines, naphènes (n-alkylcyclohexanes) et aromatiques (n-alkylbenzènes).

Ces données sont disponibles, pour la plupart, dans des banques de données dont les plus importantes sont les suivantes:

- "The properties of gases and liquids", ouvrage original datant de 1958 et publié chez Mac-Graw-Hill en 1977 par Reid, Prausnitz et Sherwood. Une version plus récente a été publiée en 1987 sous la signature de Reid, Prausnitz et Poling chez le même éditeur.

- API Technical Data Book of petroleum refining: tables publiées par l'Américain Petroleum Institute en 1977 et 1983 et plus récemment en 1994.

- DIPPR (Design Institute of Chemical Engineers). banque de données développée par l'American Institute of Chemical Engineers. et qui est une compilation des propriétés thermophysiques des constituants les plus communément rencontrés dans l'industrie chimique. Cette banque de données a été publiée en 1983, 1994 et 1995.

Dans le cadre de notre travail, nous avons disposé des tables établies par Reid et al. (1987) ainsi que de celles proposées par l'API (1977) et le DIPPR (1983). Pour certaines propriétés, nous avons utilisé des données plus récentes.

Les valeurs des propriétés de certains hydrocarbures dont les valeurs ne figurent pas dans les tables et banques de données ont été, quant à elles, déterminées à partir de méthodes de calcul parmi les plus récentes ou les plus recommandées dans la littérature.

Dans l'annexe 3, nous donnons les références ainsi que les valeurs des différentes propriétés étudiées.

Une fois les données disponibles, nous avons eu recours à l'établissement des corrélations en liant chaque propriété en fonction du nombre d'atomes de carbone et ce, pour chacune des familles d'hydrocarbures. Nous avons alors proposé des équation de type  $\theta = f(N)$  où  $\theta$  est la propriété et  $N$  le nombre d'atomes de carbone.

Par ailleurs, certaines des propriétés ont été traitées en fonction de la température; c'est le cas, notamment, des propriétés thermodynamiques et de la viscosité.

Le choix des *n*-paraffines, *i*-paraffines, 1-oléfines, *n*-alkylcyclohexanes et *n*-alkylbenzènes comme familles chimiques de références pour l'établissement des corrélations a été conditionné par différents facteurs, que nous énumérons comme suit:

- Disponibilité des données dans les tables;

- Les hydrocarbures appartenant aux cinq familles d'hydrocarbures choisies sont rencontrés pour certains en abondance dans le pétrole brut et les produits pétroliers issus de sa transformation;

- Du fait de la complexité de la composition des pétroles bruts et de leurs fractions, il s'avérait nécessaire de regrouper les constituants de ces mélanges complexes autour de constituants clés dont les propriétés sont représentatives. Ainsi, nous avons choisi les *n*-paraffines pour représenter tous les hydrocarbures saturés aliphatiques et leurs isomères, les *n*-alkylcyclohexanes pour représenter les cycliques saturés et enfin les *n*-alkylbenzènes pour représenter les hydrocarbures aromatiques;

- L'étude de la contribution du groupement  $-\text{CH}_2-$  dans les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures a conditionné en grande partie le choix des familles chimiques. En effet, en partant de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone, le nombre de groupements  $-\text{CH}_2-$  varie lorsque nous greffons sur l'hydrocarbure le plus léger des chaînes de type *n*-alkyles; d'où le choix des hydrocarbures *n*-paraffines, *i*-paraffines, 1-oléfines, *n*-alkylcyclohexanes et *n*-alkylbenzènes.

Concernant l'application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures de compositions connues, nous avons eu à poser certaines hypothèses simplificatrices:



- Toutes les propriétés étudiées sont additives. Cette hypothèse est d'autant justifiée que les mélanges étudiés sont composés de constituants à points d'ébullition rapprochés et/ou appartenant à la même famille.

- La propriété d'excès due aux interactions entre les hydrocarbures du mélange est négligeable. Cette simplification n'est pas justifiée en toute rigueur, surtout si les hydrocarbures dans un mélange appartiennent à des familles chimiques différentes.

A partir de ces simplifications, nous avons approché les propriétés moyennes d'une trentaine de mélanges d'hydrocarbures simulant des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes et dont les caractéristiques sont données en annexe (Annexe 4)

Enfin, pour ce qui est de l'application des corrélations établies aux mélanges complexes que sont les fractions pétrolières, les mêmes hypothèses que celles posées dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants ont été reconduites.

La procédure de calcul consiste à assimiler chaque fraction à un mélange de trois pseudocomposés de types n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène, chacun caractérisé par un nombre d'atomes de carbone équivalent, déduit de la masse molaire moyenne de la fraction.

Les propriétés de chaque pseudocomposé sont calculées à partir des corrélations proposées pour les trois familles d'hydrocarbures de référence. Par la suite, par le biais de l'hypothèse d'additivité, nous déduisons les propriétés moyennes de la fraction pétrolière comme suit:

$$\theta_{FP} = (\theta_P \cdot X_P + \theta_N \cdot X_N + \theta_A \cdot X_A) / 100 \quad (2.1)$$

où

$\theta_{FP}$ : propriété de la fraction;

$\theta_P$  : propriété de la n-paraffine de même masse molaire que la fraction;

$\theta_N$  : propriété du naphène de même masse molaire que la fraction;

$\theta_A$  : propriété de l'aromatique de même masse molaire que la fraction;

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  : pourcentages molaires en hydrocarbures paraffines, naphéniques et aromatiques contenus dans la fraction.

La composition PNA (paraffines, naphènes et aromatiques) peut être obtenue expérimentalement par chromatographie, ou encore, estimée par des méthodes de calculs telles que celle de Riazi-Daubert (1986), ou de EL-Hadi et Chitour (1993).

En utilisant cette procédure, nous avons calculé les propriétés moyennes de 50 fractions pétrolières étroites issues de distillations TBP de différents pétroles bruts dans le monde. Les caractéristiques de ces fractions sont données dans l'annexe 4.

Les résultats du calcul des propriétés à partir des corrélations établies sont comparés aux valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles, ainsi qu'à celles obtenues en utilisant des méthodes citées dans la littérature.

## PROPRIETES THERMIQUES

### A. TEMPERATURE D'EBULLITION

#### I. PARTIE THEORIQUE

##### I.1. Définition

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

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

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

##### I.2. Mesure expérimentale

Au laboratoire, la température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres. Des couples thermoélectriques sont utilisés pour la mesure des températures d'ébullition supérieures à 500°C.

Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation. Pour les fractions étroites, elles peuvent être assimilées à la température du point 50% de distillation.

##### I.3. Estimation des températures d'ébullition des corps purs

Plusieurs méthodes numériques sont proposées pour l'estimation des températures d'ébullition des corps purs. Parmi elles, nous citons les corrélations de Sugden, Kreglewski et Zwolinski (1961), Joback et Reid (1984), Zidekheir et Chitour (1993), Constantinou et coll. (1994) et de Riazi et EL-Sahhaf (1995).

Auteurs	Equations	
Sugden	$T_b = (637 \cdot R_D^{1.47} + B) / [P]$ (2.2)	B : constante fonction de la famille chimique [P] : parachor
Kreglewski et Zwolinski(1961)	$\text{Log}(1071.28 - T_b) = 3.02962 - 0.0505115N^{2.3}$ (2.3)	
Joback et Reid (1984)	$T_b = 198.0 + \sum \delta T_b$ (2.4)	$\delta T_b$ : incrément de groupe
Zidelkheir et Chitour (1993)	$T_b = T_b(6) - P(1 - K^{(N-6)})$ (2.5)	P et K: constantes dépendant de la famille : T <sub>b</sub> (6): température d'ébullition de l'hydrocarbure à 6 atomes carbone.
Constantinou et coll. (1994)	$\exp(T_b / 204.359) = \sum \delta T_b$ (2.6)	
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$T_b = a - \exp(b - cM^d)$ (2.7)	a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

#### **I.4. Estimation des températures d'ébullition des mélanges de corps purs**

L'application de la règle d'additivité à la température d'ébullition ne rend compte de la température d'ébullition moyenne vraie du mélange que si les constituants dans le mélange ont des points d'ébullition voisins. Dans ce cas, la température moyenne est calculée de la manière suivante:

$$T_{b_{mél}} = \sum x_i \cdot T_{b_i} \quad (2.8)$$

où T<sub>b<sub>i</sub></sub> et x<sub>i</sub> représentent respectivement la température d'ébullition et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

#### **I.5. Estimation des températures d'ébullition des fractions pétrolières**

La température d'ébullition est l'un des paramètres le plus utilisé dans les corrélations des propriétés physiques des fractions pétrolières. Pour cela, il est assez hasardeux de l'estimer, surtout que cette propriété peut généralement être obtenue par expérience (distillation). Toutefois, il est possible de l'estimer si d'autres grandeurs physiques sont disponibles ou si la composition par familles chimiques est disponible. Dans ce cas, nous admettons que la fraction est constituée de trois hydrocarbures purs appartenant aux trois familles de référence, et déterminons les températures d'ébullition de ces composés à partir des corrélations des corps purs. Nous évaluons par la suite la température moyenne de la fraction en appliquant l'additivité. Parmi les méthodes qui existent nous citons:

Auteurs	Equations	
Additivité	$T_{mav} = T_{mav_P} \cdot X_P + T_{mav_N} \cdot X_N + T_{mav_A} \cdot X_A$ (2.9)	
A partir du facteur de caractérisation	$T_{mav}(^{\circ}R) = (K_{uop} \cdot SpGr)^3$ (2.10)	
Riazi et Daubert (1987)	$T_{mav}(^{\circ}R) = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (2.11)	( $\theta_1, \theta_2$ ) couples de paramètres tels que (M, I): (M, CH) et (M, SpGr) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

En corrélant la température d'ébullition des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone, nous avons établi une équation de la forme :

$$T_b(K) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.12)$$

a, b, c et d sont des constantes dont les valeurs sont données pour chaque famille chimique dans le tableau 2.1. Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont également portées dans ce tableau.

Tableau 2.1: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.12).

Familles	a	b	c	d	$R^2$
n-Paraffines	74.137768	1177.9756	23.881609	-0.88466631	0.999997
i-Paraffines	73.446951	1122.8015	21.799564	-0.92913055	0.999998
1-Oléfines	69.188414	1156.4623	22.588069	-0.90445524	0.999994
Naphtènes	175.71826	846.82536	17.852488	-1.2337714	0.9998
Aromatiques	159.71347	890.85559	18.325426	-1.1411329	0.99996

Dans la figure 2.1, nous avons tracé les variations des températures d'ébullition en fonction du nombre d'atomes de carbone pour chacune des cinq familles étudiées. Les différents graphiques représentant les températures d'ébullition dans un intervalle étroit de nombre d'atomes de carbone, montrent qu'à nombre d'atomes de carbone constant, cette propriété croît des isoparaffines aux aromatiques en passant par les 1-oléfines, les n-paraffines et les n-alkylcyclohexanes. Au delà du nombre d'atomes de carbone 17, les naphtènes ont des températures d'ébullition supérieures à celles des aromatiques.

Les courbes représentées en trait continu montrent que la corrélation proposée permet un bon lissage des points expérimentaux qui se traduit également par des coefficients de corrélations très proches de l'unité et des écarts par rapport aux données faibles (Tableau 2.2).

Dans le même tableau, la corrélation proposée est comparée à d'autres méthodes de contributions de groupes en évaluant les écarts maximum et moyens enregistrés par chacune des méthodes par rapport aux données de référence. La corrélation proposée est celle qui fournit les écarts les plus faibles par rapport aux données des tables, suivie de la méthode de Riazi et El-Sahhaf. La méthode de Joback et Reid présente quant à elle des écarts assez importants, notamment pour les hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20. En deçà de ce nombre d'atomes de carbone, l'écart maximal enregistré par cette dernière méthode par rapport à la référence est de l'ordre de 6% pour toutes les familles chimiques. Ceci s'expliquerait probablement par le fait que cette corrélation ne s'applique pas aux hydrocarbures lourds.

Tableau 2.2: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	0.14	0.03
	Joback et Reid (1984)	22.6	7.9
	Zidelkheir et Chitour (1993)	1.0	0.5
	Constantinou et coll.(1994)	6.2	3.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	0.1	0.03
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.1	0.02
	Joback et Reid (1984)	23.4	7.9
	Constantinou et coll.(1994)	6.0	2.9
1-Oléfines	Corrélation proposée	0.1	0.04
	Joback et Reid (1984)	22.4	7.7
	Zidelkheir et Chitour (1993)	0.9	0.5
	Constantinou et coll.(1994)	6.1	3.1
Naphtènes	Corrélation proposée	1.2	0.1
	Joback et Reid (1984)	23.9	8.0
	Constantinou et coll.(1994)	7.3	4.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	5.1	1.4
Aromatiques	Corrélation proposée	0.6	0.1
	Joback et Reid (1984)	25.5	8.7
	Zidelkheir et Chitour (1993)	1.1	0.3
	Constantinou et coll.(1994)	6.6	3.7
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	1.0	0.2

## II.2. Application de la corrélation proposée aux mélanges d'hydrocarbures

En nous basant sur la règle d'additivité de l'équation (2.8), nous avons appliqué la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures de compositions connues, simulant des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. L'utilisation de cette dernière hypothèse est parfaitement justifiée pour la plupart des mélanges étudiés dont les intervalles de températures sont étroits.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux prévus par la théorie en appliquant l'additivité aux données des tables. A titre comparatif, la méthode proposée par Riazi et EL-Sahhaf est également utilisée pour le calcul de cette propriété.

Nous remarquons que les deux corrélations utilisées pour le calcul des températures moyennes d'ébullition fournissent des écarts par rapport aux valeurs théoriques faibles, ne dépassant pas 2% (Figure 2.2). La corrélation proposée est cependant celle qui se rapproche le plus de la théorie comparativement à la méthode de Riazi et El-Sahhaf.

### II.3. Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières

En admettant l'additivité de la température d'ébullition, nous avons estimé les températures d'ébullition moyennes d'une cinquantaine de fractions pétrolières à partir des corrélations établies, ainsi que par la méthode de Riazi et El-Sahhaf. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales, soient les températures des points 50% de distillation.

L'examen de ces résultats et, plus particulièrement, les écarts enregistrés par chacune des deux méthodes de calcul par rapport à l'expérience (Figure 2.3), montrent que la corrélation proposée et celle de Riazi et El-Sahhaf donnent des résultats très proches avec des écarts par rapport à l'expérience de plus en plus faibles au fur et mesure que les fractions s'alourdissent. Ceci peut paraître surprenant, étant donnée que les fractions lourdes sont, en général, moins bien définies que les fractions légères, notamment en ce qui concerne la composition.

Une explication probable serait que les écarts dûs aux différentes hypothèses adoptées pour appliquer les deux corrélations aux fractions pétrolières et ceux provenant de l'imprécision de la composition ont tendance à s'annuler pour les fractions lourdes de manière à réduire l'écart global enregistré par rapport à l'expérience.

Nous donnons ci-après un exemple d'application numérique pour le calcul de la température d'ébullition d'une fraction pétrolière à partir de la corrélation proposée:

Soit la fraction pétrolière FP20 de masse molaire moyenne  $M = 133.5$ .

La masse molaire peut être soit une donnée expérimentale, soit calculée par l'une des corrélations proposées dans la littérature telles que celles de Riazi-Daubert (1980) ou encore celle recommandée par l'API (1983).

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la moyenne des masses molaires obtenues par ces deux dernières méthodes.

Cette valeur de masse molaire nous permet de déterminer les nombres d'atomes de carbone équivalents des trois pseudocomposés de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène de même masse molaire que la fraction, et ce, à partir des relations donnant les masses molaires de ces types d'hydrocarbures, soient:

\* Pour le pseudocomposé paraffinique:

$$M_P = 12.011 N_P + (2 N_P + 2) \times 1.008$$

\* Pour le pseudocomposé naphtéinique:

$$M_N = 12.011 N_N + 2 \times N_N \times 1.008$$

\* Pour le pseudocomposé aromatique:

$$M_A = 12.011 N_A + (2 N_A - 6) \times 1.008$$

Dans le cas de la fraction FP20, nous trouvons:

$$N_P = 9.37$$

$$N_N = 9.52$$

$$N_A = 9.95$$

En injectant ces valeurs de nombres d'atomes de carbone équivalents dans la corrélation proposée et en utilisant les constantes appropriées à chacune des trois familles, nous obtenons les valeurs des températures d'ébullition de chaque pseudocomposé, soient:

$$T_{bP} = 432.5K$$

$$T_{bN} = 442.6$$

$$T_{bA} = 455.9$$

Enfin, en admettant l'additivité de la température d'ébullition, et en nous basant sur la composition par familles chimiques, nous déduisons la température d'ébullition de la fraction étudiée à partir de la corrélation proposée comme suit:

$$T_b = [(432.5 \times 53.07) + (442.6 \times 28.82) + (455.9 \times 18.11)]/100$$

Soit  $T_b = 439.6$  K. La valeur expérimentale du point 50% de distillation étant de 426.2K, l'écart absolu enregistré par notre corrélation est de 3.2%.

La procédure de calcul ainsi adoptée montre bien que la précision du résultat obtenu dépend des différentes hypothèses admises ainsi que de la précision de la masse molaire et de la composition.

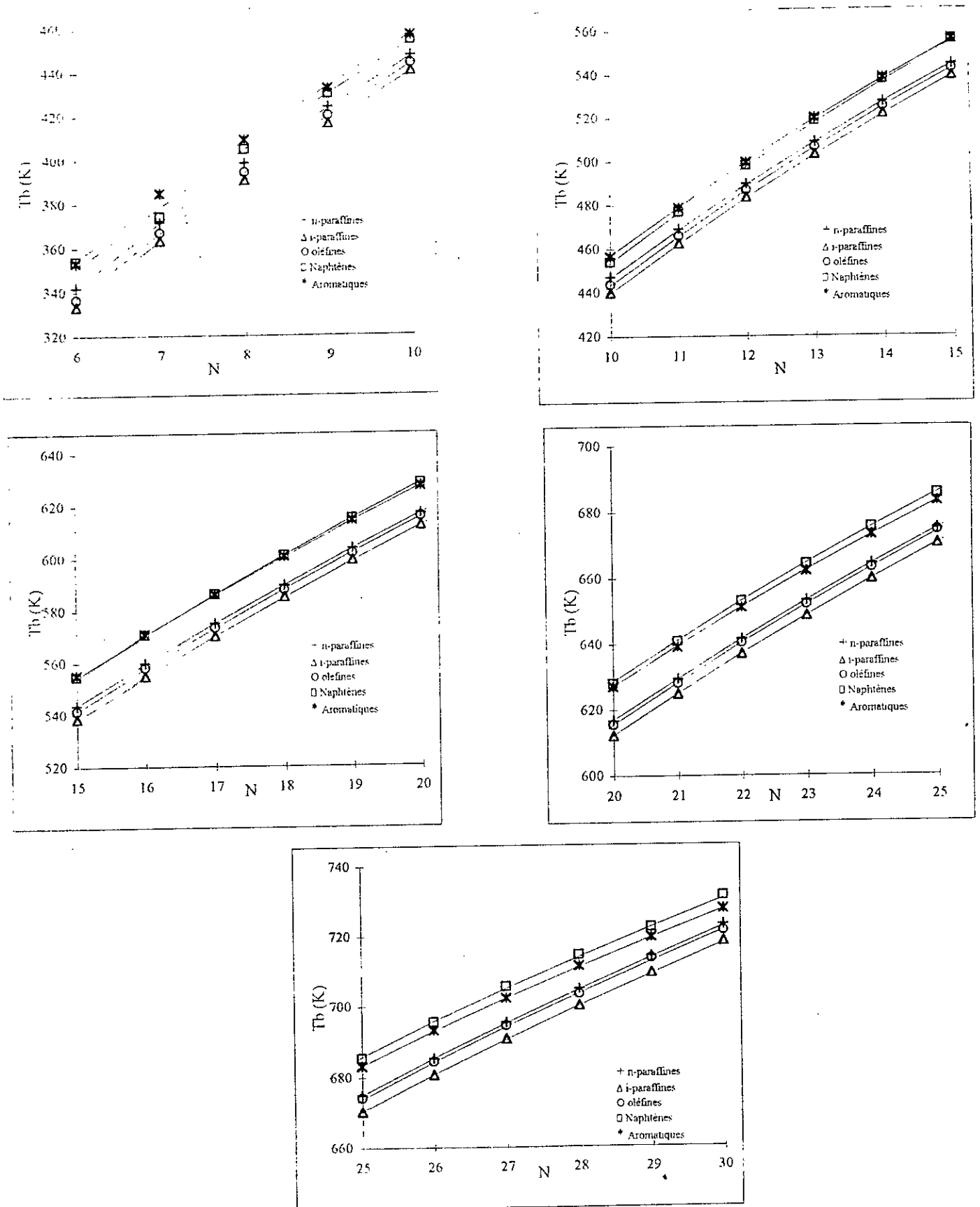


Figure 2.1: Températures d'ébullition des hydrocarbures en fonction des nombres d'atomes de carbone



6 TEMPERATURE DE BOUILLONNEMENT

6.1 PARTIE LIQUIDE

6.1.1 Données

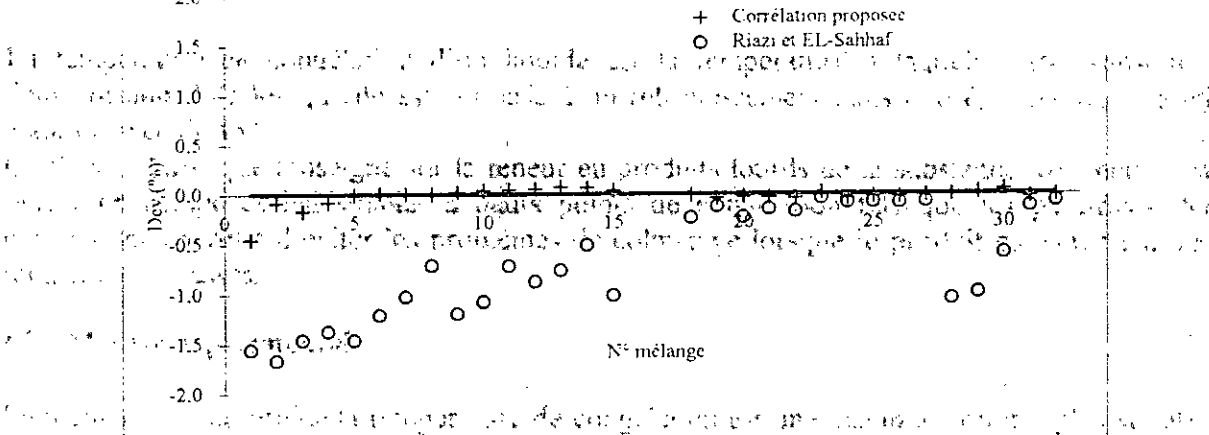


Figure 2.2 : Ecarts enregistrés pour les températures d'ébullition des mélanges

6.1.2 Données des températures de congélation des fractions pétrolières

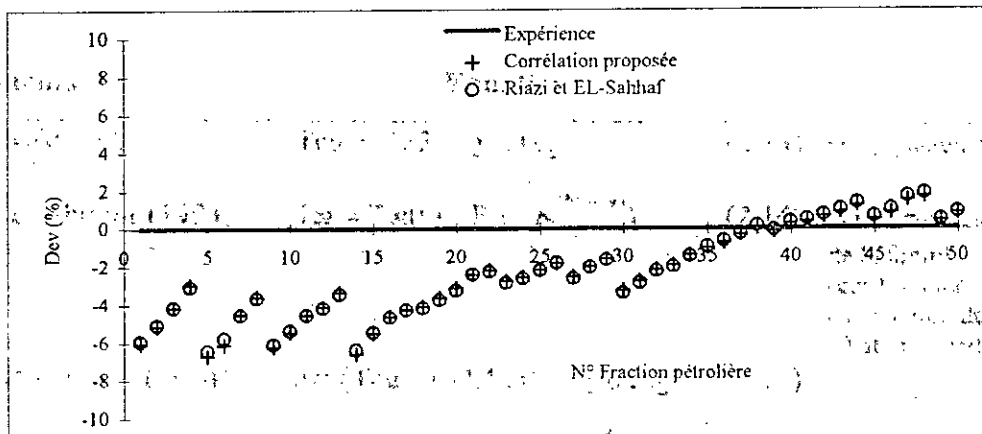


Figure 2.3 : Ecarts enregistrés pour les températures d'ébullition des fractions pétrolières

$T_{cg_i}$  et  $x_i$  sont respectivement la température de congélation et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

### 1.5. Estimation des températures de congélation des fractions pétrolières

Concernant les fractions pétrolières, si la composition qualitative et quantitative est connue, le calcul de leur température de congélation se ramène à l'équation (2.17). Dans le cas contraire, des méthodes d'estimation de la température de congélation des fractions pétrolières ont été établies par des chercheurs et font intervenir, pour la plupart, d'autres caractéristiques physiques telles que la température d'ébullition et la densité.

Hormis ces méthodes, la méthode de calcul faisant intervenir l'additivité des températures de congélation est également intéressante et permet d'approcher les températures de congélation des fractions pétrolières avec des précisions comparables à celles données par d'autres méthodes empiriques.

Auteurs	Equations
Additivité	$T_{cg} = T_{cg_P} \cdot X_P + T_{cg_N} \cdot X_N + T_{cg_A} \cdot X_A$ (2.18)
Riazi et Daubert (1980)	$T_{cg} + 3 = 130.47SG^{2.971}M^{0.612-0.474SG}\mu_{100^\circ F}^{0.31-0.333SG}$ (2.19)
Merghache et Chitour 1 (1995)	$T_{cg} = 49.1868 - 3.55097T_b + 0.027272T_b^2 - 7.42515 \times 10^5 T_b^3 + 6.95043 \times 10^{-8} T_b^4$ (2.20)
Merghache et Chitour 2 (1995)	$T_{cg} = 47996.4 - 184984.0SpGr + 235785.0SpGr^2 - 99502.3SpGr^3$ (2.21)

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1. Etablissement de la corrélation

Le même type d'équation que celui établi pour la température d'ébullition a été retenu pour corréler entre la température de congélation et le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures purs, soit:

$$T_{cg}(K) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.22)$$

Les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont données pour chaque famille chimique dans le tableau 2.3, ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ .

Tableau 2.3: Valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  de l'équation (2.22).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	-770.53861	1180.7893	1.3256327	-0.876837	0.996
i-Paraffines	-243.74027	675.15745	4.8971251	-0.95684496	0.994
1-Oléfines	18.817814	353.03348	9.1970357	-1.8089199	0.9997
Naphtènes	42.738796	321.49759	10.277102	-2.0254526	0.9994
Aromatiques	162.20484	177.82081	15.485925	-3.7735526	0.996

La représentation graphique de la corrélation proposée est donnée dans la figure 2.4 qui montre que les températures de congélation des hydrocarbures purs augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les hydrocarbures de type n-paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les autres hydrocarbures sont intermédiaires.

Dans le tableau 2.4, nous avons comparé la corrélation proposée aux méthodes de contributions de groupes de la littérature. Les écarts enregistrés par notre méthode par rapport aux données des tables sont inférieur à 5.1% pour toutes les familles. Pour ce qui est des autres méthodes de contributions de groupes, les écarts toujours relativement aux tables, dépassent les 30% dans le cas des hydrocarbures de type naphéniques et aromatiques.

**Tableau 2.4: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	3.9	0.7
	Joback et Reid (1984)	26.1	11.3
	Zidelkheir et Chitour (1993)	9.5	6.0
	Constantinou (1994)	11.6	5.3
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	10.7	1.2
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	4.6	1.4
	Joback et Reid (1984)	24.9	9.2
	Constantinou et coll. (1994)	12.4	4.2
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation	1.0	0.3
	Joback et Reid (1984)	26.8	8.7
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.1	0.8
	Constantinou et coll. (1994)	9.9	2.8
<b>Naphtènes</b>	Corrélation proposée	2.1	0.5
	Joback et Reid (1984)	30.7	11.3
	Constantinou et coll. (1994)	37.1	5.2
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	5.2	0.5
<b>Aromatiques</b>	Corrélation proposée	5.1	1.2
	Joback et Reid (1984)	37.7	21.6
	Zidelkheir et Chitour (1993)	22.2	2.0
	Constantinou et coll. (1994)	30.5	10.9
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	30.6	2.5

## **II.2. Application de la corrélation proposée aux mélanges d'hydrocarbures**

La corrélation proposée pour le calcul de la température de congélation a été utilisée pour estimer les températures de congélation des mélanges d'hydrocarbures M1 à M33 en admettant l'additivité de cette propriété. Les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés à partir des données des tables (Figure 2.5). Les méthodes proposées par Riazi et El-Sahhaf (1995), Riazi et Daubert (1980) ainsi que par Merghache et Chitour (1995) sont également utilisées et comparées aux valeurs de références.

La corrélation proposée ainsi que celle de Riazi et El-Sahhaf sont en bon accord avec les valeurs de référence. Les autres méthodes présentent, quant à elles, des écarts variables, plus importants dans le cas des corrélations de Merghache-Chitour.

### **II.3. Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières**

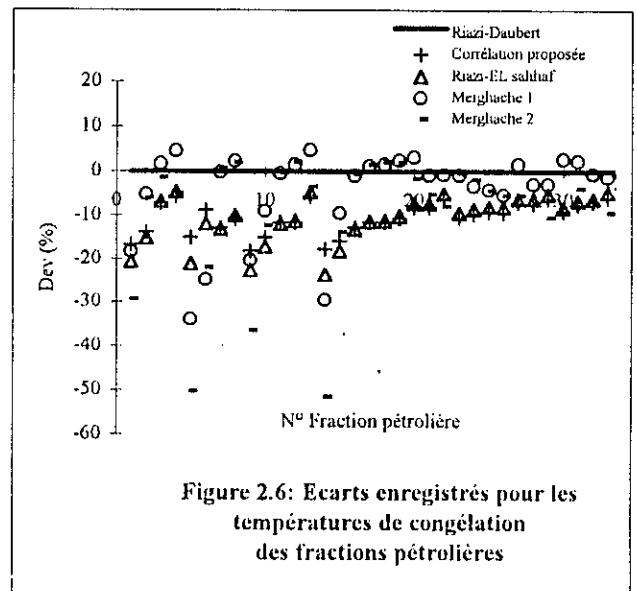
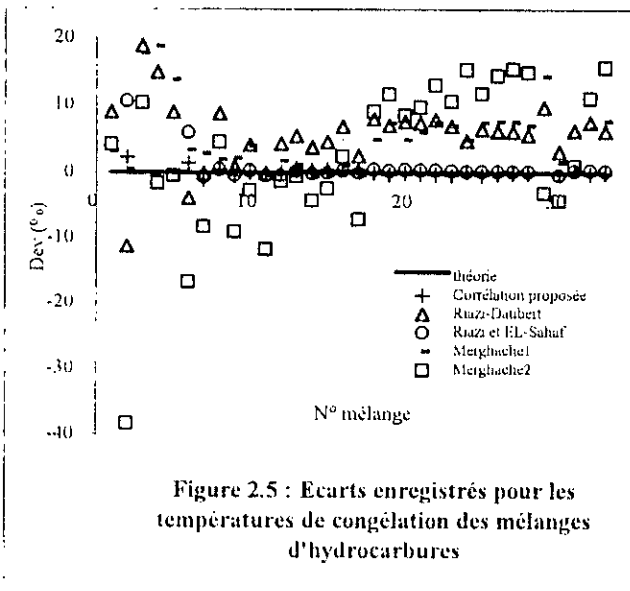
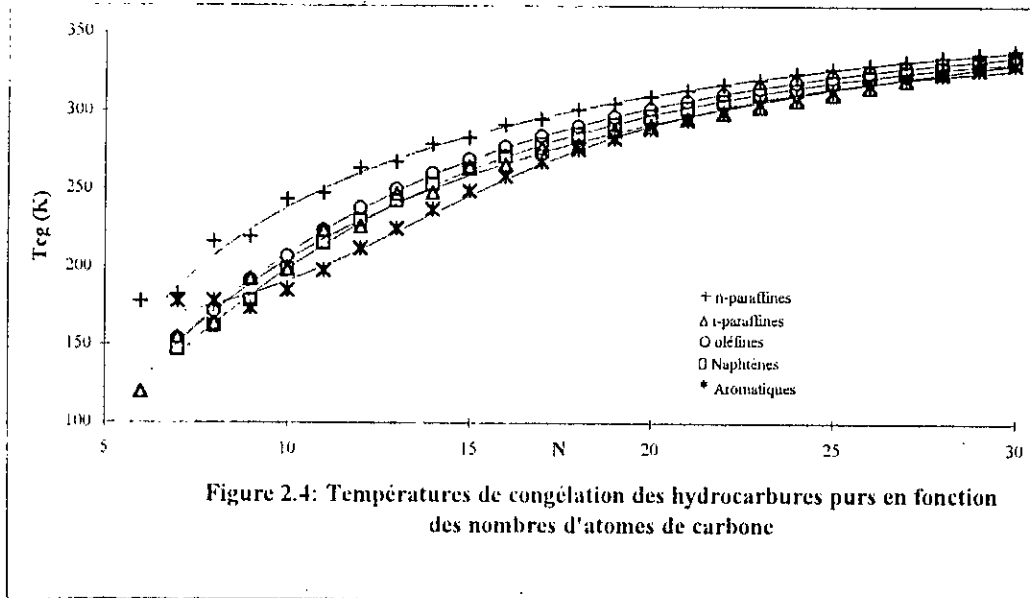
Les températures de congélation des 50 fractions pétrolières étudiées dans le cadre de cette étude sont estimées par la corrélation proposée précédemment pour les températures de congélation des corps purs et ce par l'intermédiaire des hypothèses des pseudocomposés et d'additivité. D'autres méthodes empiriques sont également utilisées à titre de comparaison.

Ne disposant pas de valeurs expérimentales, nous avons pris comme référence la corrélation de Riazi-Daubert.

La figure 2.6 qui représente les écarts enregistrés par les différentes méthodes par rapport à la méthode de référence, montre que la méthode de Riazi et El-Sahhaf est assez proche de la corrélation proposée. Ceci est dû au fait que les deux méthodes font intervenir la composition et l'additivité.

Comme dans la cas des températures d'ébullition, les écarts les plus élevés sont obtenus pour les fractions légères et ce pour la plupart des méthodes. Ils diminuent pour les fractions lourdes. Dans ce cas, nous pouvons expliquer ceci par le fait que lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, l'écart entre les températures de congélation des hydrocarbures des trois familles de référence (paraffines, naphtènes et aromatiques) est de plus en plus faible, de telle sorte que l'erreur commise sur la composition n'a plus d'influence.

La corrélation de Merghache-Chitour (1) est celle qui fournit les plus faibles écarts. Ceux enregistrés par la corrélation proposée et par la méthode de Riazi-EL Sahhaf sont plus ou moins élevés, de l'ordre de 10% en moyenne. En terme d'écart maximal, la corrélation de Merghache-Chitour (2) donne l'écart le plus élevé, atteignant les 51% dans le cas de la fraction n°17.



## C. CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à température et pression constantes une unité de poids ou une mole d'un liquide est appelée chaleur latente de vaporisation. Elle est égale à la différence des enthalpies de la vapeur et celle du liquide saturés à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en J/g ou J/mole.

#### I.2. Mesure expérimentale

La chaleur latente de vaporisation se mesure indirectement par le biais de la mesure de la pression de vapeur. En effet, elle est déduite en mesurant la pente de la droite représentant les variations du logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température. (Equation de Clausius-Clapeyron).

#### I.3. Estimation des chaleurs latentes de vaporisation des corps purs

La majorité des méthodes proposées pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des corps purs sont basées, soit sur la relation chaleur de vaporisation-tension de vapeur, soit sur la loi des états correspondants, soit encore sur les deux à la fois. Des méthodes de contributions de groupes sont également proposées par certains auteurs.

Auteurs	Equations	
Riedel (1954)	$H_v = 1.093RT_c \left[ T_{br} \frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_{br}} \right]$	(2.23)
Chen (1965)	$H_v = RT_c T_{br} \frac{3.978 T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}}$	(2.24)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$H_v = H_v(6) \cdot (N - 6) \left[ a + \frac{b}{2} (N - 5) + \frac{c}{6} (N - 5)(2N - 9) \right]$	(2.25)
		a, b et c: constantes dépendant de la famille H <sub>v</sub> (6): enthalpie de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$H_v(298K) = 6.829 + \sum \delta H_v$	(2.26)
		δH <sub>v</sub> : incrément de groupe
Basarova et coll. (1995)	$H_v = A(1 - Tr)^\alpha \exp(-\alpha Tr)$	(2.27)
		A, α : constantes obtenues par sommation des incréments δA et δα

**I.4. Estimation des chaleurs latentes de vaporisation des mélanges de corps purs**

L'enthalpie de vaporisation étant une propriété additive en moles, la règle d'additivité suivante peut être appliquée pour estimer l'enthalpie de vaporisation des mélanges à basse pression et à température constante:

$$Hv_{mél} = \sum x_i \cdot Hv_i \tag{2.28}$$

$Hv_i$  et  $x_i$  étant respectivement l'enthalpie de vaporisation et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

**I.5. Estimation des chaleurs latentes de vaporisation des fractions pétrolières**

Une méthode rapide de détermination de l'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières consiste à utiliser les abaques proposées par Maxwell (1961) et Wuithier (1972) connaissant la densité et la température d'ébullition moyenne. Les corrélations des états correspondants peuvent être utilisées si les paramètres pseudo-critiques sont connus.

Les méthodes les plus courantes sont les suivantes:

Auteurs	Equations
Additivité	$Hv = Hv_P \cdot X_P + Hv_N \cdot X_N + Hv_A \cdot X_A$ <span style="float:right">(2.29)</span>
Nerst-Bingham	$Hv = (17 + 0.011Tb)Tb / M$ <span style="float:right">(2.30)</span>
Riazi et Daubert (1980)	$Hv = 8.20613(Tmav^{1.14086}) \cdot (SpGr^{9.77089})$ <span style="float:right">(2.31)</span>
Riazi et Daubert (1987)	$Hv = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ <span style="float:right">(2.32)</span> <small><math>(\theta_1, \theta_2)</math> couples de paramètres tels que <math>(Tb, SpGr)</math>, <math>(Tb, M)</math> et <math>(M, SgGr)</math> dont dépendent les valeurs des constantes <math>a, b, c, d, e</math> et <math>f</math>.</small>

**II. CORRELATION PROPOSEE**

**II.1. Etablissement de la corrélation**

La corrélation établie est de la forme :

$$Hv(Kj / mole) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \tag{2.33}$$

Les valeurs des constantes  $a, b, c$  et  $d$  sont données pour chaque famille chimique dans le tableau 2.5, ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ .

Tableau 2.5: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.33).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	-53.05046862	264.5871548	66.381549	-0.33208997	0.997
i-Paraffines	-6.41324	207.41169	112.82113	-0.54279624	0.997
1-Oléfines	-17.868432	174.657490	42.547446	-0.51776492	0.998
Naphtènes	-12.1958026	101.7782663	10.011688	-0.73368784	0.998
Aromatiques	4.450224	83.741201	13.86956	-0.94505597	0.998

Les courbes de la figure 2.7 représentent les courbes de lissage des corrélations proposées dans le cas des cinq familles étudiées. A nombre d'atome de carbone constant, les enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs augmentent des i-paraffines aux aromatiques en passant par les oléfines, les n-paraffines et les naphtènes. Pour des nombres d'atomes de carbone élevés, les chaleurs de vaporisation des naphtènes deviennent les plus faibles et celles des n-paraffines les plus élevées.

La corrélation proposée est comparée aux méthodes de contributions de groupes de la littérature. Les valeurs des écarts enregistrés par chaque méthode par rapport aux données de référence sont données dans le tableau 2.6. La corrélation proposée permet le lissage des données de référence avec des écarts qui ne dépassent pas 3.1%. La corrélation de Zidelkheir et Chitour (1993) présente des écarts importants, en particulier dans le cas des hydrocarbures aromatiques.

Tableau 2.6: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	corrélation proposée	2.1	0.8
	Basarova et coll. (1995)	2.8	0.2
	Zidelkheir et Chitour (1993)	16.1	7.6
i-Paraffines	corrélation proposée	3.1	0.9
	Basarova et coll. (1995)	2.5	0.2
1-Oléfines	corrélation proposée	1.7	0.7
	Basarova et coll. (1995)	1.5	0.1
	Zidelkheir et Chitour (1993)	13.5	5.7
Naphtènes	corrélation proposée	3.0	0.8
	Basarova et coll. (1995)	2.3	0.2
Aromatiques	corrélation proposée	1.7	0.7
	Basarova et coll. (1995)	1.8	0.5
	Zidelkheir et Chitour (1993)	72.6	18.1

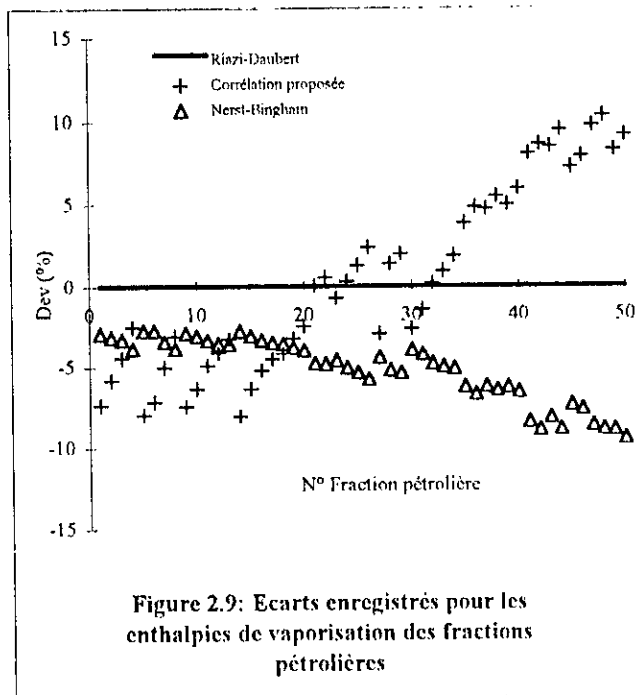
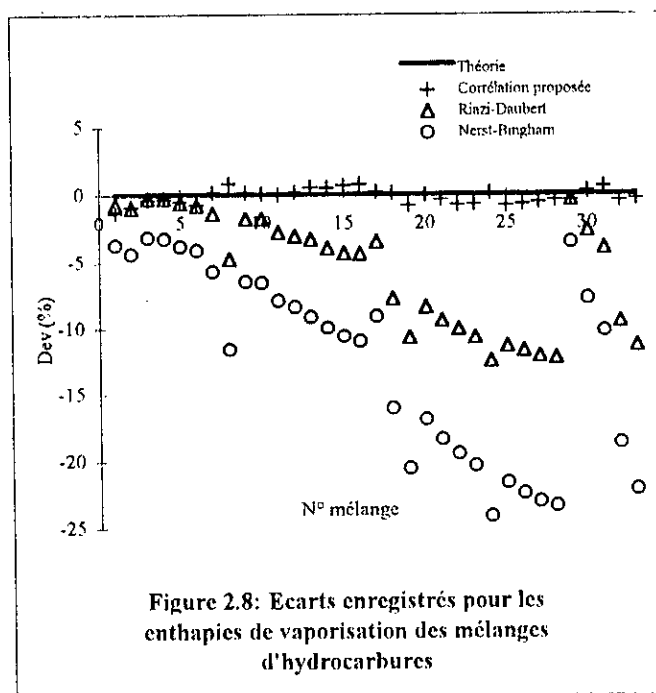
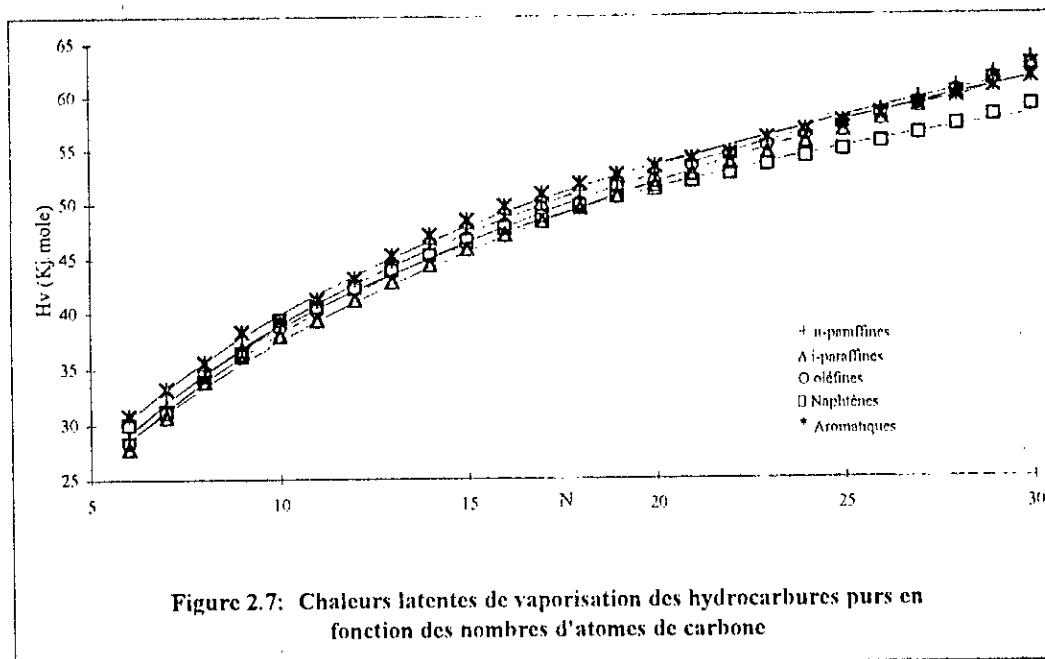


## **II.2. Application de la corrélation proposée aux mélanges d'hydrocarbures**

Les chaleurs latentes de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures de composition connue ont été estimées moyennant la corrélation établie ainsi que d'autres méthodes empiriques. En comparant les résultats obtenus par ces dernières méthodes par rapport à ceux obtenus en appliquant l'additivité aux données des tables, nous remarquons une très bonne concordance entre les valeurs trouvées par notre corrélation et celles de la méthode de référence. Les méthodes de Riazi et Daubert et celle de Nerst-Bingham présentent des écarts qui augmentent au fur et à mesure que les mélanges sont de plus en plus lourds; la première méthode reste, toutefois, plus proche de la référence que celle de Nerst-Bingham. Les écarts obtenus pour les différents mélanges sont représentés dans la figure 2.8.

## **II.3. Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières**

Par le biais de la règle d'additivité, nous avons appliqué la corrélation proposée au calcul des enthalpies de vaporisation des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Nous avons comparé ces résultats à ceux trouvés par les méthodes empiriques de Riazi et Daubert (1987) et de Nerst-Bingham. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont comparables à ceux fournis par notre corrélation; et, en terme d'écart moyen absolu, par rapport à la méthode de Riazi-Daubert prise comme référence, nous remarquons que les deux méthodes, celle proposée et celle de Nerst-Bingham, sont équivalentes. La figure 2.9 montre que la corrélation proposée fournit les écarts les plus faibles dans le cas des fractions moyennes et les plus élevés dans le cas des fractions légères. Dans le cas des fractions lourdes, aussi bien notre méthode que celle de Nerst-Bingham s'éloignent de la méthode de référence.



## D. CHALEUR DE COMBUSTION

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1. Définition

La chaleur de combustion comme son nom l'indique est la chaleur libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète d'un produit conduisant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Dans le domaine pétrolier, le terme pouvoir calorifique est généralement utilisé pour désigner l'opposé de la chaleur de combustion qui est une grandeur négative, soit: pouvoir calorifique = - Hc

Une distinction est faite entre pouvoir calorifique supérieur (PCS= - Hc(gross)) et pouvoir calorifique inférieur (PCI= Hc(net)) selon que l'eau formée se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux.

En prenant en compte l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 25°C (Hv=2443 KJ/Kg), les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur sont liés par la relation empirique suivante rapportée par Wauquier (1994):

$$PCI=PCS-220 W_H \quad (2.34)$$

où  $W_H$  représente la teneur massique en hydrogène.

#### I.2. Mesure expérimentale

La mesure expérimentale de la chaleur de combustion voire celle du pouvoir calorifique s'effectue selon des méthodes normalisées: NF M07-030 et ASTM D240-64.

Le principe de mesure de cette caractéristique consiste à brûler un échantillon de produit dans une bombe calorimétrique sous atmosphère d'oxygène. La chaleur dégagée au cours de la réaction de combustion est calculée à partir de l'élévation de température du milieu et des caractéristiques calorifiques de l'appareillage.

#### I.3. Estimation des chaleurs de combustion des corps purs

Pour les hydrocarbures, il est possible de calculer leurs chaleurs de combustion à partir de leurs chaleurs de formation extraites des tables de données thermodynamiques; ou alors, en utilisant des corrélations telle que celle proposée par Cardozo (1986) basée sur le principe de contributions de groupes. Notons que cette dernière considère les produits de combustion à l'état gazeux.

Auteurs	Equations
A partir des enthalpies de formations	$H_c = H_f(\text{produits}) - H_f(\text{ré actifs}) \quad (2.35)$
Cardozo (1986)	$H_c(g) = -198.42 - 615.14(N + \sum \delta N) \quad (2.36)$ g désigne l'état gazeux
	$H_c(l) = -196.98 - 610.13(N + \sum \delta N) \quad (2.37)$ l désigne l'état liquide
	$H_c(s) = -206.21 - 606.56(N + \sum \delta N) \quad (2.38)$ s désigne l'état solide
	$\delta N$ : incrément

### 1.4. Estimation des chaleurs de combustion des mélanges de corps purs

La chaleur de combustion est une propriété additive en moles, soit:

$$Hc_{\text{mel}} = \sum x_i \cdot Hc_i \quad (2.39)$$

$Hc_i$  et  $x_i$  sont respectivement l'enthalpie de combustion et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange. Par analogie, le pouvoir calorifique des mélanges peut être obtenu en utilisant la même règle d'additivité.

### 1.5. Estimation des chaleurs de combustion des fractions pétrolières

Les chaleurs de combustion des fractions pétrolières liquides (ou pouvoirs calorifiques) peuvent être déterminées par simple lecture sur l'abaque rapportée par Wuithier (1972) donnant le PCS en fonction du  $K_{\text{uop}}$  et de la densité, ou encore celle établie par Maxwell (1961) qui permet d'estimer aussi bien le PCS et le PCI connaissant simplement la densité de la fraction.

Des équations sont également disponibles et permettent d'estimer les pouvoirs calorifiques des produits pétroliers.

Auteurs	Equations
Additivité	$Hc = Hc_p \cdot X_p + Hc_N \cdot X_N + Hc_A \cdot X_A \quad (2.40)$
Armstrong et coll. (1962)	$Hc(\text{net}) = 17.909 + 0.10976 \cdot (PA \times API) \quad (2.41)$
Merghache et Chitour 1 (1995)	$Hc(\text{gross}) = -354.75 + 187.854T_{\text{mav}} - 1.10893T_{\text{mav}}^2 + 0.0028094T_{\text{mav}}^3 - 2.59881E - 6T_{\text{mav}}^4 \quad (2.42)$
Merghache et Chitour 2 (1995)	$Hc(\text{gross}) = -1.97244 \times 10^7 + 9.84058 \times 10^7 \text{SpGr} - 1.83902 \times 10^8 \text{SpGr}^2 + 1.52664 \times 10^8 \text{SpGr}^3 - 4.75006 \times 10^7 \text{SpGr}^4 \quad (2.43)$

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1. Etablissement de la corrélation

En corrélant les PCS des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone pour chacune des cinq familles, nous avons établi une équation polynomiale de degrés 3:

$$\text{PCS}(\text{Kj / mole}) = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \quad (2.44)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des constantes dépendantes de la famille chimique. Leurs valeurs sont portées dans le tableau 2.7, ainsi que celles des coefficients de corrélation  $R^2$ .

Tableau 2.7: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.44).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	276.298	646.098	0.48359	-0.00750182	0.9999992
i-Paraffines	211.918	657.322	-0.0254277	-0.000502117	0.9999995
1-Oléfines	116.130	646.220	0.476573	-0.0073872	0.9999992
Naphtènes	20.1263	648.482	0.287623	-0.00313949	0.9999998
Aromatiques	-624.251	646.057	0.413399	-0.00520792	0.9999998

Les courbes de la figure 2.10 montrent que la corrélation établie pour l'estimation des pouvoirs calorifiques supérieurs des hydrocarbures purs permet un bon lissage des données de référence. Les valeurs de cette propriété croissent avec le nombre d'atomes de carbone et à nombre d'atome de carbone constant, elles augmentent des aromatiques vers les n-paraffines. Les i-paraffines, les 1-oléfines et les hydrocarbures naphténiques sont intermédiaires.

La corrélation proposée est comparée aux données de référence dans le tableau 2.8. Les écarts fournis par cette dernière sont plus faibles, sinon similaires à ceux enregistrés dans la cas de la corrélation de Cardozo (1986) et ce pour toutes les familles chimiques, exception faite des paraffines normales pour lesquelles des écarts légèrement supérieurs ont été enregistrés par notre méthode.

Tableau 2.8: Comparaison de la corrélation proposée avec la méthode de contributions de groupes de Cardozo.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	0.38	0.05
	Cardozo (1986)	0.31	0.10
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.16	0.03
	Cardozo (1986)	0.32	0.23
1-Oléfines	Corrélation proposée	0.13	0.04
	Cardozo (1986)	1.04	0.43
Naphtènes	Corrélation proposée	0.16	0.05
	Cardozo (1986)	0.22	0.08
Aromatiques	Corrélation proposée	0.17	0.06
	Cardozo (1986)	0.17	0.08

## **II.2. Application de la corrélation proposée aux mélanges d'hydrocarbures**

L'application de la corrélation proposée pour le pouvoir calorifique supérieur aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue a donné des résultats très proches des valeurs des PCS obtenus en appliquant la règle d'additivité aux données des tables. Les autres méthodes empiriques citées dans la littérature ont donné des résultats comparables à ceux de référence avec des écarts en moyenne inférieurs à 6% (Figure 2.11). Parmi ces différentes méthodes empiriques, celle proposée par Merghache-Chitour 2 (1995) est celle qui se rapproche le plus de la référence. Les écarts fournis par l'abaque de Wuithier et la corrélation de Armstrong et coll. sont du même ordre.

## **II.3. Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières**

Nous avons estimé les pouvoirs calorifiques des 50 fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes FP1 à FP50 en utilisant la corrélation proposée ainsi que d'autres méthodes empiriques de la littérature. En prenant comme référence les résultats donnés par l'abaque de Wuithier, nous avons évalué les écarts enregistrés par chaque méthode par rapport à cette méthode de référence. Les écarts représentés sur la figure 2.12 montrent que la corrélation proposée et la corrélation de Armstrong et coll. sont celles qui se rapprochent le plus de la méthode de référence. Les deux autres méthodes, soient celles de Merghache et Chitour (1995), ont enregistré des écarts élevés dans le cas des fractions légères. En terme d'écart absolu moyen, notre corrélation et celle de Armstrong et coll. ont fourni des écarts de 1% et 0.6% respectivement.

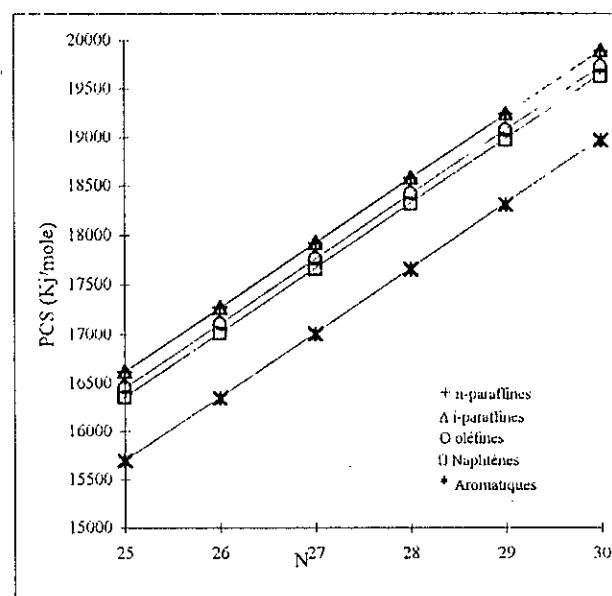
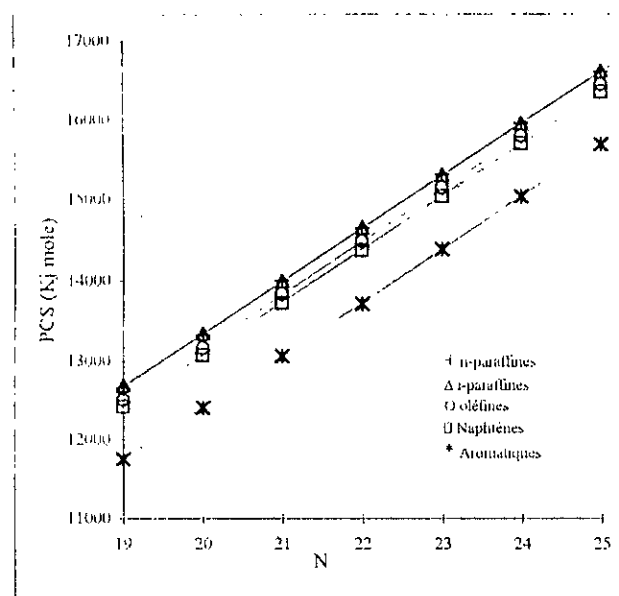
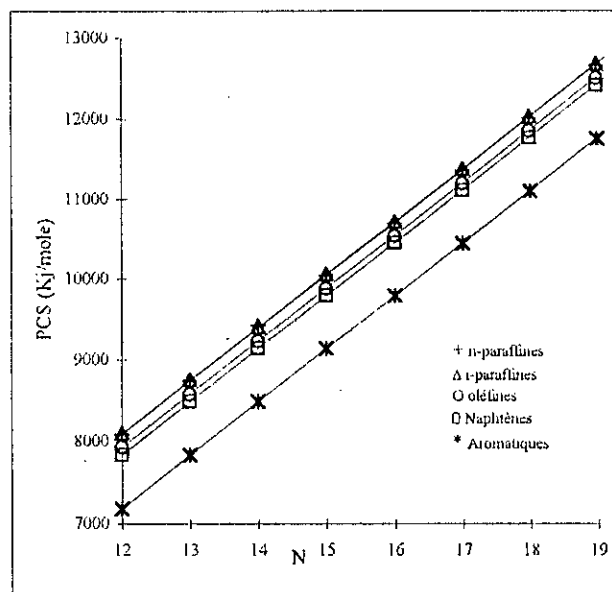
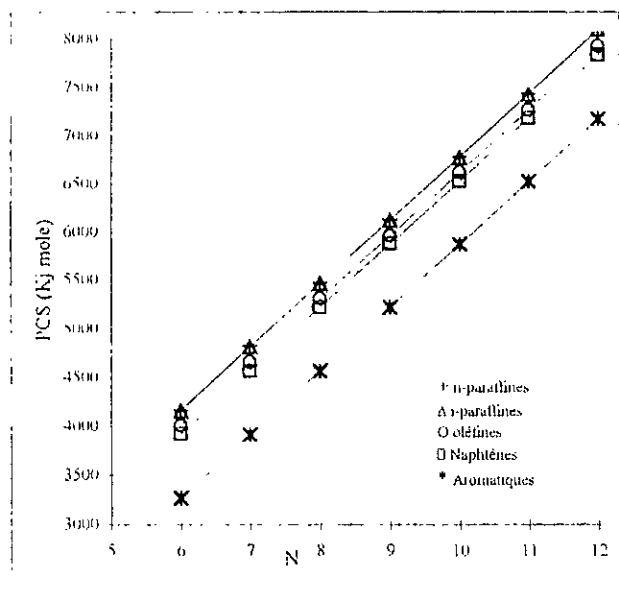
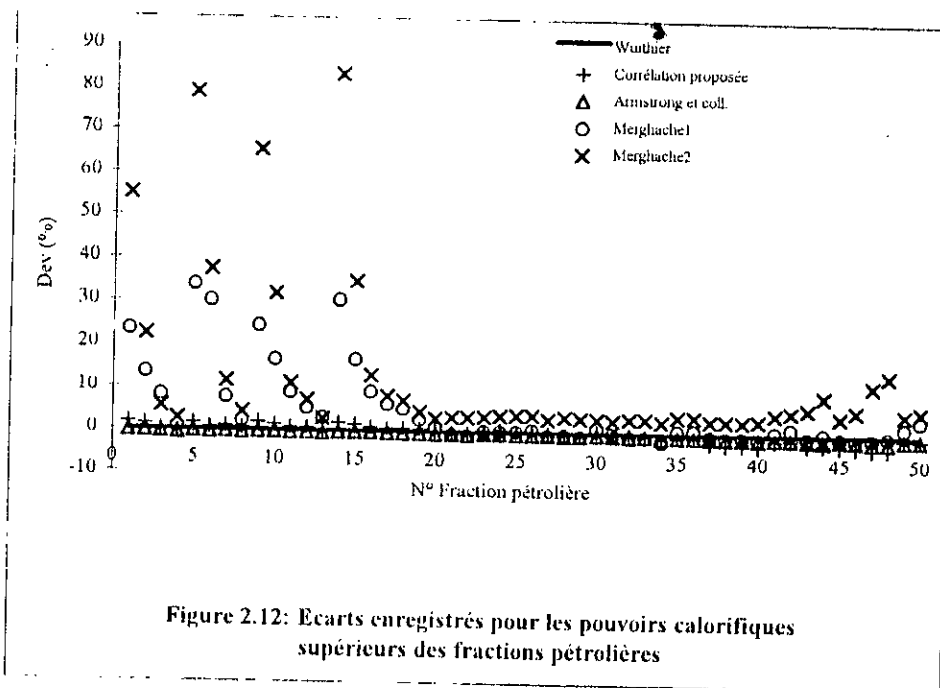
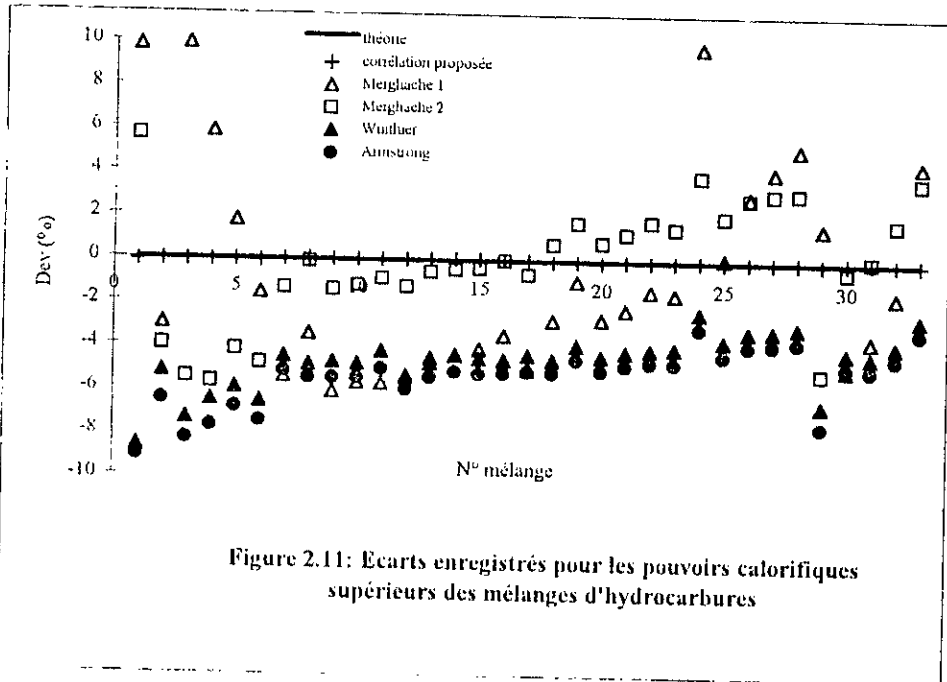


Figure 2.10: Pouvoirs calorifiques supérieurs des hydrocarbures en fonction des nombres d'atomes de carbone





## PROPRIETES DE TRANSPORT

### A. DENSITE

#### I. PARTIE THEORIQUE

##### I.1 Définition

La densité est le rapport de la masse d'un certain volume d'une substance à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard, généralement prise égale à 4°C.

La densité standard se mesure à 20°C et a pour symbole  $d_4^{20}$ .

La valeur de la densité à une température T donnée peut être ramenée à la valeur de la densité à 20°C moyennant la formule de correction suivante:

$$d_4^{20} = d_4^T \pm K(T - 20) \quad (2.45)$$

K est une constante qui dépend de la densité du produit à 20°C, selon le tableau suivant.

$d_4^{20}$	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.80	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90
<b>K</b>	0.00090	0.00085	0.00080	0.00075	0.00065	0.00062

Dans les pays Anglo-Saxons, on définit la specific-gravity pour deux températures identiques soit 60°F, qu'on note SpGr60/60°F. L'American Petroleum Institute utilise le degrés API, défini par :

$$^\circ\text{API} = 141.5/\text{SpGr} - 131.5 \quad (2.46)$$

L'influence de la pression sur la densité des liquides n'est importante qu'aux températures élevées. Pour tenir compte de cet effet, un coefficient d'expansion a été défini et constitue la fraction de volume développée par un liquide lorsque sa température est augmentée d'un degré. Ce coefficient d'expansion w est défini de la manière suivante:

$$d_1 / w_1 = d / w \quad (2.47)$$

##### I.2 Mesure expérimentale

La densité des liquides est une caractéristique facilement accessible par l'expérience, soit par l'utilisation de pycnomètres soit encore d'aéromètres. Des densimètres électroniques sont également disponibles permettant des mesures d'une grande précision.

Des méthodes normalisées sont proposées pour la mesure des densités des produits pétroliers: AFNOR NFT60-11, AFNORT66-07, ASTM D1657 et ASTM D1217.

##### I.3 Estimation des densités des corps purs

De nombreuses corrélations sont proposées pour l'estimation des densités des liquides saturés telles que celles de Rackett (1970) ou de Gun-Yamada (1971).

La densité à 20°C a également été étudiée, et parmi les corrélations disponibles dans la littérature se rapportant à cette propriété nous citons les plus importantes:

Auteurs	Equations
Kitous et Chitour (1990)	$d_4^{20} = a + b \cdot Tb + c \cdot Tb^2 + d \cdot Tb^3 + e \cdot Tb^4 + f \cdot Tb^5 \quad (2.48)$ a,b,c,d,e et f : onstantes dépendant de la famille
Zidelkheir et Chitour (1993)	$d_4^{20} = d_4^{20}(6) - P(1 - K^{(N-6)}) \quad (2.49)$ P et K constantes dépendant de la famille chimique $d_4^{20}(6)$ : densité de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$d_4^{20} = a - \exp(b - cM^d) \quad (2.50)$ a,b,c et d constantes dépendant de la famille

#### 1.4 Estimation des densités des mélanges de corps purs

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

$$d_{\text{mel}} = \sum d_i \cdot x_i \quad (2.51)$$

avec  $d_i$  et  $x_i$  respectivement les densités et les fractions molaires des constituants dans le mélange.

A l'état gazeux et à faible pression, l'hypothèse d'additivité est également valable.

#### 1.5 Estimation des densités des fractions pétrolières

Connaissant la composition qualitative et quantitative des fractions pétrolières, l'équation (2.51) permet de calculer leur densité. Dans le cas où cette composition n'est pas connue, la densité peut être estimée à partir de l'une des méthodes suivantes:

Auteurs	Equations
Additivité	$d = d_p \cdot X_p + d_N \cdot X_N + d_A \cdot X_A \quad (2.52)$
Riazi et Daubert (1980)	$d_4^{20} = 0.982554 \times Tb \times^{0.002016} SpGr^{1.055} \quad (2.53)$

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

Une fois les données des densités des hydrocarbures purs recueillies, nous avons tenté de corréler entre les densités et les nombres d'atomes de carbone pour chacune des familles homologues et nous avons établi des corrélations de type:

$$d_4^{20} = a + \frac{b}{1 + (N/c)^d} \quad (2.54)$$

a, b, c et d sont des constantes dont les valeurs sont données pour chaque famille chimique dans le tableau 2.9. Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont également portées dans ce tableau.

**Tableau 2.9: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.54).**

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	0.069565408	0.77788982	2.1733177	-1.1293012	0.99997
i-Paraffines	-0.045288085	0.89245338	1.8804242	-1.1074926	0.99993
1-Oléfines	0.021922861	0.8256286	1.8761174	-1.1380652	0.99995
Naphtènes	0.74856893	0.091408515	9.3554691	-2.2602122	0.98
Aromatiques	0.85429415	1.290834	1.6227784	3.0424927	0.990

La figure 2.13 montre que les courbes représentant la corrélation établie pour les cinq familles chimiques se confondent pratiquement avec les points expérimentaux des densités. Elle permet également de constater qu'à nombre d'atomes de carbone croissant, les densités des hydrocarbures de type paraffiniques, oléfiniques et naphténiques augmentent tandis que celles des aromatiques diminuent. Les différentes densités ont tendance à se stabiliser autour d'une valeur limite de l'ordre de 0.854 et qui correspond en fait à la densité d'un nombre élevé de groupements  $-CH_2-$ . Donc, à nombre d'atomes de carbone élevé, les effets de cycle et des liaisons insaturées sur les densités des hydrocarbures se trouvent pratiquement masqués.

Dans le tableau 2.10, nous avons comparé la corrélation proposée ainsi que d'autres méthodes de contributions de groupes avec les données tirées des tables. Les écarts obtenus pour toutes les familles et avec les différentes corrélations sont faibles. Notre corrélation donne tout de même les écarts les plus faibles, inférieurs à 1.3% pour toutes les familles.

Tableau 2.10: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

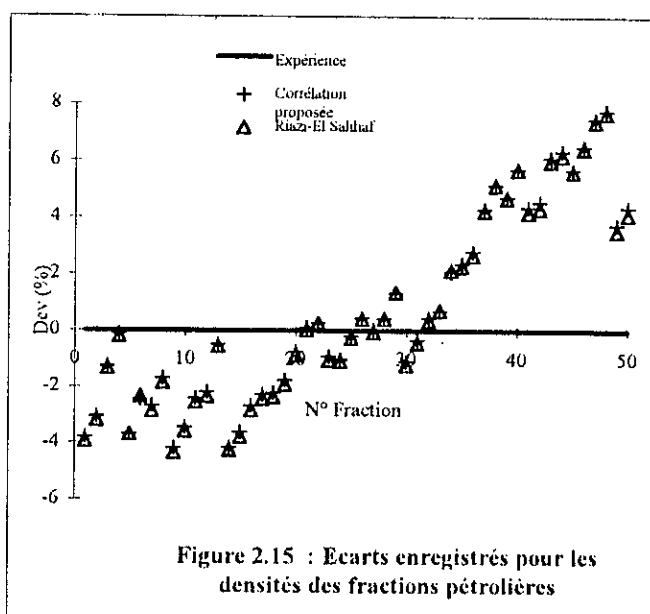
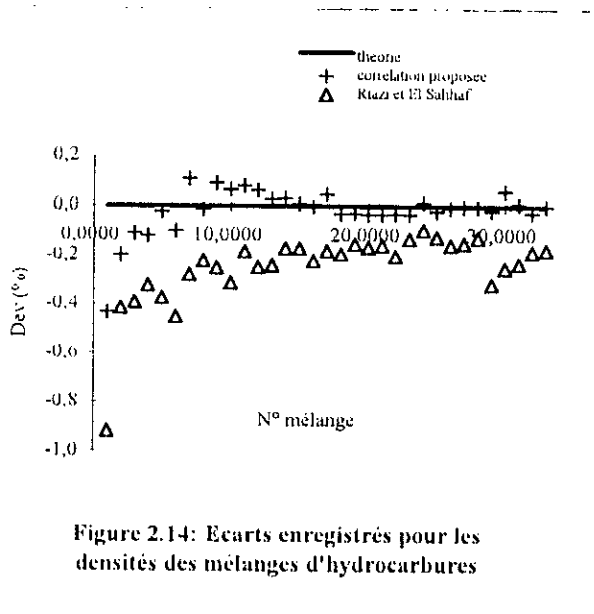
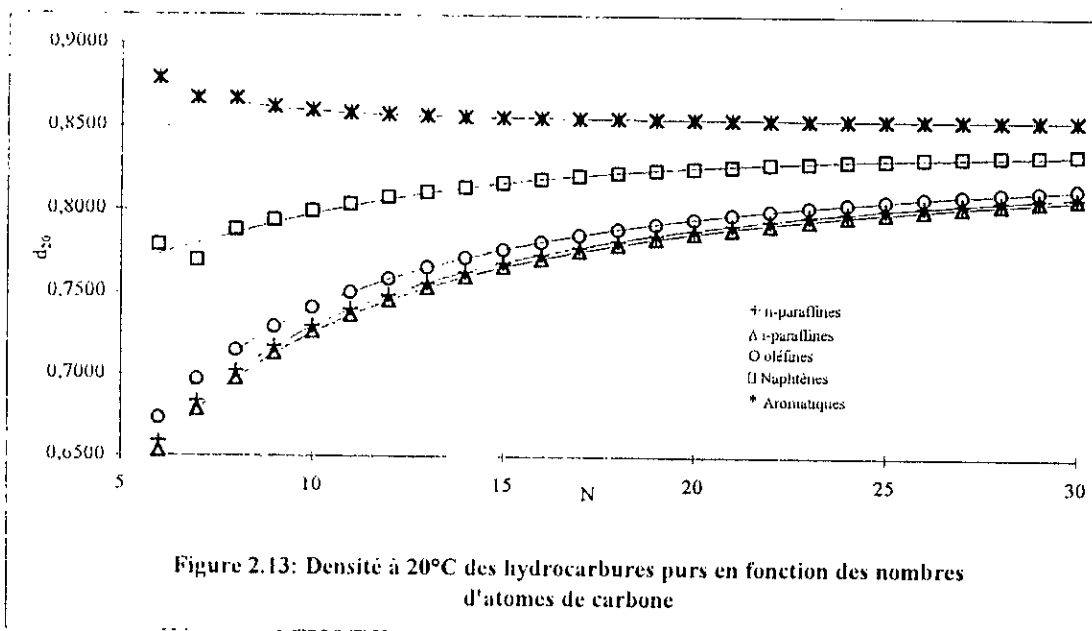
Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	0.08	0.02
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.0	0.9
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	0.8	0.6
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	0.1	0.03
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	0.1	0.03
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.0	0.9
<b>Naphténes</b>	Corrélation proposée	1.3	0.2
	Riazi et El Sahhaf (1995)	1.6	0.1
<b>Aromatiques</b>	Corrélation proposée	0.3	0.04
	Zidelkheir et Chitour (1993)	0.6	0.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	0.5	0.1

## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

Le calcul des densités des 33 mélanges d'hydrocarbures par la méthode proposée et celle de Riazi-El Sahhaf a été effectué en nous basant sur la règle d'additivité de l'équation (2.51). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus à partir des données des tables. La figure 2.14 montre un bon accord entre la corrélation proposée et les valeurs des densités de référence. La méthode de Riazi et El-Sahhaf a fourni, quant à elle, des écarts légèrement plus élevés, mais qui ne dépassent pas tout de même 1% en valeur absolu.

## II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières

L'application des corrélations de Riazi-El Sahhaf et celle proposée au calcul des densités des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP de différents pétroles bruts a permis de montrer que ces deux méthodes donnent des résultats comparables et des écarts absolus moyens, par rapport à l'expérience, pratiquement identiques, de l'ordre de 2.8%. Les écarts les plus élevés sont enregistrés pour les fractions de densités expérimentales supérieures à 0.80 (Figure 2.15). De tels écarts sur les valeurs des densités ne sont pas acceptables et conduiraient à des erreurs non négligeables dans un bilan de matière. Ceci s'explique, probablement, par le fait que, dans ces fractions, nous rencontrons assez souvent des hydrocarbures cycliques condensés dont les densités sont assez élevées et qui ne sont pas pris en considération dans nos corrélations. De même que la composition par familles chimiques qui est elle-même obtenue par corrélation, a un impact non négligeable sur la valeur moyenne de la propriété.



## **B. VOLUME MOLAIRE**

### **I. PARTIE THEORIQUE**

#### **I.1 Définition**

Le volume molaire d'un corps pur, défini par le volume qu'occupe une mole de ce corps à la température T, est généralement déterminé en utilisant la formule suivante:

$$V_M = M / d \quad (2.55)$$

où M est la masse molaire et d la densité à la température de mesure T.

#### **I.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:

<b>Auteurs</b>	<b>Equations</b>
Définition	$V_M = M / d$ (2.56)
Tyn et Calus (1975)	$V_M = 0.285V_C^{1.048}$ (2.57)
Constantinou et coll. (1995)	$V_M = 0.01211 + \sum \delta V_M$ (2.58) $\delta V_M$ : incrément de groupe
Zidelkheir et Chitour (1993)	$V_M = a + b.N$ (2.59) a et b constantes dépendant de la famille chimique

#### **I.3 Estimation des volumes molaires des mélanges de corps purs**

Le volume molaire des liquides est une propriété additive en moles. Pour estimer les volumes molaires des mélanges à nombre fini de constituants, la relation suivante est applicable:

$$V_{M_{mcl}} = \sum V_{Mi} \cdot x_i \quad (2.60)$$

avec  $V_{Mi}$  : volume molaire du constituant i

$x_i$  : fraction molaire

#### **I.4 Estimation des volumes molaires des fractions pétrolières**

Les volumes molaires des fractions pétrolières sont déterminés soit à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité, soit en utilisant l'additivité, soit encore à partir de la corrélation de Riazi et Daubert (1980):

<b>Auteurs</b>	<b>Equations</b>
Définition	$V_M = M / d$ (2.61)
Additivité	$V_M = V_{M_P} \cdot X_P + V_{M_N} \cdot X_N + V_{M_A} \cdot X_A$ (2.62)
Riazi-Daubert (1980)	$V_M = 7.6211 \times 10^{-5} \times Tb^{2.1262} SpGr^{-1.8688}$ (2.63)

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

En reliant les volumes molaires des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone, nous avons obtenu des courbes linéaires, d'où le choix de l'équation suivante pour corréler entre ces deux paramètres:

$$V_M (10^{-3} \text{ m}^3 / \text{K mole}) = a + b.N \quad (2.64)$$

Les constantes a et b ainsi que les coefficients de corrélation pour chacune des familles chimiques étudiées sont donnés dans le tableau 2.11.

**Tableau 2.11: Valeurs des constantes a et b de l'équation (2.64).**

Familles	a	b	R <sup>2</sup>
<b>n-Paraffines</b>	31.61095	16.34356	0.999992
<b>i-Paraffines</b>	32.637048	16.345481	0.999998
<b>1-Oléfines</b>	25.914029	16.355602	0.999994
<b>Naphtènes</b>	11.105721	16.43677	0.999998
<b>Aromatiques</b>	-9.3967414	16.512202	0.999998

La représentation graphique de la corrélation proposée est donnée dans la figure 2.16 qui montre un lissage convenable des données de référence par la corrélation. Nous remarquons, également, que les volumes molaires croissent avec le nombres d'atomes de carbone et qu'à même nombre d'atomes de carbone, les volumes diminuent des i-paraffines aux aromatiques, les autres familles occupant des positions intermédiaires.

La comparaison de la corrélation précédente avec les données de référence ainsi que celle d'autres méthodes a permis de trouver les écarts donnés dans le tableau 2.12. L'examen de celui-ci montre que, d'une manière générale, la corrélation proposée fournit les écarts les plus faibles, en général très proches de ceux enregistrés par la méthode de Riazi-El Sakhaf. La méthode de Constantinou et coll. donne cependant des écarts maximum et moyen plus faibles dans le cas des 1-oléfines, comparée à la corrélation proposée.

**Tableau 2.12: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	0.8	0.1
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.1	0.9
	Constantinou et coll. (1995)	1.2	0.2
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	0.8	0.6
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	0.9	0.1
	Constantinou et coll. (1995)	0.8	0.1
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	0.8	0.1
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.1	0.9
	Constantinou et coll. (1995)	0.4	0.07
<b>Naphtènes</b>	Corrélation proposée	1.5	0.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	1.6	0.1
	Constantinou et coll. (1995)	2.3	0.4
<b>Aromatiques</b>	corrélation proposée	1.2	0.2
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.1	0.3
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	2.1	0.2
	Constantinou et coll. (1995)	2.2	0.7

## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

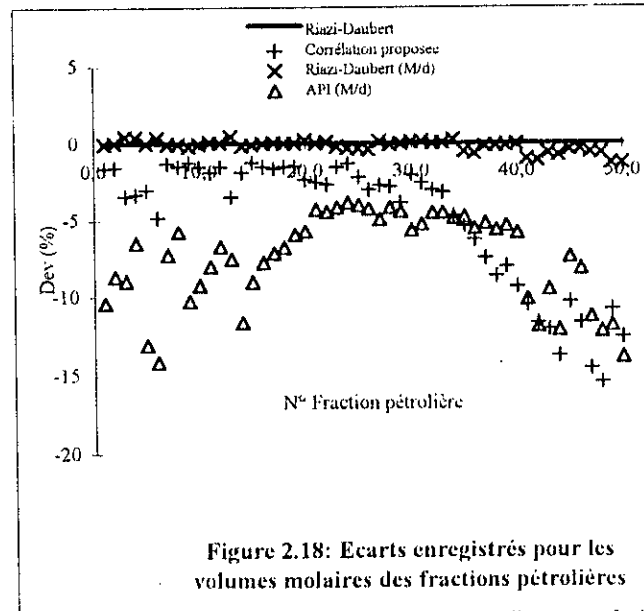
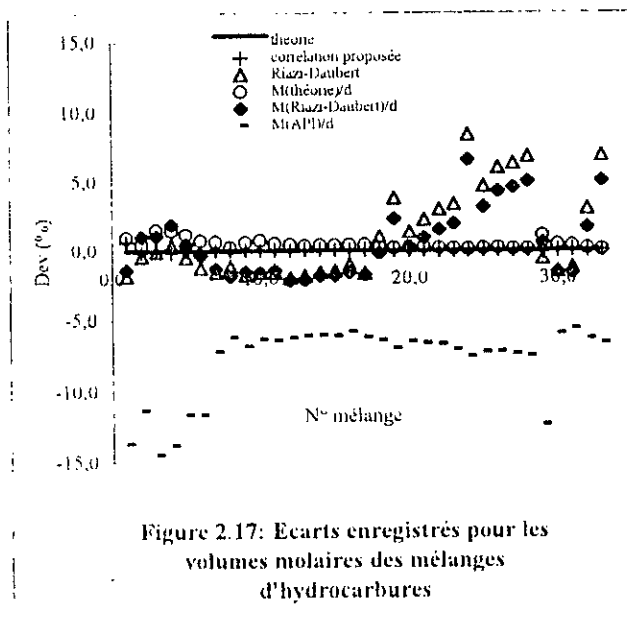
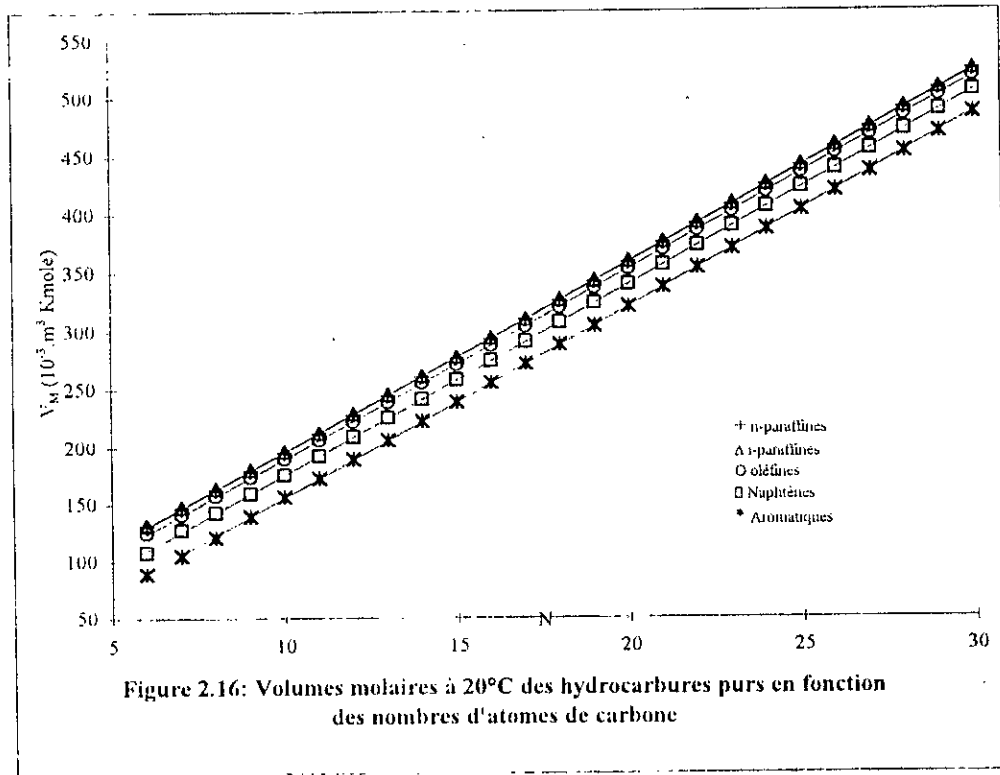
Les volumes molaires des mélanges simulant des fractions pétrolières sont calculés moyennant la corrélation établie, d'une part; et, d'autre part, à partir des valeurs des masses molaires calculées par les méthodes de Riazi et Daubert (1980) et de l'API (1983). Les résultats obtenus sont comparés aux volumes molaires obtenus à partir de l'additivité des données des volumes des différents constituants dans chaque mélange (Figure 2.17).

La corrélation proposée donne des écarts ne dépassant pas 1%. Le calcul à partir de la masse molaire de Riazi et Daubert (1980) a fourni des écarts acceptables, atteignant les 5% dans le cas des mélanges lourds. Concernant la méthode de calcul à partir de la masse molaire de l'API (1983), les résultats trouvés s'écartent des valeurs de référence de l'ordre de 8% en moyenne, ce qui est considéré comme plus ou moins élevé.

## II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières

Les volumes molaires des 50 fractions pétrolières sont calculés par les différentes méthodes, y compris celle proposée dans le cadre de notre étude, et comparées entre-elles dans la figure 2.18. En prenant comme référence la méthode de Riazi-Daubert, nous remarquons que la méthode utilisant la masse molaire proposée par ces mêmes auteurs se rapproche assez de la référence. La corrélation proposée présentent des écarts acceptables, inférieurs à 5%, dans le cas des fractions légères et moyennes. Pour les fractions plus lourdes, les écarts sont importants. Les volumes molaires obtenus à partir de la masse molaire de l'API (1983) présentent des écarts assez variables par rapport à la corrélation de référence; les plus faibles étant obtenus dans le cas des fractions moyennes.





## C. TENSION SUPERFICIELLE

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

Les molécules situées à l'interface liquide-gaz sont constamment soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur de la phase liquide. Ainsi, à la surface d'un liquide s'exerce en permanence une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle.

La tension superficielle notée  $\sigma$  représente le travail à fournir pour obtenir un accroissement d'une unité de surface. Cette tension superficielle caractérise la surface d'un liquide placé en présence d'une phase vapeur en équilibre ou d'un gaz inerte.

Cette propriété est prise en compte, par exemple, dans l'étude des écoulements diphasiques et des phénomènes de transfert thermique. Elle s'exprime en N/m ou en dyne/cm.

#### I.2 Mesure expérimentale

Différentes méthodes de mesure de la tension superficielle des liquides sont disponibles. 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 liquides: ASTM D971-50.

#### I.3 Estimation des tensions superficielles des corps purs

Les tensions superficielles des corps purs sont, en général, estimées par des corrélations telles que:

Auteurs	Equations	
Macleod et Sugden (1924)	$\sigma^{1/4} = [P](\rho_l - \rho_v)$	(2.65) [P] : Parachor obtenu par sommation de contributions
Brock et Bird(1955)	$\sigma = Pc^{2/31}Tc^{1/3}\phi(1 - Tr)^{11/9}$ $\phi = 0.1207(1 + (Tbr \times \ln Pc) / (1 - Tbr)) - 0.281$	(2.66)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$\sigma = \sigma(6) - P(1 - K^{(N-6)})$	(2.67) P et K constantes dépendant de la famille $\sigma(6)$ : tensions superficielles de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$\sigma = a - \exp(b - cM^d)$	(2.68) a,b,c et d constantes dépendant de la famille

### 1.4 Estimation des tensions superficielles des mélanges de corps purs

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:

$$\sigma_{\text{mél}} = \sum \sigma_i \cdot x_i \quad (2.69)$$

$\sigma_i$  et  $x_i$  étant respectivement les tensions superficielles et les fractions molaires des constituants dans le mélange.

### 1.5 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'autres méthodes peuvent également être employées, parmi elles:

Auteurs	Equations
Additivité	$\sigma = \sigma_p \cdot X_p + \sigma_N \cdot X_N + \sigma_A \cdot X_A \quad (2.70)$
Boundi	$\sigma = 673.7 / Kuop \times (1 - Tr)^{1.232} \quad (2.71)$

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

La corrélation proposée dans le cas de la tension superficielle des hydrocarbures purs à 25°C est la suivante:

$$\sigma(\text{dyne / cm}) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.72)$$

Les constantes a, b, c et d sont données pour les différentes familles d'hydrocarbures dans le tableau 2.13.

**Tableau 2.13: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.72).**

$\theta$	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
<b>n-Paraffines</b>	-15.489187	49.980704	3.1254045	-1.0720868	0.99994
<b>i-Paraffines</b>	0.55302435	34.361745	6.4353038	-1.305421	0.9993
<b>1-Oléfines</b>	-15.453141	53.00066	3.3527395	-0.92871199	0.9991
<b>Naphtènes</b>	22.298482	9.014923	10.633427	-2.1806274	0.998
<b>Aromatiques</b>	27.694314	2.7062063	9.2238513	-3.7531335	0.994

La figure 2.19 montre que la corrélation proposée concorde avec les données de référence telles que fournies par les tables ou déterminées à partir de méthodes de calcul.

Les hydrocarbures aromatiques possèdent les tensions superficielles les plus élevées et l'augmentation de cette propriété avec le nombre d'atomes de carbone est beaucoup moins importante dans le cas de cette famille que pour les quatre autres.

Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, les tensions superficielles ont tendance à se stabiliser autour d'une valeur limite aux environs de 30 dyne/cm. Les hydrocarbures de type i-paraffines et 1-oléfines dépassent cependant légèrement cette limite à partir de l'hydrocarbure à 25 atomes de carbone. L'utilisation de deux corrélations différentes pour obtenir les valeurs des tensions superficielles des hydrocarbures lourds dans le cas des i-paraffines et 1-oléfines dans le cas des trois autres familles, en est la raison principale.

Dans le tableau 2.14, nous avons comparé la corrélation établie ainsi que d'autres méthodes de contributions de groupes par rapport aux données de références. Les écarts obtenus montrent un meilleur accord dans le cas de la corrélation proposée, inférieurs à 1.5%.

**Tableau 2.14: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	0.2	0.1
	Macléod et Sugden (1924)	5.5	2.4
	Riazi et EL-Sahhaf (1995)	0.4	0.1
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	1.2	0.3
	Macléod et Sugden (1924)	6.0	0.5
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	0.9	0.3
	Macléod et Sugden (1924)	1.8	0.5
<b>Naphtènes</b>	Corrélation proposée	1.3	0.1
	Macléod et Sugden (1924)	9.8	4.9
	Riazi et EL-Sahhaf (1995)	1.7	0.1
<b>Aromatiques</b>	Corrélation proposée	0.8	0.1
	Macléod et Sugden (1924)	12.9	7.7
	Riazi et EL-Sahhaf (1995)	1.1	0.1

## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

Les tensions superficielles de 33 mélanges liquides sont calculées par différentes méthodes et comparées aux valeurs obtenues par additivité des données de référence. Les écarts obtenus sont représentés dans la figure 2.20.

Des écarts faibles sont enregistrés dans le cas des différentes corrélations, à l'exception de la méthode des états correspondants qui a présenté des écarts assez élevés, notamment dans le cas des mélanges lourds.

### **II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières**

En prenant la corrélation de Boundi comme méthode de référence, nous avons comparé les valeurs des tensions superficielles des fractions pétrolières calculées par notre corrélation et celles obtenues par les méthodes de Riazi-El Sahhaf et Brock et Bird (Figure 2.21). Cette dernière a donné un écart moyen sur tout l'intervalle de températures d'ébullition de l'ordre de 8%. La corrélation proposée et celle de Riazi et El-Sahhaf ont donné quant à elles des résultats très proches, avec des écarts, par rapport à la référence, faibles uniquement dans le cas des fractions lourdes. Ceci s'explique par le fait que la distinction entre les hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques en terme de tensions superficielles est moins prononcée que dans le cas des hydrocarbures légers. Ainsi l'erreur commise sur la composition des fractions pétrolières ne constitue plus une source d'erreur sur les valeurs moyennes des tensions superficielles des fractions.

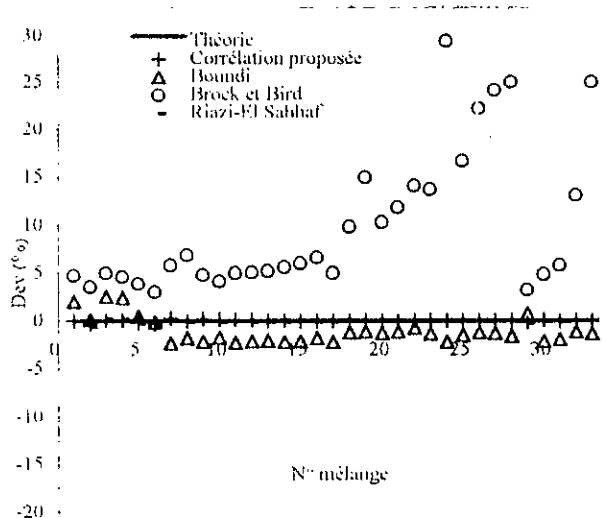
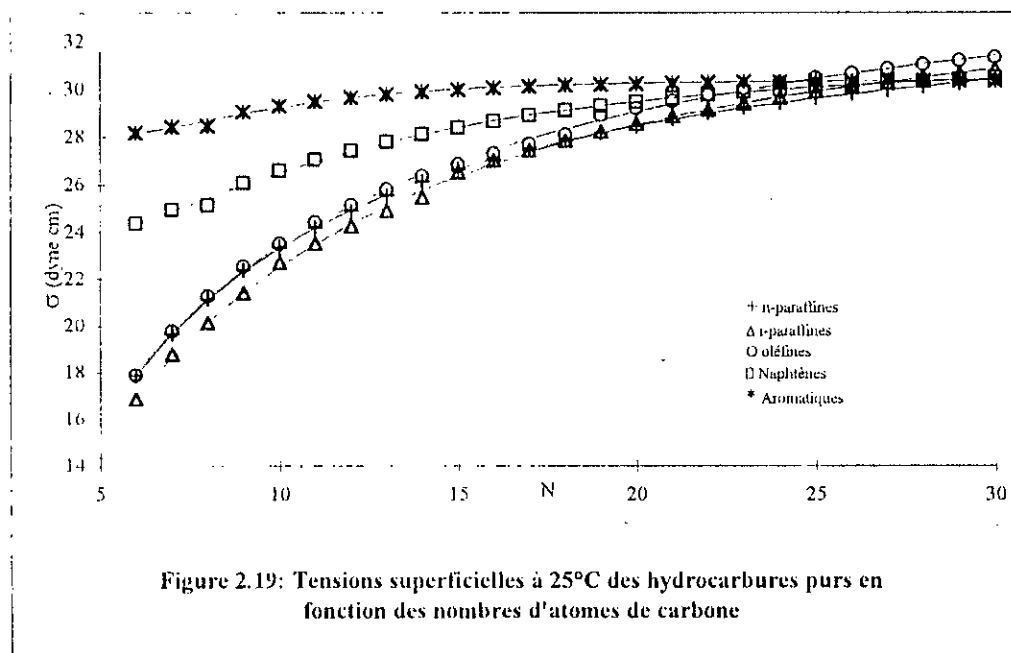
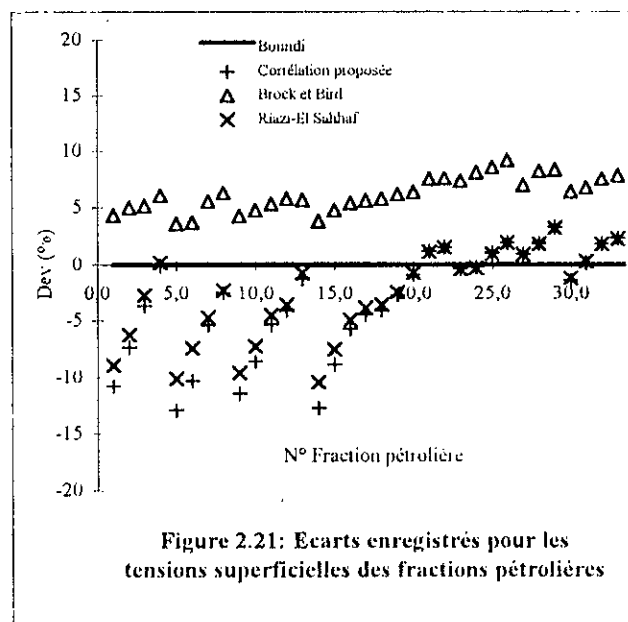


Figure 2.20: Ecarts enregistrés pour les tensions superficielles des mélanges d'hydrocarbures



## **D. VISCOSITE**

### **I. PARTIE THEORIQUE**

#### **I.1 Définition**

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres. Sa connaissance permet d'apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations.

La viscosité absolue (ou dynamique)  $\eta$  est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse de cisaillement. Ce rapport étant constant pour un fluide Newtonien. Elle s'exprime en Pa.s. L'unité couramment utilisée est le mPa.s appelée centipoise (cP).

La viscosité cinématique  $\nu$  est le rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique. Elle s'exprime en  $m^2/s$ . L'unité couramment utilisée est le  $mm^2/s$  appelée centistokes (cSt).

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

#### **I.2 Mesure expérimentale**

La mesure expérimentale de la viscosité fait l'objet des normes NFT60-100, ASTM D445-65 et IP 71/66. Ces méthodes consistent à mesurer le temps d'écoulement  $t$  d'une quantité de produit, soit à travers un tube capillaire, soit à travers un orifice calibré. La viscosité cinématique est déduite par la suite moyennant une relation du type:

$$\nu = C \cdot t - B / t \quad (2.73)$$

B et C étant des constantes caractéristiques du viscosimètre.

#### **I.3 Estimation des viscosités des corps purs**

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

<b>Auteurs</b>	<b>Equations</b>	
Andrade (1930)	$\eta = A \exp(B / T)$	(2.74) A et B constantes spécifiques pour chaque constituant
Orrick et Erbar (1974)	$\ln\left(\frac{\eta}{\rho_l + M}\right) = A + B / T$	(2.75) A et B: obtenus par sommation de contributions
Van Velzen et coll. (1972)	$\ln \eta = B(1 / T - 1 / T_0)$	(2.76) B et $T_0$ : obtenus par sommation de contributions
Zidelkheir-Chitour (1993)	$\eta = \eta(6) - P(1 - K^{(N-6)})$	(2.77) P et K constantes dépendant de la famille $\eta(6)$ : viscosité de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

### 1.4 Estimation des viscosités des mélanges de corps purs

Comme dans le cas des tensions superficielles, de nombreuses règles de mélange ont été proposées par différents auteurs. Elles sont de type:

$$F(\eta) = \sum F(\eta_i) \cdot x_i \quad (2.78)$$

$F(\eta)$  est une fonction du type  $\eta \ln \eta$  ou  $1/\eta$   
 $\eta_i$  : viscosité du constituant  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire ou volumique.

### 1.5 Estimation des viscosités des fractions pétrolières

Pour les fractions pétrolières, nous disposons de différentes méthodes de calcul de leurs viscosités. Parmi les plus utilisées nous citons celles qui permettent d'estimer les viscosités cinématiques:

Auteurs	Equations	
Additivité	$\eta = \eta_P X_P + \eta_N \cdot X_N + \eta_A \cdot X_A$	(2.79)
Abbott et Kaufmann (1970)	$\log v_T = A(\text{Kuop}, \text{API}) + \frac{B(\text{Kuop}, \text{API})}{\text{API} + C(\text{Kuop}, \text{API})}$ A, B et C sont des fonctions du Kuop et de la densité API	(2.80)
API (1983)	$\log v_T = A(\text{Kuop}) + \frac{B(\text{Kuop})}{\text{API} + C(\text{Kuop})}$ A, B et C sont des fonctions du Kuop	(2.81)
Beg, Amin et Hussain (1988)	$v = A \exp(B / T)$ A et B fonctions de la densité et de la température d'ébullition	(2.82)

## II. CORRELATIONS PROPOSEES

### II.1 Etablissement de la corrélation à 100°F

Pour corréler entre les viscosités et les nombres d'atomes de carbone des hydrocarbures purs, nous avons établi une équation du type:

$$\eta_{100^\circ\text{F}} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \quad (2.83)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendantes de la famille chimique et de la valeur du nombre d'atomes de carbone comme le montre le tableau 2.15.



Tableau 2.15: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.83).

Famille	$\theta$	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.1318446	-0.0023764687	0.0016079468	0.00044763445	0.999998
	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-6.51119	1.1957789	-0.060902763	0.0014056243	0.999996
1-Oléfines	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	-0.11857	0.065256058	-0.0045312189	5.7133261 10 <sup>-4</sup>	0.99997
	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-19.566887	2.988601	-0.14733972	0.0028195964	0.9998
Naphènes	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	1.7080095	-0.36948669	0.030080171	-4.0188134 10 <sup>-5</sup>	0.99997
	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-44.525051	6.7594952	-0.3343021	0.006151978	0.9998
Aromatiques	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.83514028	-0.15148439	0.012853782	0.00021028015	0.99993
	$\eta_{100^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-27.85911	4.2979711	-0.21661561	0.0041620594	0.99993

<sup>(1)</sup> corrélation valable entre C<sub>7</sub> et C<sub>16</sub>      <sup>(2)</sup> corrélation valable entre C<sub>16</sub> et C<sub>30</sub>

Dans la figure 2.22.A, nous avons représenté les courbes de lissage de la corrélation proposée précédemment dans le cas des quatre familles d'hydrocarbures. A nombre d'atomes de carbone constant, les viscosités augmentent des paraffines aux naphènes et l'écart entre les différentes familles augmente au fur et à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

La comparaison de la corrélation établie et celle de Van Velzen par rapport aux données de référence donne des écarts du même ordre de grandeur pour les deux méthodes, exception faite des aromatiques pour lesquels un écart maximal élevé est enregistré par la corrélation de Van Velzen. Les résultats de cette comparaison sont donnés dans le tableau 2.16

Tableau 2.16: Comparaison de la corrélation proposée avec la méthode de contributions de groupes de Van Velzen.

$\theta$	Famille	Méthodes	% MAX	% AAD
$\eta_{100^\circ\text{F}}$	n-Paraffines	Corrélation proposée	2.1	0.2
		Van Velzen et coll. (1972)	3.9	0.6
	1-Oléfines	Corrélation proposée	2.8	0.5
		Van Velzen et coll. (1972)	4.3	0.8
	Naphènes	Corrélation proposée	2.4	0.6
		Van Velzen et coll. (1972)	2.3	0.3
	Aromatiques	Corrélation proposée	1.7	0.5
		Van Velzen et coll. (1972)	10.6	2.7

## II.2 Etablissement de la corrélation à 210°F

Comme dans le cas de la viscosité à 100°F, l'équation sélectionnée pour corréler entre les viscosités à 210°F avec les nombres d'atomes de carbone des hydrocarbures purs est un polynôme de degrés 3, soit:

$$\eta_{210^\circ\text{F}} = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.84)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendant de la famille chimique et de la valeur du nombre d'atomes de carbone comme le montre le tableau 2.17.

Tableau 2.17: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.84).

Famille	$\theta$	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.10684525	-0.011834952	0.003777287	$4.1781245 \cdot 10^{-6}$	0.99997
	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-1.3763784	0.23762788	-0.010375561	0.00027476417	0.99991
1-Oléfines	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.040958395	0.0053602502	0.001937544	$5.1968114 \cdot 10^{-5}$	0.99997
	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-3.0858014	0.49962858	-0.023913135	$4.9967538 \cdot 10^{-4}$	0.99989
Naphènes	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.068811784	0.018562253	0.0015814454	$8.8216138 \cdot 10^{-5}$	0.9997
	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-4.9115158	0.81269963	-0.039615657	$7.7581303 \cdot 10^{-4}$	0.99997
Aromatiques	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(1)}$ (cP)	0.47898389	-0.09489315	0.010692634	-0.00017238789	0.9998
	$\eta_{210^\circ\text{F}}^{(2)}$ (cP)	-3.6209345	0.62070449	-0.031125932	0.00064744169	0.99997

<sup>(1)</sup> corrélation valable entre C<sub>7</sub> et C<sub>16</sub>    <sup>(2)</sup> corrélation valable entre C<sub>16</sub> et C<sub>30</sub>

La figure 2.22.B représente les courbes de lissage de la corrélation proposée pour la viscosité à 210°F dans le cas des quatre familles d'hydrocarbures. Les observations faites dans le cas des viscosités des hydrocarbures purs à 100°F restent valides dans ce cas.

La comparaison de la corrélation établie à 210°F ainsi que celle proposée par Van Velzen et coll par rapport aux données de référence a donné des écarts plus faibles dans le cas de la corrélation établie. Les écarts enregistrés par la méthode de Van Velzen sont assez élevés dans le cas des naphènes et aromatiques. Les résultats de cette comparaison sont donnés dans le tableau 2.18.

Tableau 2.18: Comparaison de la corrélation proposée avec la méthode de contributions de groupes de Van Velzen et coll.

$\theta$	Famille	Méthodes	% MAX	% AAD
$\eta_{210^\circ\text{F}}$	n-Paraffines	Corrélation proposée	1.2	0.3
		Van Velzen et coll. (1972)	3.9	1.1
	1-Oléfines	Corrélation proposée	0.7	0.2
		Van Velzen et coll. (1972)	4.1	1.2
	Naphènes	Corrélation proposée	1.6	0.4
		Van Velzen et coll. (1972)	7.4	2.1
	Aromatiques	Corrélation proposée	1.9	0.3
		Van Velzen et coll. (1972)	7.9	2.0

### II.3 Établissement de la corrélation en fonction de la température

La corrélation des données des viscosités en fonction de la température a permis de sélectionner une équation du même type que celle proposée par Van Velzen et coll., soit:

$$\eta = \exp ( A+B/T ) \quad (2.85)$$

Les constantes A et B, obtenues à partir de la régression des données des viscosités en fonction de la température, ont été corrélées avec le nombre d'atomes de carbone et ce pour chaque famille homologue. Les équations permettant de déterminer ces constantes sont de la forme polynôme de degrés 3.

$$\phi = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.86)$$

Le paramètre  $\phi$  correspond aux constantes A et B de l'équation (2.85).

Dans ces équations, les constantes a, b, c et d sont données pour chacune des familles dans le tableau 2.19.

**Tableau 2.19- Constantes de l'équation (2.86).**

Familles		a	b	c	d
n-paraffines	A	-2.14532	-0.39858	0.0197014	-0.000302236
	B	-449.989	263.957	-10.4548	0.152866
1-oléfines	A	-1.9325	-0.364871	0.014252	-0.00018425
	B	-563.68	251.25	-8.46356	0.1118
n-alkylcyclohexanes	A	-0.55285687	-0.57343444	0.020333101	-0.0002630147
	B	-851.24581	318.15033	-10.516538	0.14037068
n-alkylbenzènes	A	-1.33822	-0.474069	0.0187287	-0.000261483
	B	-617.962	280.443	-9.81133	0.138411

Les écarts obtenus à partir de la corrélation établie par rapport aux données des tables sont variables. D'une manière générale, ces écarts sont élevés lorsque la température est proche du point de congélation de l'hydrocarbure et diminuent au fur et à mesure que la température est plus élevée. Ainsi, nous avons enregistré des écarts maximum allant jusqu'à 12% dans le cas des n-paraffines, 10% pour les 1-oléfines, 11.5% pour les naphènes et 25% pour les aromatiques. Des écarts aussi élevés restent cependant acceptables comparés aux écarts enregistrés par d'autres méthodes dans la littérature.

#### **II.4 Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures**

Les viscosités dynamiques à 100°F et 210°F des mélanges d'hydrocarbures ont été calculées par les corrélations établies et par des méthodes citées dans la littérature, puis comparées aux valeurs obtenues à partir de l'additivité des données expérimentales (Figures 2.23A et 2.23B). Tout d'abord, nous remarquons que la corrélation proposée en fonction de la température (corrélation 2) donne des résultats se rapprochant de ceux obtenus par les corrélations établies à 100°F et 210°F. Les écarts enregistrés par les autres méthodes restent élevés, en particulier pour la corrélation de l'API. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'additivité des viscosités n'est pas totalement vérifiée.

#### **II.5 Application des corrélations établies aux fractions pétrolières**

Les calculs des viscosités des fractions pétrolières à 100°F et 210°F par différentes méthodes ont été menés et comparés aux valeurs données par la corrélation de l'API prise comme référence (Figures 2.24A et 2.24B).

Les différentes corrélations présentent des écarts élevés par rapport à l'API, moins importants dans le cas des corrélations proposées pour les fractions légères et moyennes et d'une manière générale les écarts enregistrés à 210°F sont inférieurs à ceux obtenus à 100°F.

D'une manière générale, les écarts élevés sont engendrés par différents facteurs dont, principalement, l'additivité et l'imprécision de la composition dans le cas des fractions lourdes.

En définitive, les corrélations proposées donnent des écarts importants. Il est possible que les grandeurs de mélange soient déterminantes et interviennent certainement dans la valeur de la propriété.

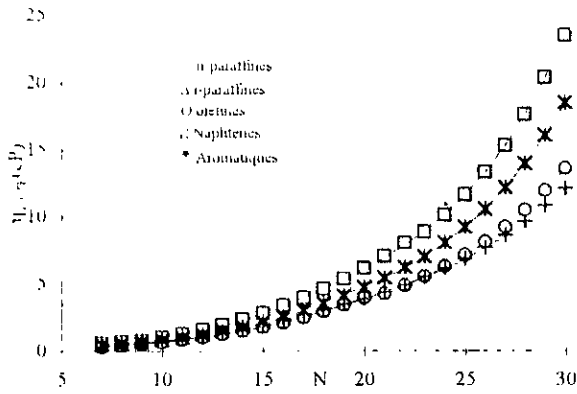


Figure 2.22A: Viscosités dynamiques à 100°F des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

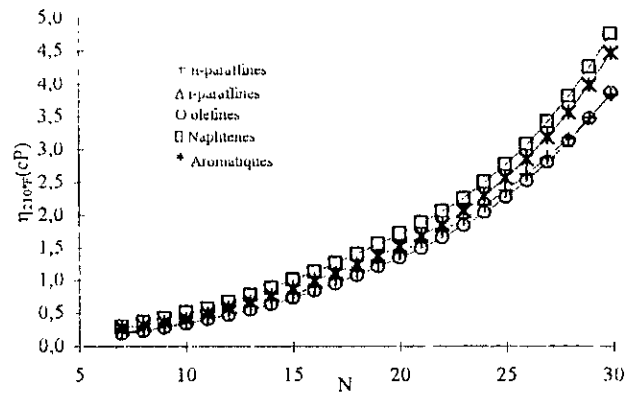


Figure 2.22B: Viscosités dynamiques à 210°F des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

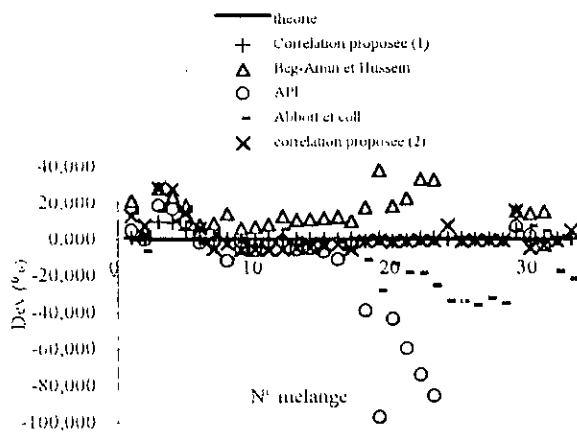


Figure 2.23A: Écarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 100°F des mélanges d'hydrocarbures

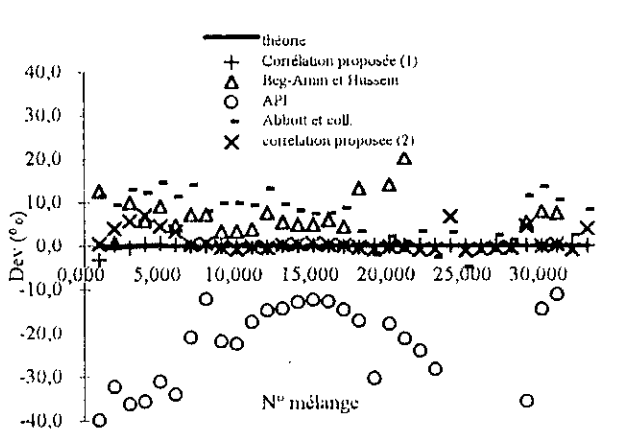


Figure 2.23B: Écarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 210°F des mélanges d'hydrocarbures

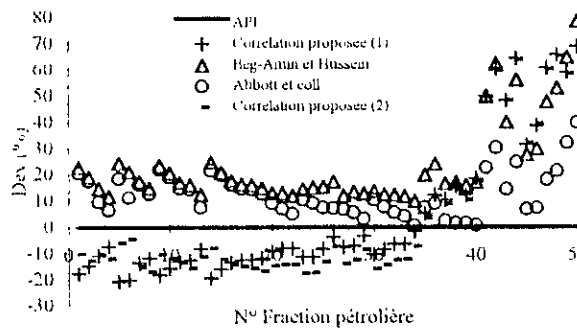


Figure 2.24A: Écarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 100°F des fractions pétrolières

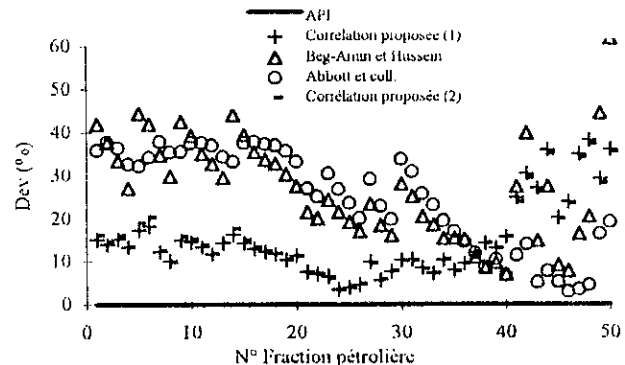


Figure 2.24B: Écarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 210°F des fractions pétrolières

## PROPRIETES CRITIQUES

### A. FONDEMENT THERMODYNAMIQUE

Dans un diagramme de coordonnées pression et température (figure 2.25), les équilibres de sublimation, fusion et vaporisation d'une substance pure sont représentés par trois courbes qui passent par le point triple où coexistent trois phases en équilibre. La courbe de vaporisation est limitée quant à elle au point critique "C", borne au delà de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible. Ce point qui a pour coordonnées  $T_c$ ,  $P_c$  et  $V_c$  (température, pression et volume critiques) correspond à l'identité des propriétés du liquide et de la vapeur. Plus particulièrement, la chaleur de vaporisation devient nulle en ce point.

Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée, qui se rejoignent au point critique (figure 2.26). Pour une pression et une température égales respectivement à la pression et à la température critiques, les compositions des deux phases deviennent identiques.

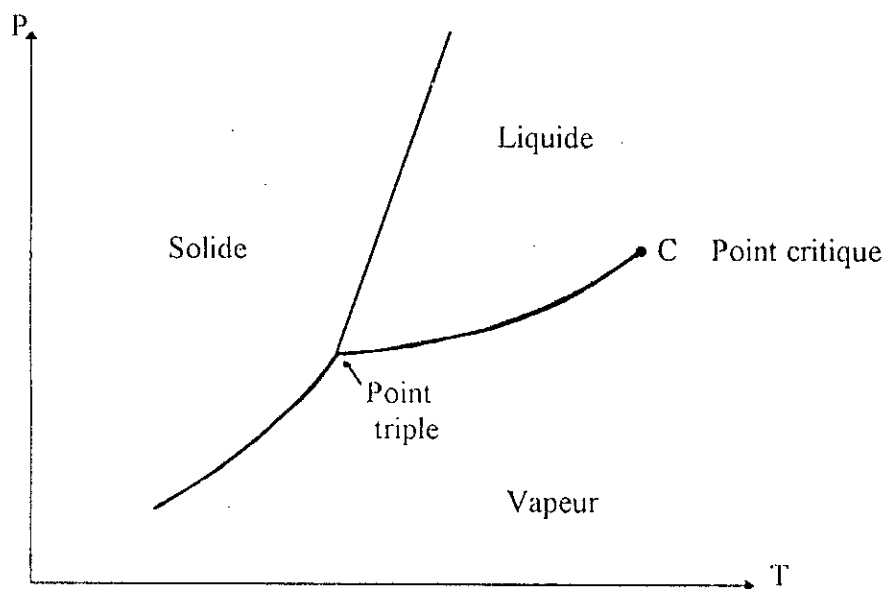


Figure 2.25: Diagramme de phases d'un corps pur

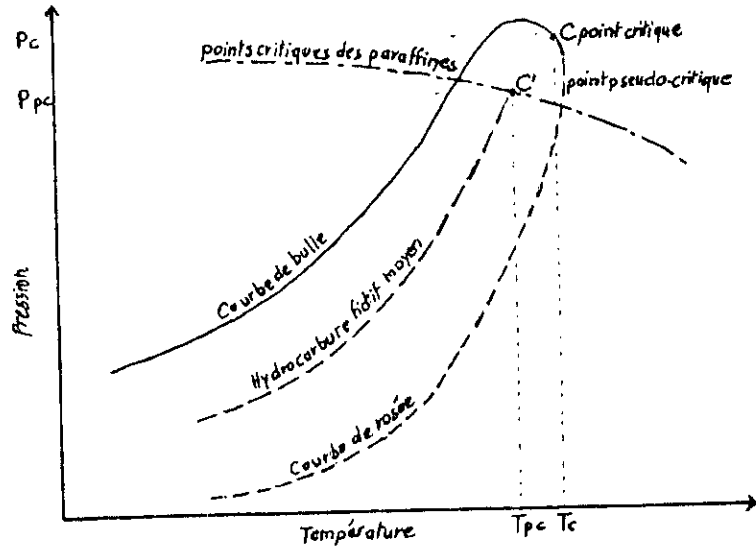


Figure 2.26: Diagramme de phases d'un mélange de corps purs

### B. MESURE EXPERIMENTALE DES PARAMETRES CRITIQUES

La détermination expérimentale des propriétés critiques nécessite un appareillage assez coûteux et sophistiqué. Le principe de mesure pour un fluide consiste à chauffer celui-ci jusqu'à la disparition du ménisque séparant les phases liquide et vapeur et formation d'un brouillard opalescent. La température, la pression et le volume correspondants à cet état ne sont autres que les propriétés critiques.

Deux méthodes ont été citées dans la littérature: celle dite de l'ampoule (Smith et Teja, 1987) et la méthode de l'écoulement (Rosenthal et Teja, 1989). Ces deux méthodes sont dotées d'un dispositif d'enregistrement et de visualisation par vidéo, l'ensemble relié à un ordinateur pour le contrôle de l'opération de mesure.

## C. TEMPERATURE CRITIQUE

### 1. PARTIE THEORIQUE

#### 1.1 Estimation de la température critique des corps purs

Les températures critiques des corps purs peuvent être générées soit à partir des méthodes de contributions de groupes ce qui exige la connaissance de la structure chimique, soit encore par des méthodes empiriques. Parmi ces méthodes, nous citons les méthodes de Lydersen (1955), Nokay (1959), Ambrose (1980), Klincewicz et Reid (1984), Joback et Reid (1984), Sanchez (1985), Zidelkheir-Chitour (1993), Constantinou et al. (1994), Riazi et El-Sahhaf (1995), ect...

Nous donnons ci-après les équations des méthodes les plus connues et faisant intervenir la structure chimique des molécules:

Auteurs	Equations	
Lydersen (1955)	$T_c = T_b [0.567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1}$	(2.87) $\delta T$ : incrément
Joback et Reid (1984)	$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1}$	(2.88)
Nokay (1959)	$\log T_c = A + B \log (SpGr) + C \log T_b$	(2.89) A, B, C, D: constantes dépendant de la famille
Ambrose (1980)	$T_c = T_b [1 + (1.242 + \sum \delta T)^{-1}]$	(2.90)
Fedors (1982)	$T_c = 535 [\log(m + \sum \delta T) - 0.350]$	(2.91) m : constante
Zidelkheir et Chitour (1993)	$T_c = T_c(7) + P(1 - K(N - 7))$	(2.92) P et K constantes dépendant de la famille $T_c(7)$ : température critique de l'hydrocarbure à 7 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$\exp(T_c / 181.128) = \sum \delta T$	(2.93)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$(T_c / T_b)^{-1} = a - \exp(b - cM^d)$	(2.94) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

#### 1.2 Estimation de la température critique des mélanges de corps purs

Pour les mélanges de corps purs, il a été remarqué que les coordonnées du point critique vrai, situé à la jonction des courbes de bulle et de rosée, ne vérifient pas les équations des états correspondants. De ce fait, il est apparu nécessaire d'introduire de nouveaux paramètres au même titre que les propriétés critiques des corps purs, afin que la loi des états correspondants puisse être étendue aux mélanges. Ainsi, en établissant une équivalence entre le mélange et un hydrocarbure pur paraffinique dont la courbe de tension de vapeur est comprise entre les courbes de bulle et de rosée du mélange, un nouveau point critique C' a été défini, situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure fictif et du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques (figure 2.26). Ce nouveau point critique C' est appelé point pseudo-critique du mélange et a pour coordonnées:

$T_{pc}$  : température pseudo-critique



P<sub>pc</sub> : pression pseudo-critique  
 et V<sub>pc</sub> : volume pseudo-critique

Les propriétés pseudo-critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY (1936) qui s'exprime comme suit dans le cas de la température pseudo-critique:

$$T_{pc} = \sum x_i \cdot T_{c_i} \quad (2.95)$$

Dans cette équation, x<sub>i</sub> représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange et T<sub>c<sub>i</sub></sub> sa température critique.

### 1.3 Estimation de la température critique des fractions pétrolières

Les températures critiques des fractions pétrolières peuvent être déterminées en utilisant l'additivité lorsque la composition par familles chimiques est disponible. Dans le cas contraire, nous disposons de nombreuses corrélations qui nécessitent la connaissance d'autres paramètres physiques tels que la température moyenne d'ébullition et la specific-gravity. Nous citons quelques unes des méthodes parmi les plus connues.

Auteurs	Equations
Additivité	$T_{c_{FP}} = T_{c_P} \cdot X_P + T_{c_N} \cdot X_N + T_{c_A} \cdot X_A \quad (2.96)$
Lee et Kesler (1976)	$T_c = 341.7 + 811 \cdot SpGr + (0.4244 + 0.1174 SpGr) T_{mav} + (0.4669 - 3.2623 SpGr) \cdot 10^5 / T_{mav} \quad (2.97)$
Riazi et Daubert (1980)	$T_c = 24.2787 T_{mav}^{-2.3125} \cdot SpGr^{2.3201} \quad (2.98)$
Watanasiri et coll. (1985)	$\ln T_c = -0.00093906 T_{mav} + 0.03095 \ln M + 1.11067 \ln T_{mav} + M \left( 0.078154 \cdot SpGr^{1/2} + -0.061061 \cdot SpGr^{1/3} - 0.016943 SpGr \right) \quad (2.99)$
Riazi et Daubert (1987)	$T_c = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (2.100)$ (θ <sub>1</sub> , θ <sub>2</sub> ) couples de paramètres tels que (T <sub>mav</sub> , SpGr); (T <sub>mav</sub> , I) et (M, SgGr) dont dépendent les valeurs des constantes.

Si la fraction pétrolière contient un nombre fini d'hydrocarbures (cas des fractions légères) et si sa composition qualitative et quantitative est connue, la règle d'additivité de l'équation (2.95) peut être utilisée.

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

Une fois toutes les données acquises, nous avons corrélé les propriétés critiques avec le nombre d'atomes de carbone pour chacune des cinq familles étudiées en effectuant le lissage des courbes T<sub>c</sub> = f(N).

La corrélation établie est de la forme :

$$T_c(K) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.101)$$

a, b, c et d sont des constantes qui dépendent de la famille de l'hydrocarbure. Leurs valeurs sont données dans le tableau 2.20, ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  enregistré pour chacune des familles chimiques.

**Tableau 2.20: Constantes a, b, c et d de l'équation (2.101).**

Famille	a	b	c	d	$R^2$
<b>n-Paraffines</b>	103.75202	2233.8121	98.002306	-0.53374598	0.998
<b>i-Paraffines</b>	196.75343	2428.746	141.90032	-0.60736232	0.998
<b>1-Oléfines</b>	90.329687	2214.5939	92.094789	-0.53082785	0.998
<b>Naphtènes</b>	-158.01284	2557.2583	83.559087	-0.36096529	0.997
<b>Aromatiques</b>	51.224035	1905.8379	52.388722	-0.45859314	0.998

La représentation graphique de cette corrélation est donnée dans la figure 2.27 pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Les températures critiques de ces derniers augmentent lorsque les hydrocarbures deviennent de plus en plus lourds. A nombre d'atomes de carbone constant, nous remarquons que les températures critiques croissent des i-paraffines aux n-paraffines, les 1-oléfines étant intermédiaires. Concernant les deux autres familles, leurs températures sont plus élevées que celles des familles précédentes, cependant nous remarquons que pour des nombres d'atomes de carbone inférieurs à 16, les aromatiques possèdent les températures les plus élevées et qu'au delà, ce sont les naphtènes qui ont les températures critiques les plus importantes.

La corrélation proposée est comparée aux méthodes de contributions de groupes citées dans la littérature. Les écarts moyens et maximum enregistrés par chacune des méthodes par rapport aux données de référence sont donnés dans le tableau 2.21. La corrélation proposée présente des écarts qui ne dépassent pas 2%, bien que ceux-ci sont parfois supérieurs aux écarts enregistrés par les autres méthodes de contributions de groupes.

**Tableau 2.21: Comparaison de la corrélation établie avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	1.4	0.6
	Joback et Reid (1984)	0.5	0.2
	Ambrose (1978)	3.8	0.7
	Zidelkheir et Cchitour (1993)	6.5	1.4
	Constantinou et coll. (1994)	6.2	1.9
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	5.5	1.1
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	1.9	0.5
	Joback et Reid (1984)	1.8	0.7
	Ambrose (1978)	3.7	2.0
	Constantinou et coll. (1994)	5.0	2.0
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	1.4	0.6
	Joback et Reid (1984)	0.6	0.1
	Ambrose (1978)	3.5	0.8
	Zidelkheir et Chitour (1993)	7.2	1.8
	Constantinou et coll. (1994)	5.9	1.8

Tableau 2.21 (Suite).

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
Naphtésènes	Corrélation proposée	2.0	0.5
	Joback et Reid (1984)	2.0	0.2
	Ambrose (1978)	2.2	0.7
	Constantinou et coll. (1994)	5.6	2.5
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	2.6	0.8
Aromatiques	Corrélation proposée	1.1	0.4
	Joback et Reid (1984)	0.7	0.2
	Ambrose (1978)	2.1	0.6
	Zidelkheir et Chitour (1993)	4.2	0.9
	Constantinou eet coll. (1994)	4.9	2.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	3.4	0.8

## 11.2 Application de la corrélation proposée aux mélanges de corps purs

En utilisant la règle d'additivité de Kay, nous avons calculé les températures critiques des 33 mélanges d'hydrocarbures simulant des fractions pétrolières et ce, à partir de la corrélation établie. Le calcul à partir de corrélations recommandées dans la littérature a également été effectué pour les différents mélanges. En prenant comme référence la valeur de la température critique obtenue en pondérant moléculairement les valeurs des températures critiques recueillies des tables, nous avons comparé les différentes corrélations entre-elles. Les écarts obtenus par les différentes méthodes de calcul (Figure 2.28) montrent que la corrélation de Riazi-Daubert est celle qui se rapproche le plus de ce que prévoit la théorie, suivie de très près par notre corrélation, viennent ensuite les corrélations de Watanasiri et de Lee-Kesler. Les écarts maximum obtenus par la corrélation proposée et celle de Riazi-Daubert sont cependant égales et ne dépassent pas les 1.2%.

## 11.3 Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières

Le calcul des températures critiques des cinquante fractions pétrolières par les corrélations établies ainsi que par d'autres méthodes recommandées dans la littérature a été effectué et en prenant comme référence la méthode de Riazi-Daubert, nous avons comparé les différentes méthodes entre-elles.

la figure 2.29 montre que notre corrélation donne des écarts faibles (inférieurs à 2%) dans le cas des fractions moyennes; pour les autres fractions, les écart atteignent les 6%. La méthode de Riazi et El-Sahhaf fournit des résultats du même ordre que la corrélation proposée. Quant aux deux autres méthodes, elles présentent de plus faibles écarts, en particulier la méthode de Lee-Kesler qui présente des écarts pratiquement constants pour tout l'intervalle de température d'ébullition.

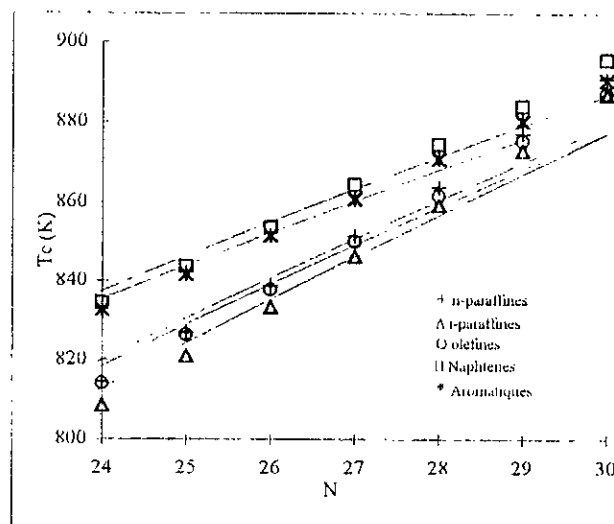
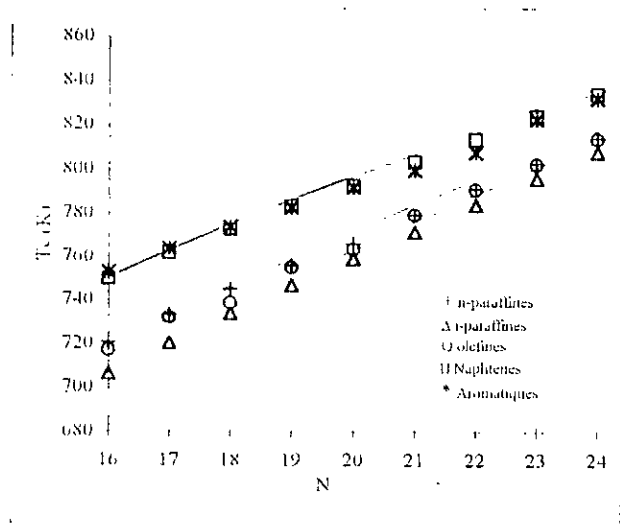
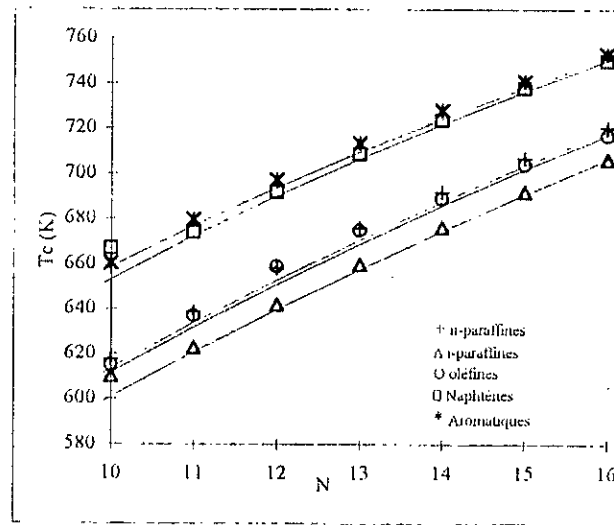
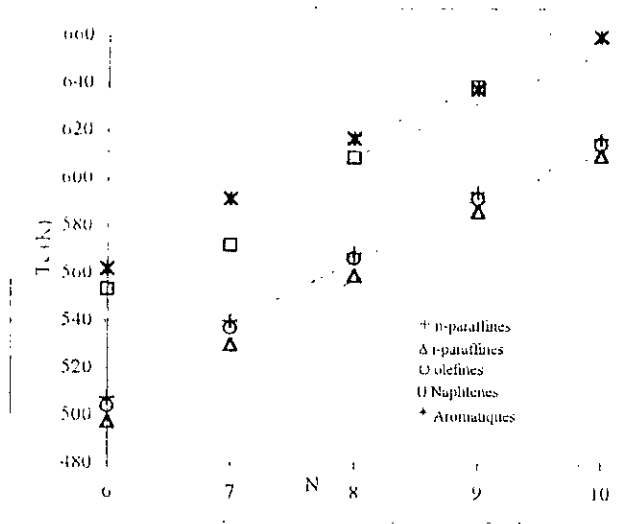
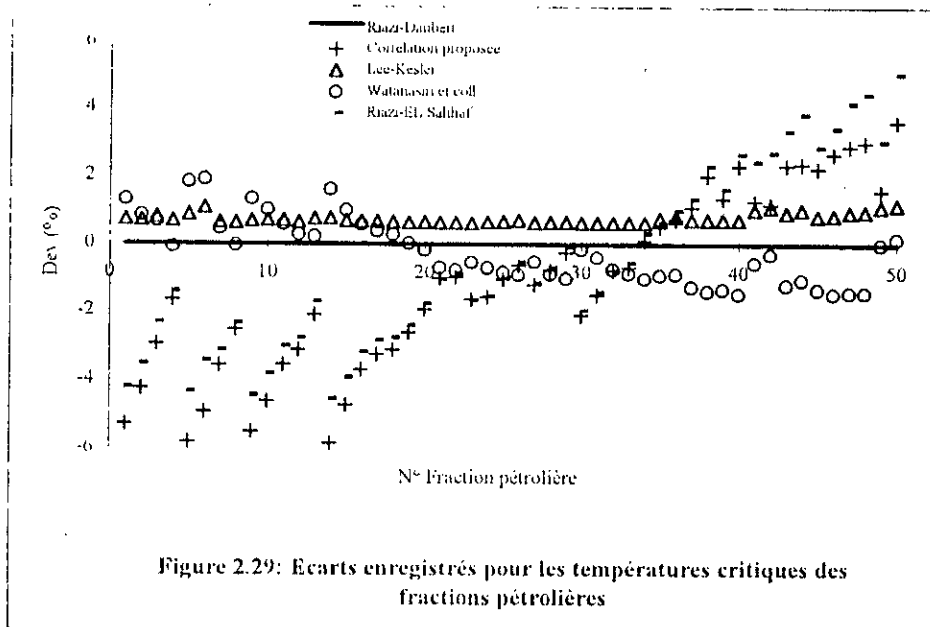
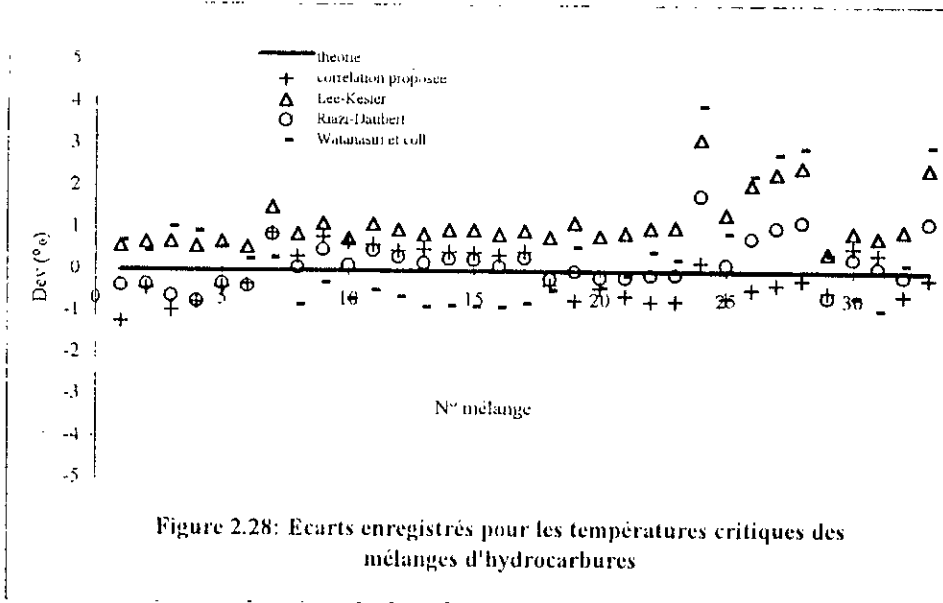


Figure 2.27 : Températures critiques des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone



## D. PRESSION CRITIQUE

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Estimation de la pression critique des corps purs

Parmi les méthodes qui permettent de prédire les pressions critiques des corps purs, nous présentons ci-dessous celles considérées comme les plus importantes.

Auteurs	Equations	
Lydersen (1955)	$P_c = M(\sum \delta P + 0.34)^{-2}$	(2.102) $\delta P$ : incrément
Joback et Reid (1984)	$P_c = (0.133 + 0.0032 \cdot n - \sum \delta P)^{-2}$	(2.103) n: nombre d'atomes dans la molécule
Ambrose (1980)	$P_c = M(0.339 + \sum \delta P)^{-2}$	(2.104)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6))$	(2.105) P et K: constantes dépendant de la famille ; P <sub>c</sub> (6): pression critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$(P_c - 13.705)^{-0.5} = 0.10022 + \sum \delta P$	(2.106)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$P_c = a - \exp(b - cM^d)$	(2.107) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

#### I.2 Estimation des pressions critiques des mélanges de corps purs

La règle de Kay (1936) relative au calcul des pressions pseudo-critiques des mélanges s'écrit:

$$P_{pc} = \sum x_i \cdot P_{c_i} \quad (2.108)$$

$x_i$  et  $P_{c_i}$  sont respectivement la fraction molaire et la pression critique du constituant  $i$  dans le mélange.

#### I.3 Estimation des pressions critiques des fractions pétrolières

Les pressions critiques des fractions pétrolières peuvent être estimées en utilisant différentes corrélations dont les plus connues sont celles de Lee-Kesler (1976), Riazi-Daubert (1980) et Watanasiri et coll. (1985).

Auteurs	Equations
Additivité	$Pc_{FP} = Pc_P \cdot X_P + Pc_N \cdot X_N + Pc_A \cdot X_A$ (2.109)
Lee et Kesler (1976)	$\ln Pc = 83634 - 0566 / SpGr - (0.24244 + 2.2898 / SpGr + 0.11857 / SpGr^2) 10^{-3} \cdot T_{max} + (1.4685 + 3.648 / SpGr + 1.6977 / SpGr^2) \cdot 10^{-10} \cdot T_{max}^3$ (2.110)
Riazi et Daubert (1980)	$Pc = 3.12281 T_{max}^{-2.3125} SpGr^{2.3201}$ (2.111)
Watanasiri et coll. (1985)	$\ln Pc = 3.9543 + 0.70682(Tc / Vc)^{0.8} - 4.8400M / Tc - 0.15919Tb / M$ (2.112)
Riazi et Daubert (1987)	$Pc = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (2.113) ( $\theta_1, \theta_2$ ) couples de paramètres tels que ( $T_{max}, SpGr$ ): ( $T_{max}, I$ ) et ( $M, SgGr$ ) dont dépendent les valeurs des constantes.

## II. CORRELATION PROPOSEES

### II.1 Etablissement des corrélations pour les corps purs

Le même type d'équation que celui établi dans le cas de la température critique a été sélectionné pour les pressions critiques des hydrocarbures des différentes familles chimiques, soit:

$$Pc(\text{bar}) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.114)$$

Les valeurs des constantes a, b, c et d sont données dans le tableau 2.22 , ainsi que les coefficients de corrélation R<sup>2</sup>.

Tableau 2.22: Constantes a, b, c et d de l'équation (2.114).

Famille	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	-10.3046176	76.71644977	6.7101415	0.89333282	0.998
i-Paraffines	-1.21052866	48.9015455	8.7689578	1.4361535	0.9995
1-Oléfines	0.79870197	45.5027706	9.129963	1.6950603	0.9993
Naphtènes	-4.81213014	170.949947	2.139151	1.0015065	0.998
Aromatiques	-4.96004174	329.712958	1.181599	1.0138702	0.9994

Dans la figure 2.30, nous avons tracé les courbes montrant l'ajustement des données recueillies par la corrélation proposée et ce pour les cinq familles d'hydrocarbures. Cette figure permet de constater également que les pressions critiques diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente pour les différentes familles chimiques. Les valeurs des pressions critiques augmentent des i-paraffines aux aromatiques pour un même nombre d'atomes de carbone. Nous remarquons également que les courbes des pressions critiques convergent vers la pression critique de la paraffine hypothétique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  dans laquelle le nombre  $n$  de groupement  $-\text{CH}_2-$  est grand.

La corrélation proposée est comparée dans le tableau 2.23 aux méthodes de contributions de groupes de la littérature. Bien que certains écarts enregistrés par la corrélation proposée atteignent les 5%, elle reste tout de même celle qui se rapproche le plus des données de référence comparativement aux autres méthodes de contributions de groupes. En terme d'écarts moyens, la corrélation proposée présente des écarts inférieurs à 2% par rapport aux données de référence, ce qui reste tout à fait acceptable. Les écarts élevés obtenus dans le cas des autres méthodes ont été enregistrés pour les hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20. Pour ces derniers, les valeurs des pressions critiques étant faibles (jusqu'à 6 bar), l'écart entre les valeurs se fait ressentir beaucoup plus que dans le cas des hydrocarbures plus légers dont les pressions critiques sont 5 à 6 fois plus grandes.

**Tableau 2.23: Comparaison de la corrélation établie avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	5.3	2.0
	Joback et Reid (1984)	8.9	2.4
	Ambrose (1978)	40.0	13.5
	Zidelkheir et Chitour (1993)	18.9	6.8
	Constantinou et coll. (1994)	11.4	5.0
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	11.9	5.1
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	2.4	0.5
	Joback et Reid (1984)	5.4	0.9
	Ambrose (1978)	70.7	34.3
	Constantinou et coll. (1994)	11.8	3.8
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	3.9	0.9
	Joback et Reid (1984)	5.0	0.8
	Ambrose (1978)	39.1	15.7
	Zidelkheir et Chitour (1993)	33.4	14.7
	Constantinou et coll. (1994)	10.0	3.5
<b>Naphtènes</b>	Corrélation proposée	4.3	1.0
	Joback et Reid (1984)	5.2	0.7
	Ambrose (1978)	36.0	14.1
	Constantinou et coll. (1994)	8.1	3.1
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	34.8	13.4
<b>Aromatiques</b>	Corrélation proposée	3.2	0.8
	Joback et Reid (1984)	2.6	0.6
	Ambrose (1978)	31.7	10.4
	Zidelkheir et Chitour (1993)	27.9	11.2
	Constantinou et coll. (1994)	7.2	2.2
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	26.1	9.4



## **II.2 Application de la corrélation proposée aux mélanges de corps purs**

Pour les mélanges d'hydrocarbures M1 à M33 de compositions connues, nous avons utilisé la corrélation proposée pour le calcul de leur pression critique. A titre de comparaison, le calcul de cette propriété a été effectué à partir d'autres corrélations citées dans la littérature. Les écarts enregistrés par chacune des méthodes par rapport aux valeurs obtenues par pondération molaire des pressions critiques de référence sont évalués et représentés sur la figure 2.31.

L'examen des écarts permet de déduire que la corrélation proposée donne l'écart moyen le plus faible par rapport aux valeurs de références, contrairement à la corrélation de Riazi-Daubert qui a fourni la valeur la plus élevée. Les deux autres méthodes étant intermédiaires.

D'une manière générale, les différentes méthodes utilisées présentent des écarts élevés, le plus souvent dans le cas des mélanges plus ou moins lourds.

## **II.3 Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières**

Pour les cinquante fractions pétrolières issues des différents pétroles bruts, nous avons utilisé la corrélation établie ainsi que d'autres méthodes de calcul données dans la littérature pour le calcul de leurs pressions critiques. La méthode de Riazi-Daubert est prise comme référence et les écarts enregistrés par chacune des méthodes de calcul par rapport à la référence sont portés sur le graphique de la figure 2.32. La corrélation proposée ainsi que celle de Riazi- El Sahaf donnent toute deux des écarts pour les fractions légères et moyennes. Dans le cas des fractions lourdes, les écarts enregistrés sont assez importants et atteignent les 20%. La méthode de Watanasiri et coll. a fourni, quant à elle, des écarts faibles, uniquement dans le cas des fractions moyennes. Enfin, la corrélation de Lee-Kesler est celle qui se rapproche le plus de la méthode de référence. En terme d'écart moyen, la corrélation de Lee-Kesler donne le plus faible écart absolu de 3.1%, suivie de notre corrélation qui a enregistré un écart de 4.5%.

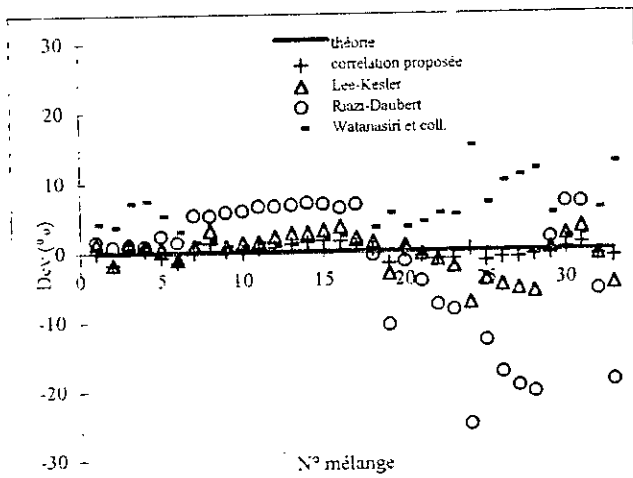
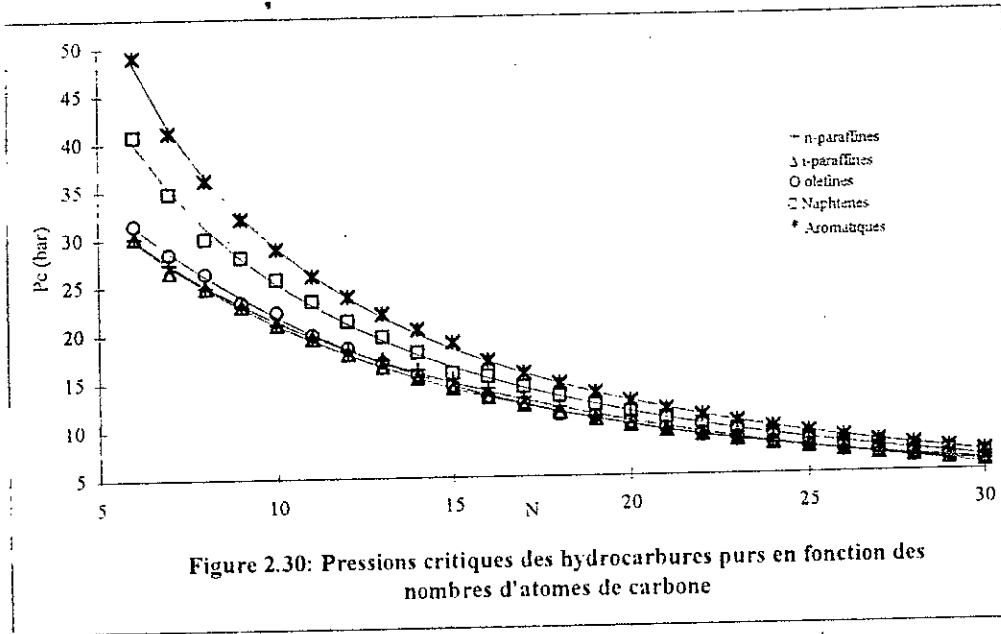


Figure 2.31: Ecarts enregistrés pour les pressions critiques des mélanges d'hydrocarbures

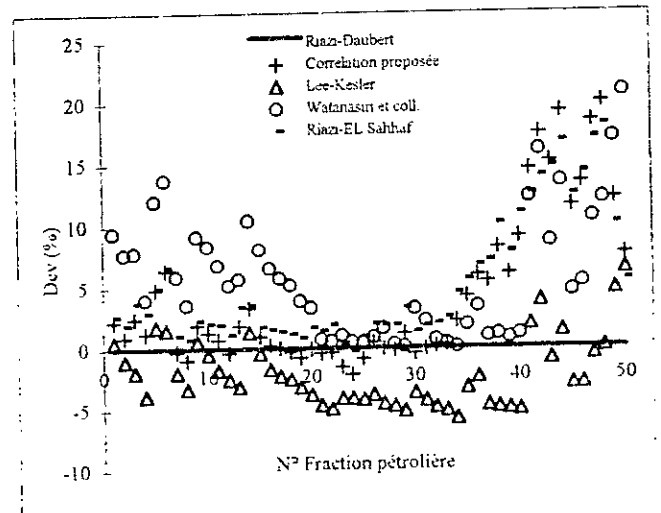


Figure 2.32: Ecarts enregistrés pour les pressions critiques des fractions pétrolières

## E. VOLUME CRITIQUE

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Estimation des volumes critiques des corps purs

Parmi les méthodes de détermination des volumes critiques des corps purs, nous pouvons citer les méthodes suivantes:

Auteurs	Equations	
Lydersen (1955)	$V_c = 40 + \sum \delta V \delta$	(2.115) $\delta V$ : incrément
Riedel (1954)	$V_c = RT_c / P_c [3.72 + 0.26(\alpha - 7.0)]^{-1}$	(2.116)
	$\alpha = 0.9076 [1 + \ln P_c / (T_{cr} - 1)]$	(2.117)
Joback et Reid (1984)	$V_c = 17.5 + \sum \delta V$	(2.118)
Ambrose (1980)	$V_c = 40 + \sum \delta V \delta$	(2.119)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$V_c = V_c(6) + K(N - 6)$	(2.120) K: constante dépendant de la famille ; V <sub>c</sub> (6): volume critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$V_c = \sum \delta V - 0.00435$	(2.121)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$(V_c / M)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d)$	(2.122) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

#### I.2 Estimation des volumes critiques des mélanges de corps purs

Le volume pseudo-critique des mélanges de corps purs s'obtient lui aussi moyennant la règle de Kay (1936) en pondérant les volumes critiques des constituants en moles:

$$V_{pc} = \sum x_i \cdot V_{ci} \quad (2.123)$$

$V_{pc}$  est le volume pseudo-critique du mélange;  
 $x_i$  et  $V_{ci}$  étant respectivement la fraction molaire et le volume critique du constituant  $i$  dans le mélange

### I.3 Estimation des volumes critiques des fractions pétrolières

Riazi-Daubert (1980). (1987) ainsi que Watanasiri et al. (1985) ont proposé des corrélations pour l'estimation des volumes critiques des fractions pétrolières de même type que celles proposées pour les températures et pressions critiques. Les équations qu'ils proposent sont les suivantes :

Auteurs	Equations
Additivité	$V_{c_{ijp}} = V_{c_p} \cdot X_p + V_{c_N} \cdot X_N + V_{c_A} \cdot X_A$ (2.124)
Riazi et Daubert (1980)	$V_c = 7.5214 \times 10^5 T_{\text{max}}^{0.2896} \text{SpGr}^{0.7666}$ (2.125)
Watanasiri et al. (1985)	$\ln V_c = 80.4479 - 129.8083\text{SpGr} + 63.1750\text{SpGr}^2 - 13.1750\text{SpGr}^3 + 1.10108 \ln M + 42.1958 \ln \text{SpGr}$ (2.126)
Riazi et Daubert (1987)	$V_c = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (2.127) $(\theta_1, \theta_2)$ couples de paramètres tels que $(T_{\text{max}}, \text{SpGr})$ ; $(T_{\text{max}}, I)$ et $(M, \text{SpGr})$ dont dépendent les valeurs des constantes.

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement des corrélations

En portant les volumes critiques en fonction du nombre d'atomes de carbone pour chacune des familles étudiées, nous avons obtenu des droites, d'où l'équation linéaire proposée:

$$V_c(10^{-3} \text{m}^3 / \text{mole}) = a + b \cdot N \quad (2.128)$$

Les constantes a et b ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont donnés dans le tableau 2.24 pour chaque famille d'hydrocarbures.

Tableau 2.24: Constantes a et b de l'équation (2.128).

Famille	a	b	$R^2$
n-Paraffines	41.957692	55.713462	0.99992
i-Paraffines	32.373846	55.879231	0.99998
1-Oléfines	30.203666	55.539394	0.9994
Naphtènes	-29.425385	55.908077	0.99998
Aromatiques	-64.986923	55.740385	0.9997

La représentation graphique de cette corrélation est donnée dans la figure 2.33 dans le cas des cinq familles étudiées. Les aromatiques possèdent les volumes les plus faibles tandis que les n-paraffines ont les volumes critiques les plus élevés. Les autres familles possédant des valeurs intermédiaires

La corrélation proposée est comparée aux valeurs de référence et a fourni les écarts donnés dans le tableau 2.25. D'autres méthodes de contributions de groupes sont également testées. Notre méthode fournit des écarts par rapport aux données de référence du même ordre, sinon plus faibles que ceux obtenus par les autres méthodes.

**Tableau 2.25: Comparaison de la corrélation établie avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

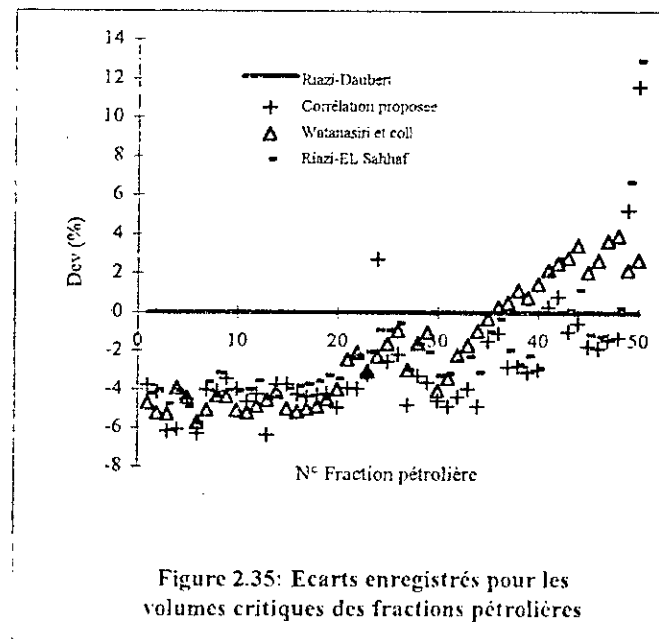
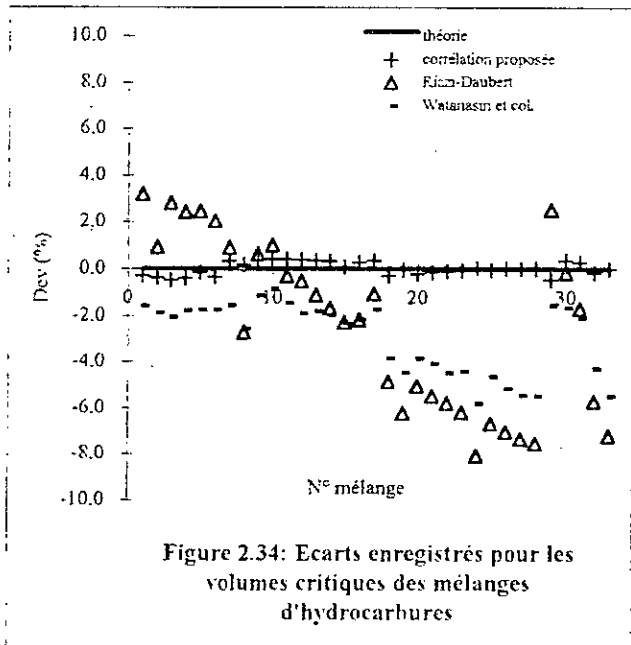
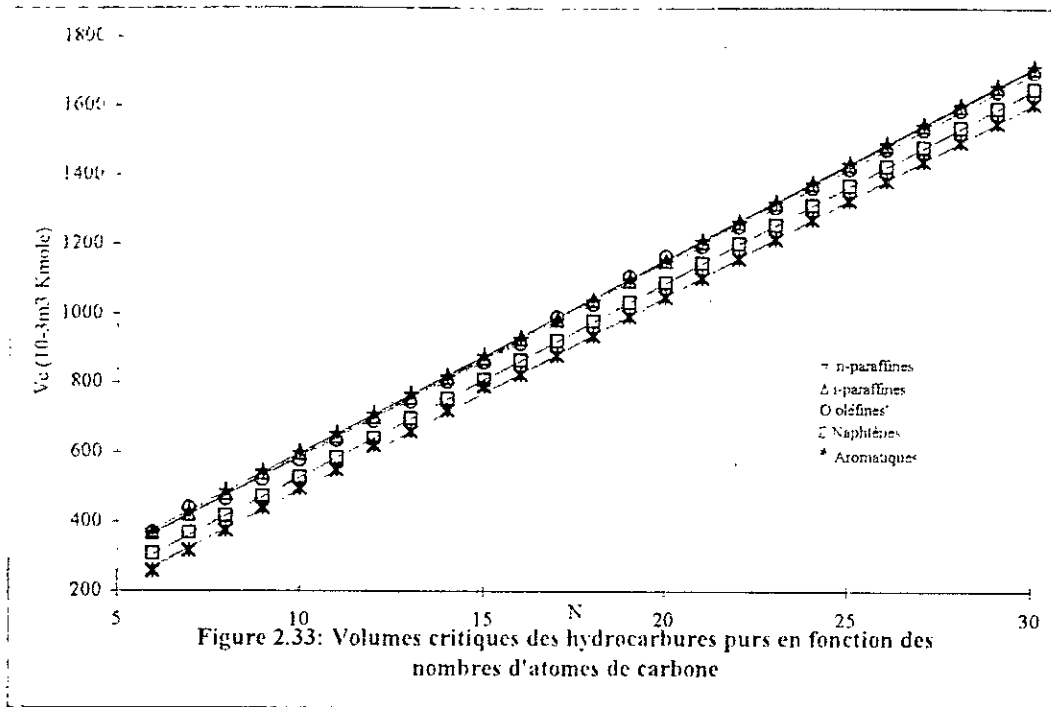
Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
<b>n-Paraffines</b>	Corrélation proposée	1.7	0.3
	Joback et Reid (1984)	1.7	0.4
	Ambrose (1978)	2.3	1.3
	Zidelkheir et Chitour (1993)	2.9	2.5
	Constantinou et coll. (1994)	2.4	0.8
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	7.1	5.2
<b>i-Paraffines</b>	Corrélation proposée	1.1	0.2
	Joback et Reid (1984)	0.6	0.1
	Ambrose (1978)	1.4	1.4
	Constantinou et coll. (1994)	0.2	0.1
<b>1-Oléfines</b>	Corrélation proposée	4.8	1.0
	Joback et Reid (1984)	7.2	0.6
	Ambrose (1978)	7.8	1.7
	Zidelkheir et Chitour (1993)	19.8	15.0
	Constantinou et coll. (1994)	6.1	0.7
<b>Naphtènes</b>	Corrélation proposée	1.6	0.2
	Joback et Reid (1984)	2.0	0.1
	Ambrose (1978)	3.8	1.7
	Constantinou et coll. (1994)	12.5	2.6
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	17.3	8.2
<b>Aromatiques</b>	Corrélation proposée	4.0	0.8
	Joback et Reid (1984)	3.3	0.7
	Ambrose (1978)	19.9	5.1
	Zidelkheir et Chitour (1993)	8.5	4.2
	Constantinou et coll. (1994)	4.0	0.8
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	5.1	3.1

## **II.2 Application de la corrélation proposée aux mélanges de corps purs**

En utilisant l'hypothèse d'additivité, nous avons estimé les volumes critiques des mélanges M1 à M33 en appliquant la corrélation établie. Les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés par d'autres méthodes de calcul. La comparaison des différentes corrélations entre-elles est effectuée en évaluant les écarts enregistrés par chaque méthode par rapport aux valeurs des volumes critiques calculées en appliquant la règle de Kay aux données des tables (Figure 2.34). Les résultats obtenus montrent un bon accord entre la corrélation proposée et la théorie. Les méthodes de Riazi-Daubert et Watanasiri et al. fournissent quant à elles des valeurs qui s'écartent en moyenne de 3.5% et 3% respectivement, avec des écarts maximum plus élevés dans le cas de la méthode de Riazi-Daubert (1980). En général, les écarts enregistrés par ces deux dernières méthodes sont faibles dans le cas des fractions légères et moyennes.

## **II.3 Application de la corrélation proposée aux fractions pétrolières**

En suivant la même procédure de calcul que pour les autres propriétés, nous avons appliqué la corrélation établie précédemment au calcul des volumes critiques des fractions pétrolières FP1 à FP50. Les résultats sont comparés à ceux trouvés par les autres méthodes de calcul de la littérature en prenant comme référence les valeurs obtenues par la corrélation de Riazi-Daubert. Les écarts enregistrés par les différentes méthodes sont représentés sur la figure 2.35. D'une manière générale, les trois corrélations, celle proposée et celles de Riazi-El Sahhaf et Watanasiri et coll., donnent des écarts de même ordre de grandeur, les plus élevés étant obtenus pour les fractions lourdes.



## F. FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE

### I. PARTIE THEORIQUE

Le facteur de compressibilité critique est défini en fonction de la température, pression et volume critiques comme suit:

$$Z_c = P_c V_c / R T_c \quad (2.129)$$

Il est généralement compris entre 0.23 et 0.30, les valeurs les plus faibles étant celles des composés très polaires.

#### I.1 Estimation du facteur de compressibilité critique des corps purs

Le facteur de compressibilité critique peut être déterminé à partir de l'équation précédente et dans ce cas, les paramètres critiques sont soit obtenus à partir des tables, soit à partir des corrélations. Cependant, nous disposons de corrélations permettant d'estimer le facteur de compressibilité critique à partir de la connaissance d'autres propriétés physiques. Parmi ces méthodes, les plus connues sont les suivantes:

Auteurs	Equations
Lydersen (1955)	$Z_c = \frac{1}{3.43 + 0.0067\Delta H_v^2}$ (2.130)
Lee et Kesler (1975)	$Z_c = 0.291 - 0.080\omega$ (2.131)
Edmister (1958)	$Z_c = 0.371 - 0.0343 \log P_c / [(T_c/T_b) - 1]$ (2.132)

#### I.2 Estimation du facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs

Le facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs de compositions connues s'obtient selon la même règle de mélange que celle proposée pour les trois autres paramètres critiques, soit:

$$Z_{pc} = \sum x_i \cdot Z_{c_i} \quad (2.133)$$

#### I.3 Estimation du facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières

Le facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières peut être approché en utilisant les équations de Lee-Kesler(1976) et d'Edmister (1958) citées précédemment dans le cas du corps pur, ou encore à partir de la connaissance des propriétés critiques données par les corrélations de Riazi-Daubert (1980), (1987) ou de Watanasiri et coll. (1985). Si la composition en familles d'hydrocarbures est disponible, il est alors possible d'utiliser la règle d'additivité suivante:

$$Z_{c_{FP}} = Z_{c_P} \cdot X_P + Z_{c_N} \cdot X_N + Z_{c_A} \cdot X_A \quad (2.134)$$



## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

Le modèle d'équation proposée pour l'estimation de la température et de la pression critiques s'applique également pour le facteur de compressibilité critique. La corrélation établie est donc la suivante:

$$Z_c = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.135)$$

Dans le tableau 2.26, nous donnons les valeurs des paramètres a, b, c et d à utiliser dans l'équation 2.135 pour chacune des familles étudiées, ainsi que les valeurs des coefficients de corrélations obtenues pour chacune des équations.

Tableau 2.26: Constantes a, b, c et d de l'équation (2.135).

Famille	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	0.091531148	0.17400562	21.650267	3.1046214	0.997
i-Paraffines	0.056144909	0.22362187	23.35833	2.0761154	0.9996
1-Oléfines	-0.3824355	0.73082151	91.039168	0.82816413	0.995
Naphtènes	-0.027155899	0.32542864	32.806391	1.4532265	0.9998
Aromatiques	0.095600195	0.17640345	23.308572	2.8369415	0.998

La représentation graphique de cette corrélation est donnée dans la figure 2.36. Celle-ci permet de constater que les facteurs de compressibilité des hydrocarbures diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Les valeurs les plus faibles étant celles des paraffines et les plus élevées celles des hydrocarbures aromatiques.

Dans le tableau 2.27, nous avons comparé la méthode proposée avec d'autres méthodes de calcul, toutes basées sur la définition du facteur de compressibilité critique, et dans lesquelles les paramètres critiques sont obtenus par des corrélations de contributions de groupes.

La méthode établie pour l'estimation du facteur de compressibilité critique des hydrocarbures purs permet le lissage des données de référence avec des écarts moyens ne dépassant pas 1%. L'écart maximal de 3.3% étant obtenu dans le cas des hydrocarbures oléfiniques.

En comparant celle-ci avec les autres méthodes, nous remarquons que les écarts enregistrés par ces dernières sont parfois assez importants par rapport aux données de référence. Parmi elles, seules les méthodes faisant intervenir les corrélations de Joback et Ambrose donnent des écarts acceptables pour les cinq familles chimiques.

Tableau 2.27: Comparaison de la corrélation établie avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	2.1	0.8
	PcVc/RTc d'après Joback et Reid (1984)	6.8	2.1
	PcVc/RTc d'après Ambrose (1980)	43.7	14.1
	PcVc/RTc d'après Zidelkheir et Chitour (1993)	15.8	7.2
	PcVc/RTc d'après Constantinou et coll: (1994)	18.2	6.1
	PcVc/RTc d'après Riazi et El-Sahhaf (1995)	26.9	11.4
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.7	0.3
	PcVc/RTc d'après Joback et Reid (1984)	3.3	0.8
	PcVc/RTc d'après Ambrose (1980)	69.3	30.1
	PcVc/RTc d'après Constantinou et coll: (1994)	17.0	5.2
1-Oléfines	Corrélation proposée	3.3	0.8
	PcVc/RTc d'après Joback et Reid (1984)	4.4	0.7
	PcVc/RTc d'après Ambrose (1980)	42.2	14.6
	PcVc/RTc d'après Zidelkheir et Chitour (1993)	14.0	7.2
	PcVc/RTc d'après Constantinou et coll; (1994)	16.8	4.8
	PcVc/RTc d'après Riazi et El-Sahhaf (1995)		
Naphtènes	Corrélation proposée	0.5	0.1
	PcVc/RTc d'après Joback et Reid (1984)	0.9	0.2
	PcVc/RTc d'après Ambrose (1980)	36.8	12.0
	PcVc/RTc d'après Constantinou et coll: (1994)	15.4	5.6
	PcVc/RTc d'après Riazi et El-Sahhaf (1995)	62.3	23.2
Aromatiques	Corrélation proposée	1.8	0.5
	PcVc/RTc d'après Joback et Reid (1984)	3.1	0.7
	PcVc/RTc d'après Ambrose (1980)	36.6	15.6
	PcVc/RTc d'après Zidelkheir et Chitour (1993)	40.3	16.1
	PcVc/RTc d'après Constantinou et coll; (1994)	12.8	4.0
	PcVc/RTc d'après Riazi et El-Sahhaf (1995)	41.5	14.7

## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

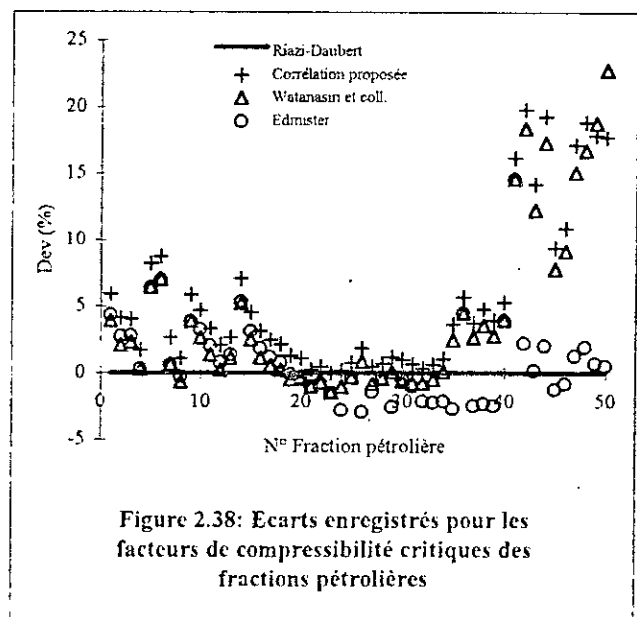
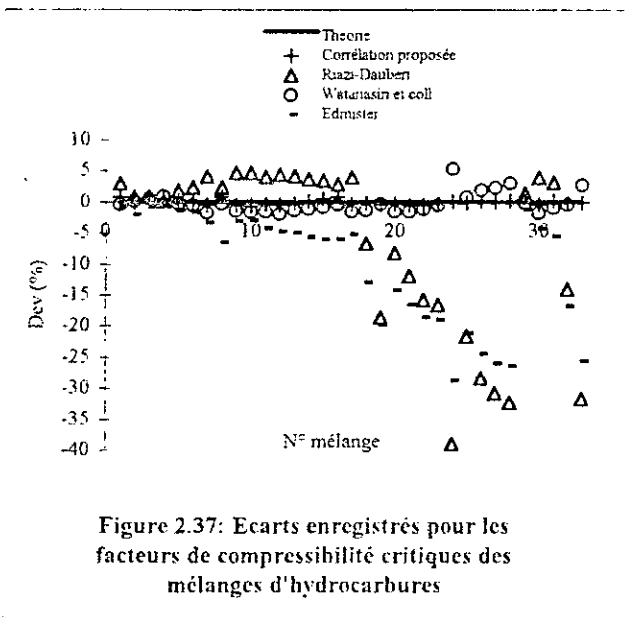
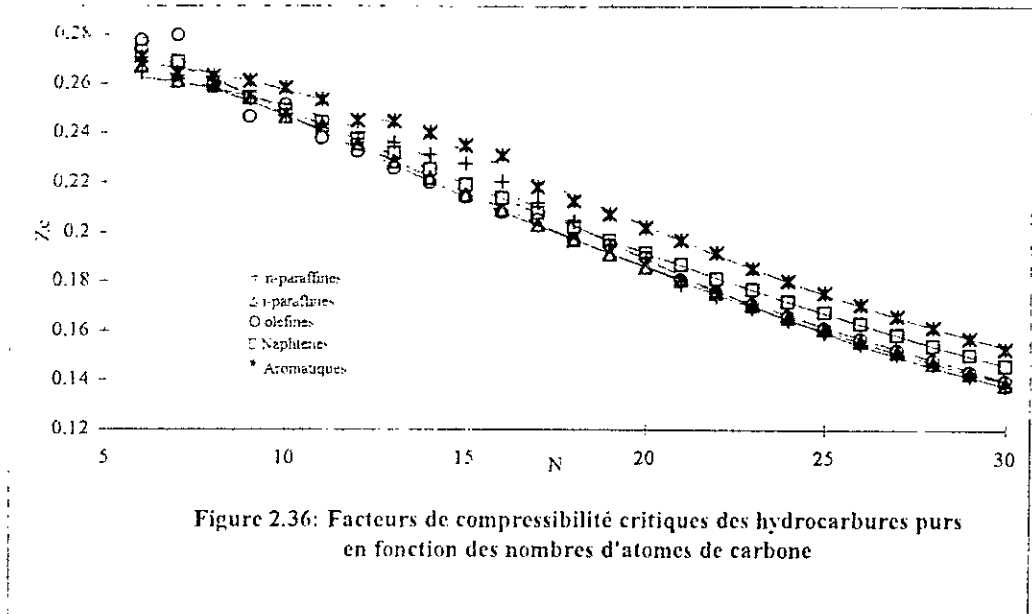
Les facteurs de compressibilité critiques des 33 mélanges d'hydrocarbures M1 à M33 sont calculés en utilisant la corrélation proposée pour ce paramètre ainsi que d'autres méthodes de calcul. Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont comparés à ceux obtenus en appliquant l'additivité aux données de référence.

L'examen de la figure 2.37 montre que la méthode proposée donne des écarts faibles par rapport à la théorie. Parmi les autres méthodes de calcul, celle de Watanasiri et coll. est celle qui se rapproche le plus de la référence. Le calcul à partir des méthodes de Riazi-Daubert et d'Edmister a fourni des écarts acceptables uniquement dans le cas des fractions légères et moyennes.

### **II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières**

En utilisant la règle d'additivité, nous avons appliqué la corrélation établie pour estimer les facteurs de compressibilité critiques des fractions pétrolières F1 à F50, que nous avons comparés aux valeurs obtenues par les autres corrélations de la littérature. La méthode Riazi-Daubert étant prise comme référence pour évaluer les écarts (Figure 2.38).

La méthode proposée fournit, dans le cas des fractions pétrolières légères et moyennes, des écarts moyens tout à fait recevables par rapport à la référence. Comme dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants, la méthode de Watanasiri et coll. donne des écarts de même ordre de grandeur que ceux fournis par la corrélation proposée. Enfin la corrélation d'Edmister donne les écarts les plus faibles et ce, pour l'ensemble des fractions pétrolières.



## PROPRIETES OPTIQUES

### A. INDICE DE REFRACTION

#### I. PARTIE THEORIQUE

##### I.1 Définition

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre: ce phénomène est appelé réfraction.

On définit l'indice de réfraction  $n$  d'une substance par le rapport du sinus de l'angle de réfraction et du sinus de l'angle d'incidence. soit:

$$n = \frac{\sin r}{\sin i} \quad (2.136)$$

où  $r$  et  $i$  représentent respectivement les angles de réfraction et d'incidence.

Généralement, l'indice de réfraction est mesuré par rapport à la raie jaune du sodium D de longueur d'onde 589.3 nm ; il est noté  $n_D^T$ , où  $T$  est la température de mesure.

Une augmentation de la température entraîne la diminution de l'indice de réfraction. Cet effet est traduit par la relation suivante:

$$n_D^{20} = n_D^T - 0.004(20 - T) \quad (2.137)$$

$n_D^{20}$  étant l'indice de réfraction à 20°C.

L'indice de réfraction des hydrocarbures est d'autant plus petit que la teneur en hydrogène est plus élevée. Cela veut dire qu'à nombre d'atomes de carbone constant, l'indice de réfraction d'une paraffine est inférieur à celui d'un naphène, inférieur à celui d'un aromatique.

##### I.2 Mesure expérimentale

La mesure expérimentale des indices de réfraction des liquides est effectuée grâce à un appareil appelé réfractomètre d'ABBE, dont la manipulation est régie par des normes telle que la norme américaine ASTM D1218.

##### I.3 Estimation des indices de réfraction des corps purs

Des équations empiriques sont proposées dans la littérature pour l'estimation de l'indice de réfraction des corps purs.

Parmi les méthodes qui existent, nous citons les méthodes suivantes:

Auteurs	Equations	
Lorentz et Lorenz	$n_D^{20} = [2R_D - N_M]^2 - [N_M - R_D]$	(2.138)
Lipkin et Martin	$n_D^{20} = \frac{69.878d - 0.4044A \cdot d - 0.797A + 136.566}{5.543d - 0.746A + 126.683}$ $A = 55.3 + 3516 / (M + 12)$	(2.139)
A partir de la connaissance du facteur de caractérisation	$n_D^{20} = [(2I + 1) / (1 - I)]^{1.2}$	(2.140)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$n_D^{20} = n_D^{20}(6) - P(1 - K^{(N-6)})$	(2.141)

P et K: constantes dépendant de la famille :  
 $n_D^{20}(6)$ : indice de réfraction de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

#### 1.4 Estimation des indices de réfraction des mélanges de corps purs

L'indice de réfraction est une propriété additive dans un intervalle étroit de températures. Dans ce cas, l'indice de réfraction d'un mélange de corps purs s'obtient comme suit:

$$n_{\text{mel}} = \sum n_i \cdot x_i \quad (2.142)$$

avec  $n_i$ : indice de réfraction du constituant  $i$   
 et  $x_i$ : fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange

#### 1.5 Estimation des indices de réfraction des fractions pétrolières

Il est possible d'estimer l'indice de réfraction des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières en utilisant l'équation proposée précédemment pour les corps purs par Lipkin et Martin, ou encore, à partir de l'indice de corrélation si celui-ci est connu. La règle d'additivité suivante peut également être adoptée:

$$n = n_P \cdot X_P + n_N \cdot X_N + n_A \cdot X_A \quad (2.143)$$

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

L'équation que nous proposons pour l'estimation des indices de réfraction des hydrocarbures purs est la suivante.

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + (N/c)^d} \quad (2.144)$$

a, b, c et d sont des constantes dont les valeurs sont données pour chaque famille chimique dans le tableau 2.28. Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont également portées dans ce tableau

Tableau 2.28: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.144).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	1.0383849	0.43547681	1.9777596	-1.1058713	0.99996
i-Paraffines	0.84445497	0.62881352	1.2651597	-1.0575605	0.9998
1-Oléfines	1.038791	0.43507043	1.7224996	-1.1276747	0.99993
Naphtènes	1.4044036	0.063938499	8.998799	-2.1008282	0.99
Aromatiques	1.4795363	0.032544169	7.6142466	2.7867861	0.997

Une représentation graphique de la corrélation est donnée dans la figure 2.39. Cette figure montre que les indices de réfraction croissent dans le cas des hydrocarbures de type i-paraffines, 1-oléfines et n-alkylcyclohexanes alors que ceux des aromatiques diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Les indices des différentes familles tendent alors vers une valeur limite d'environ 1.475 vers les grandes valeurs de nombres d'atomes de carbone, correspondant à la valeur de l'indice de réfraction de n groupements

La comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contribution de groupes a permis d'évaluer les écarts donnés dans le tableau 2.29.

Nous remarquons que les écarts les plus faibles sont ceux fournis par notre méthode pour les différentes familles à l'exception des n-paraffines pour lesquelles la méthode de Riazi-El Sahhaf est plus proche des données des tables.

Tableau 2.29: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	0.02	0.01
	Zidekheir et Chitour (1993)	0.6	0.3
	Riazi et El Sahhaf (1995)	0.008	0.002
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.06	0.01
1-Oléfines	Corrélation proposée	0.03	0.01
	Zidekheir et Chitour (1993)	0.6	0.3
Naphtènes	Corrélation proposée	0.4	0.04
	Riazi et El Sahhaf (1995)	0.5	0.1
Aromatiques	Corrélation proposée	0.1	0.01
	Zidekheir et Chitour (1993)	0.2	0.04
	Riazi et El Sahhaf (1995)	0.1	0.02

## **II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures**

Le calcul des indices de réfraction des 33 mélanges d'hydrocarbures donnés en annexe en utilisant la corrélation proposée ainsi que des méthodes de calcul de la littérature, a permis d'évaluer les écarts par rapport aux valeurs théoriques, soient celles obtenues en appliquant l'additivité aux données des tables (Figure 2.40).

Nous remarquons que les différentes méthodes utilisées présentent des écarts faibles et, en terme d'écart moyen, la méthode proposée a donné un écart de l'ordre de 0.01%. La méthode de Lipkin et Martin est celle qui présente les plus grands écarts, mais qui restent toutefois inférieurs à 1%.

## **II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières**

Pour ce qui est de l'application de la corrélation établie aux fractions pétrolières, les résultats obtenus par cette dernière méthode ainsi que quelques méthodes de la littérature sont comparés aux valeurs expérimentales comme le montre la figure 2.41.

La méthode de Riazi-Daubert donne les écarts les plus faibles, suivie de la corrélation de Lipkin et Martin. La corrélation proposée et la corrélation de Riazi-El Sahhaf ont fourni des écarts moyens similaires, plus élevés que ceux des deux autres méthodes, ne dépassant pas toutefois 1%. Les écarts les plus élevés enregistrés par ces deux dernières concernent principalement les fractions lourdes, pour lesquelles l'erreur sur la composition est la plus importante.



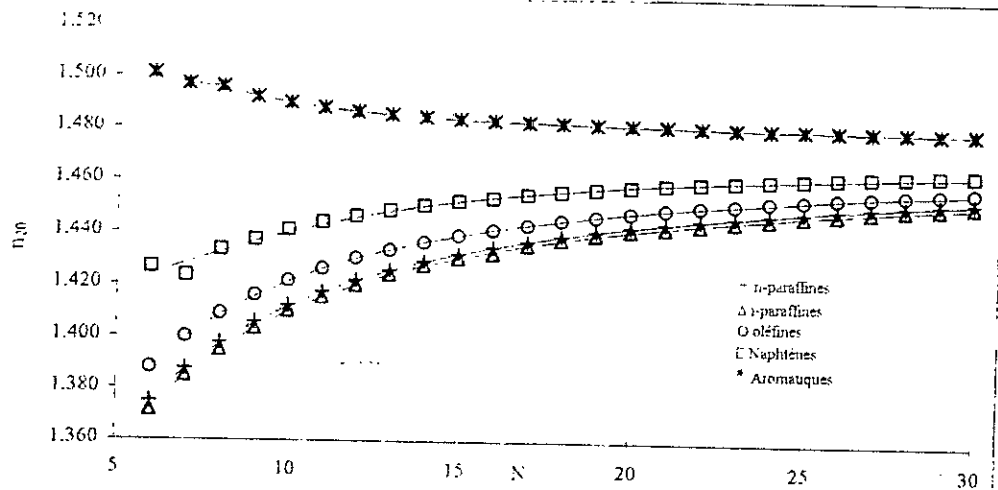


Figure 2.39: Indices de réfraction à 20°C des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

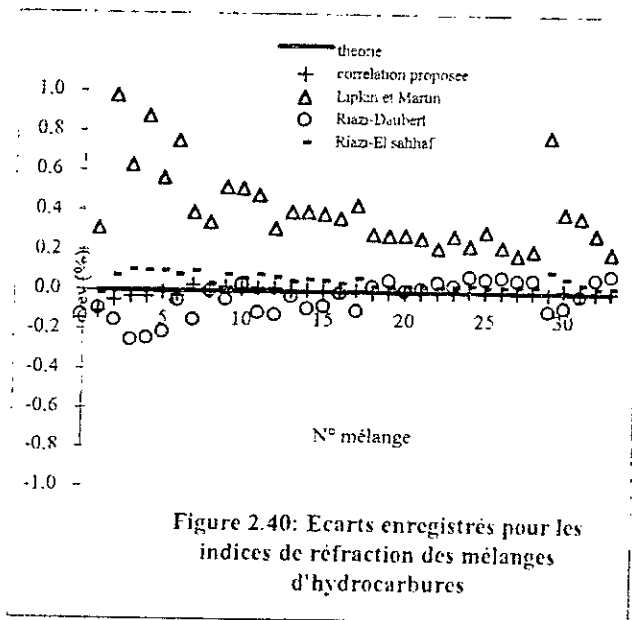


Figure 2.40: Ecarts enregistrés pour les indices de réfraction des mélanges d'hydrocarbures

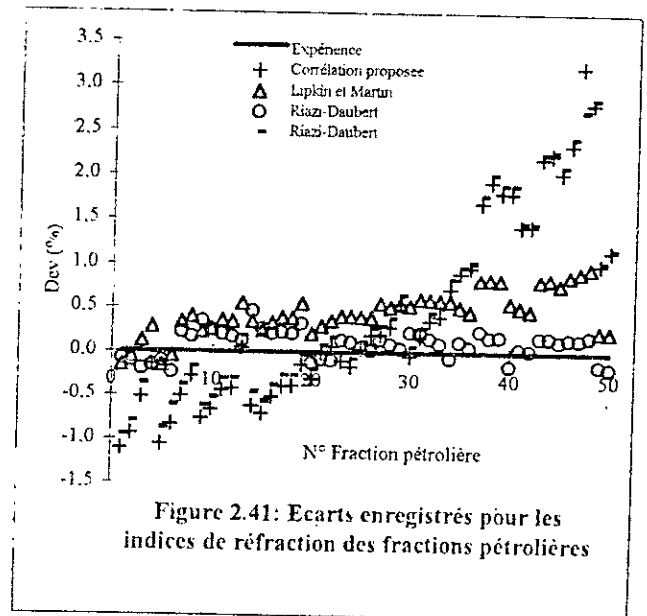


Figure 2.41: Ecarts enregistrés pour les indices de réfraction des fractions pétrolières

## B. INDICE DE CORRELATION

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

L'indice de corrélation est défini comme suit:

$$I = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \quad (2.145)$$

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.

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

- Paraffines: 0.267 - 0.273
- Naphtènes: 0.278 - 0.308
- Aromatiques: 0.298 - 0.362

#### I.2 Estimation des indices de corrélation des corps purs

Les indices de corrélation des corps purs sont obtenus en général à partir de l'équation (2.145); les indices de réfraction étant soit des données expérimentales, soit encore calculés par une équation empirique.

Riazi et El 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'ils proposent est la suivante:

$$I = a - \exp(b - cM^d) \quad (2.146)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendant de la famille chimique.

#### I.3 Estimation 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:

$$I_{\text{mel}} = \sum I_i \cdot x_i \quad (2.147)$$

avec  $I_i$  et  $x_i$  représentant respectivement l'indice de corrélation et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

#### 1.4 Estimation des indices de corrélation des 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 reste applicable dans le cas des fractions pétrolières.

D'autres corrélations ont été proposées, dont les plus connues sont données ci-après.

Auteurs	Equations	
Additivité	$I = I_p \cdot X_p + I_N \cdot X_N + I_A \cdot X_A$	(2.148)
Huang (1977) Pour $M < 200$	$I = 3.583 \times 10^{-3} Tb^{1.0147} (M / d_4^{20})^{-0.4787}$	(2.149)
Pour $M > 200$	$I = 1.4 \times 10^{-3} Tb^{1.09} (M / d_4^{20})^{-0.3984}$	(2.150)
Riazi et Daubert (1980)	$I = 0.3824 Tb^{-0.02269} \times SpGr^{0.9182}$	(2.151)
Riazi et Daubert (1987)	$I = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ ( $\theta_1, \theta_2$ ) couples de paramètres tels que (Tb, SpGr); (M, SpGr); (Tb, CH) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.	(2.152)

## II. CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

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'atomes de carbone, soit:

$$I = a + \frac{b}{1 + (N/c)^d} \quad (2.153)$$

Les valeurs des constantes a, b, c et d sont données dans le tableau 2.30 suivant:

Tableau 2.30: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.153).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	0.040818064	0.23987703	1.9105053	-1.1293724	0.99995
i-Paraffines	0.026331802	0.25317957	1.8792132	-1.1581067	0.9998
1-Oléfines	0.04199724	0.23876683	1.6687457	-1.1490129	0.99992
Naphtènes	0.24498191	0.033128033	8.9449987	-2.1176672	0.99
Aromatiques	0.28384193	0.016287165	7.6408208	2.7840145	0.997

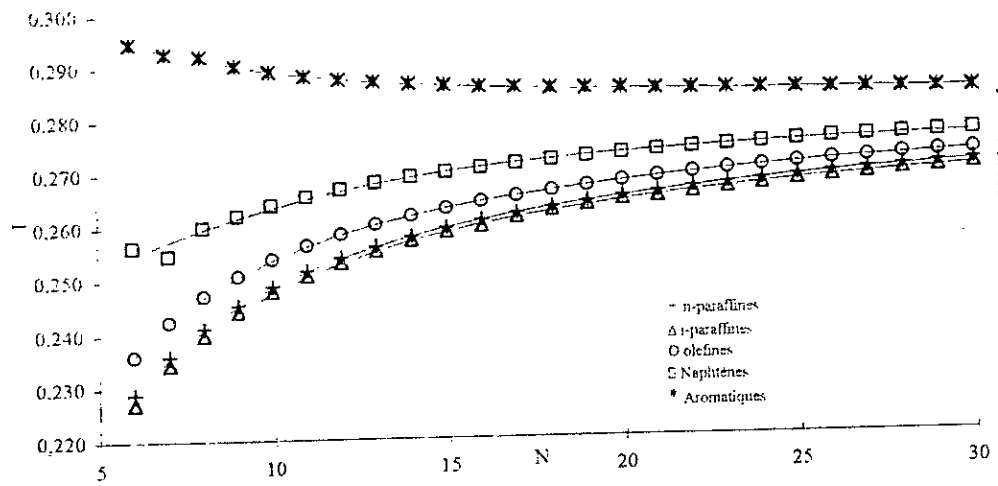


Figure 2.42: Indices de corrélation des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

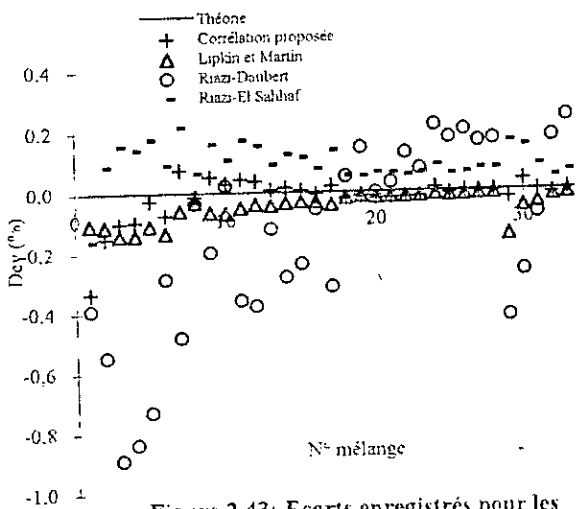


Figure 2.43: Ecart enregistré pour les indices de corrélation des mélanges d'hydrocarbures

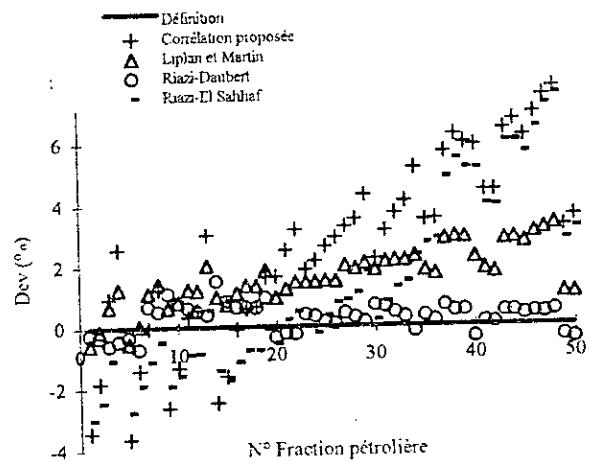


Figure 2.44: Ecart enregistré pour les indices de corrélation des fractions pétrolières

## PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

### A. CHALEUR SPECIFIQUE

#### I. PARTIE THEORIQUE

##### I.1 Définition

La chaleur spécifique représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'une substance pour élever sa température de un degré. Dans le système S.I elle s'exprime en  $\text{KJ}/(\text{Kg.K})$ .

On définit les chaleurs spécifiques à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_v$  par:

$$C_p = \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (2.154)$$

$$C_v = \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v \quad (2.155)$$

où H est l'enthalpie et U l'énergie interne de la substance.

En général, la chaleur spécifique isobare est la plus utilisée dans les procédés industriels. A l'état liquide, elle est fonction pratiquement linéaire de la température. La pression n'a pas d'influence sur les chaleurs spécifiques des gaz au dessous de 1 atmosphère et au dessous de la température critique. Aux pressions élevées, la chaleur spécifique augmente lorsque la pression augmente et atteint l'infini au point critique.

La chaleur spécifique à l'état standard est notée  $C_p^\circ$ . Les valeurs des chaleurs spécifiques standards à 298K sont disponibles dans des tables pour un certain nombre de composés. On notera que plusieurs auteurs fournissent cette propriété en fonction de la température sous une forme telle que:

$$C_p^\circ = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (2.156)$$

où A, B, C et D sont des constantes données pour chaque corps pur.

### 1.2 Estimation des chaleurs spécifiques des corps purs

Toutes les méthodes d'estimation de la chaleur spécifique des corps purs à l'état standard sont basées sur les contributions de groupes. Parmi elles, nous citons:

Auteurs	Equations
Thinh et coll.(1976)	$Cp^{\circ} = \sum n_i [A + B_1 \exp(-C_1 / T^{n_1}) - B_2 \exp(-C_2 / T^{n_2})]$ <p style="margin-left: 40px;"> <math>n_i</math>: nombre de groupement <math>i</math>; <span style="float: right;">(2.157)</span>  <math>A, B_1, B_2, C_1, C_2, n_1, n_2</math> sont obtenus par sommations d'incréments                 </p>
Benson (1976)	$Cp^{\circ} = \sum \delta Cp^{\circ}$ <p style="margin-left: 40px;"><math>\delta Cp^{\circ}</math> est un incrément de groupe dont la valeur est donnée à différentes températures</p>
Joback et Reid(1984)	$Cp^{\circ} = (\sum \delta a - 37.93) + (\sum \delta b + 0.21)T + (\sum \delta c - 3.91 \times 10^{-4})T^2 + (\sum \delta d + 2.06 \times 10^{-7})T^3$ <p style="margin-left: 40px;"><math>\delta a, \delta b, \delta c</math> et <math>\delta d</math> sont des incréments de groupes <span style="float: right;">(2.159)</span></p>

### 1.3 Estimation des chaleurs spécifiques des mélanges de corps purs

La façon la plus simple de calculer la chaleur spécifique d'un mélange consiste à pondérer les chaleurs spécifiques de chaque constituant selon l'équation suivante:

$$Cp^{\circ}_{\text{mel}} = \sum m_i \cdot Cp^{\circ}_i \tag{2.160}$$

avec  $Cp_i$  et  $m_i$  représentant respectivement la chaleur spécifique et la fraction massique du constituant  $i$  dans le mélange.

### 1.4 Estimation des chaleurs spécifiques des fractions pétrolières

En utilisant le modèle polynomial liant la chaleur spécifique à la température, quelques auteurs ont proposé des corrélations permettant d'estimer les chaleurs spécifiques des fractions pétrolières à l'état standard, dans lesquelles les coefficients du polynôme sont fonction de la specific-gravity et du facteur de caractérisation Kuop.

A partir de la connaissance de la composition, il est également possible d'estimer cette propriété en appliquant la règle d'additivité.

Les équations relatives à ces différentes méthodes sont données ci-après.

Auteurs	Equations	
Additivité	$Cp^c = Cp^c_p \cdot X_p + Cp^c_N \cdot X_N + Cp^c_A \cdot X_A$	(2.161)
Lee-Kesler (1976)	$Cp^c = A + B T + C \cdot T^2$ A, B, C et D fonction du Kuop et de $\omega$	(2.162)
Corrélation de l'API (1983)	$Tr > 0.8 \quad Cp^c = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ A, B, C et D: fonction du Kuop et de SpGr	(2.163)
	$Tr < 0.8 \quad Cp^c = Cp_L - \frac{R}{M} (Cp^{(0)} + \omega Cp^{(1)})$	(2.164)
	avec $Cp_L = 4.185(0.35 + 0.055 \times Kuop) \times (0.3065 - 0.16734 \times SpGr + T(1.467 \times 10^{-3} - 5.508 \times 10^{-4} \times SpGr))$ $Cp^{(0)}$ et $Cp^{(1)}$ sont deux fonction de la température réduite	(2.165)

## II. CORRELATIONS PROPOSEES

### II.1 Etablissement de la corrélation à 298K

A partir des données des chaleurs spécifiques des hydrocarbures purs à 298K, nous avons tenté de corréler ces valeurs en fonction des nombres d'atomes de carbone des hydrocarbures purs et nous avons établi une équation de type:

$$Cp^c_{298K} (J / mole.K) = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.166)$$

a, b, c et d sont des données caractéristiques pour chaque famille. Leurs valeurs sont données dans le tableau 2.32 suivant:

Tableau 2.32: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.166).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-paraffines	4.832523849	23.08950711	-0.012045986	19.8196 10 <sup>-5</sup>	0.999996
i-paraffines	7.891028	22.520998	1.859598 10 <sup>-2</sup>	-3.099334 10 <sup>-4</sup>	0.9999996
1-oléfines	-4.896526	22.875256	-3.486397 10 <sup>-4</sup>	6.125165 10 <sup>-6</sup>	0.999999997
Naphtènes	-44.216611	26.658451	-0.1970655	3.230304 10 <sup>-3</sup>	0.99996
Aromatiques	-60.807854	24.050279	-6.025028 10 <sup>-2</sup>	9.746174 10 <sup>-4</sup>	0.999995

En portant les valeurs des chaleurs spécifiques tirées des tables et celles données par la corrélation proposée en fonction du nombre d'atomes de carbone des cinq familles chimiques, nous avons tracé les courbes de la figure 2.45. Celle-ci montre que les chaleurs spécifiques standards augmentent avec le nombre d'atomes de carbone et croissent des aromatiques vers les n-paraffines.

La comparaison de cette corrélation avec les méthodes de contributions de groupes citées dans la littérature (Tableau 2.33) montre que ces dernières fournissent des écarts par rapport aux données de l'API plus élevés que ceux enregistrés dans le cas de notre corrélation. Cette dernière a en effet fourni des écarts faibles, inférieurs à 1% dans le cas des paraffines et oléfines et ne dépassant pas 3% et 2% pour les naphènes et les aromatiques respectivement.

Tableau 2.33: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-paraffines	Corrélation proposée	0.4	0.04
	Thinh et coll. (1976)	0.6	0.2
	Joback et Reid (1984)	0.5	0.1
i-paraffines	Corrélation proposée	0.4	0.04
	Thinh et coll. (1976)	1.1	0.3
	Joback et Reid (1984)	0.8	0.08
1-oléfines	Corrélation proposée	0.01	0.002
	Thinh et coll. (1976)	0.8	0.2
	Joback et Reid (1984)	0.3	0.2
Naphènes	Corrélation proposée	2.9	0.3
	Thinh et coll.	0.2	0.1
	Joback et Reid	4.6	2.3
Aromatiques	Corrélation proposée	1.1	0.1
	Thinh et coll. (1976)	1.7	0.1
	Joback et Reid (1984)	3.6	0.5

## II.2 Etablissement de la corrélation en fonction de la température

Les chaleurs spécifiques standards des hydrocarbures purs à différentes températures ont été lissées sous la forme de polynômes de degrés 3 de la température. Les coefficients A, B, C et D obtenus pour chaque hydrocarbure sont utilisés par la suite pour établir des équations donnant les valeurs de ces coefficients en fonction du nombre d'atomes de carbone. Les équations proposées sont les suivantes:

$$Cp^{\circ}_T (J / mole.K) = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (2.167)$$

A, B, C et D sont des fonctions du nombre d'atomes de carbone. Une équation du type polynôme de degrés 3 a été établie pour chacun de ces quatre coefficients, soit:

$$\phi = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.168)$$

$\phi$  représentant l'un des coefficients A, B, C ou D:

Les valeurs des constantes a, b, c et d sont données dans le tableau 2.34 pour chaque famille d'hydrocarbure.

Les méthodes de contributions de groupes de Thinh et coll.(1976), Joback et Reid (1984), et Benson (1976) sont utilisées pour tester la corrélation précédente.



Les écarts enregistrés par la corrélation proposée par rapport aux données des tables entre 298K et 1500K sont faibles et ce pour les différentes familles étudiées. Les écarts les plus élevés sont obtenus dans le cas des naphènes. mais ne dépassent pas tout de même les 3.5% et sont inférieurs à 1% au delà de 700K. En comparant la corrélation proposée avec les autres méthodes de contributions de groupes, nous remarquons que notre méthode donne les plus faibles écarts dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines et aromatiques. Pour les deux autres familles, la corrélation de Thinh et coll. est celle qui se rapproche le plus des données de référence. Les différents écarts obtenus sont donnés dans le tableau 2.35.

Tableau 2.34: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation ( 2.168).

n-paraffines				
	A	B	C	D
a	-1,524411E-01	1.787270E-02	7,670649E-06	-5,012209E-09
b	-7,106164E-01	9.395795E-02	-5,324431E-05	1,165878E-08
c	-5,104769E-13	1.563474E-15	-2,208621E-18	8,846928E-22
d	1,047880E-14	-3,860911E-17	4,911861E-20	-1,885936E-23
i-paraffines				
	A	B	C	D
a	-5,210526E+00	4,899140E-02	-3,075953E-05	8,334137E-09
b	-7,106164E-01	9.395795E-02	-5,324431E-05	1,165878E-08
c	-3.856221E-13	2.417907E-16	-9.642088E-19	5,916158E-22
d	7.057521E-15	-9.579624E-18	2.013960E-20	-1,124236E-23
1-oléfines				
	A	B	C	D
a	3,090423653	-0,035366337	3,03618E-05	-8,40856E-09
b	-0,710616408	0,093957949	-5,32443E-05	1,16588E-08
c	-4,68526E-13	1,36433E-15	-2,29113E-18	7,77131E-22
d	1,03332E-14	-3,75246E-17	5,35625E-20	-1,80769E-23
n-alkylcyclohexanes				
	A	B	C	D
a	-7,521876E+01	1,025009E-01	-7,139805E-06	-1,609262E-08
b	2,535592E+00	1.004708E-01	-6,840869E-05	1,824041E-08
c	-1,679087E-01	-3,419257E-04	7,883127E-07	-3,409682E-10
d	2,734114E-03	5,672304E-06	-1,294910E-08	5,583332E-12
n-alkylbenzènes				
	A	B	C	D
a	-3,951870E+01	-7,250322E-02	4,860698E-06	5,945165E-09
b	1.418120E+00	8.987330E-02	-5,024870E-05	1,086384E-08
c	-1,100998E-01	2,146748E-04	-1,588560E-07	4,230126E-11
d	1,796760E-03	-3,545554E-06	2,641092E-09	-7,051233E-13

Tableau 2.35: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

	Ecart	Corrélation proposée	Thinh et coll.	Joback et Reid	Benson
n-paraffines	% Max	0.3	0.3	1.3	0.1
	%AAD	0.1	0.1	0.3	0.05
i-paraffines	% Max	0.3	1.2	1.7	1.5
	%AAD	0.1	0.2	0.5	0.3
1-oléfines	% Max	0.2	0.9	1.8	0.7
	%AAD	0.1	0.2	0.2	0.7
Naphènes	% Max	3.3	0.3	5.6	6.3
	%AAD	0.2	0.1	1.6	0.3
Aromatiques	% Max	1.4	0.3	4.8	.2
	%AAD	0.2	0.1	0.3	0.1

### II.3 Application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures

Le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges d'hydrocarbures à partir des corrélations publiées a été effectué à 298K et 1000K. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus en rapport aux valeurs théoriques, en appliquant la règle d'additivité aux données des tables de corrélations de Thinh et coll.(1976), de Benson (1976) et de Joback et Reid (1984) ont également été utilisées et comparées à la référence. Les écarts absolus enregistrés par les différentes méthodes ont été portés sur les figures 2.46A et 2.46B. Pour les deux températures, nous remarquons que nos corrélations ainsi que la méthode de Thinh et coll. sont celles qui se rapprochent le plus de la théorie, avec des écarts inférieurs en valeurs absolues à 0.2% et 2% à 298K et 1000K respectivement. La méthode de Joback donne de plus grands écarts pour les deux températures. Enfin celle de Benson à 1000K se rapproche énormément des deux premières corrélations.

### II.4 Application des corrélations proposées aux fractions pétrolières

Concernant les fractions pétrolières, nous avons appliqué les corrélations proposées aux 50 fractions pétrolières issues des distillations TBP de différents pétroles bruts afin d'estimer leurs chaleurs spécifiques à 298K et 1000K. Pour tester ces corrélations, nous avons également procédé au calcul de ces propriétés par la méthode de Lee-Kesler (1976) et celle recommandée par l'API que nous avons prise comme référence. Les figures 2.47A et 2.47B montrent un bon accord entre nos corrélations et la méthode de référence, en particulier pour les fractions légères et moyennes. La méthode de Lee-Kesler a donné, quant à elle, des écarts importants dans le cas des fractions légères et moyennes. Pour ce qui est des fractions lourdes, les écarts enregistrés par cette dernière méthode sont plus faibles, inférieurs à 5 pour la plupart des fractions.

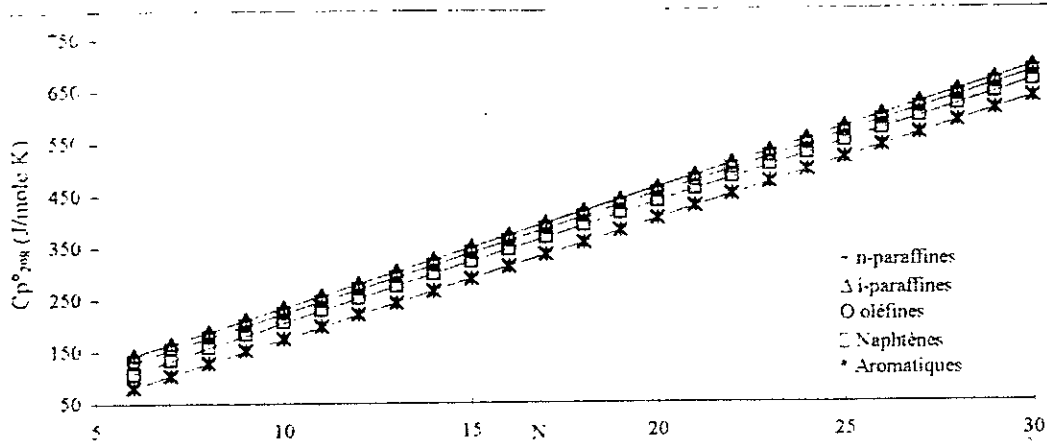


Figure 2.45: Chaleurs spécifiques à 298K des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

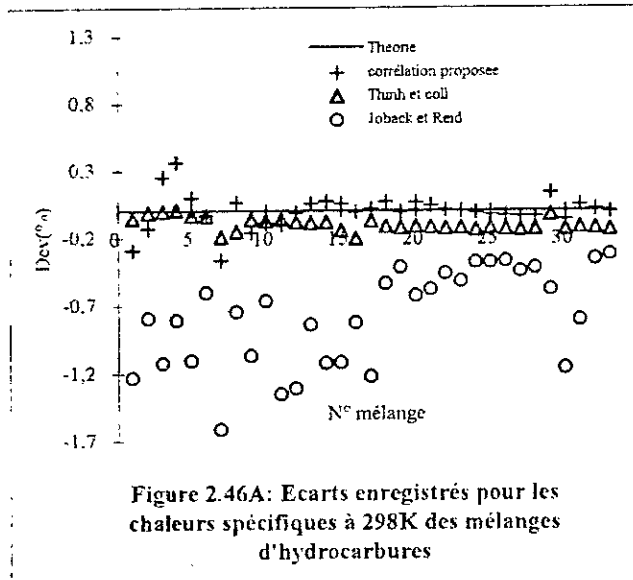


Figure 2.46A: Ecarts enregistrés pour les chaleurs spécifiques à 298K des mélanges d'hydrocarbures

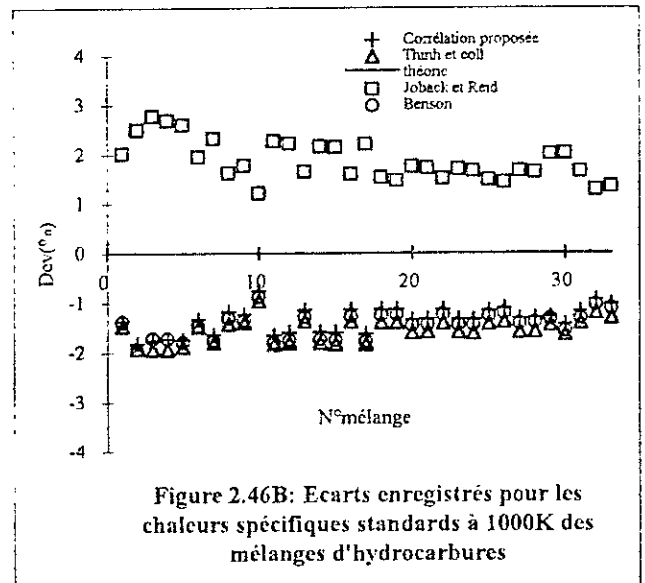


Figure 2.46B: Ecarts enregistrés pour les chaleurs spécifiques standards à 1000K des mélanges d'hydrocarbures

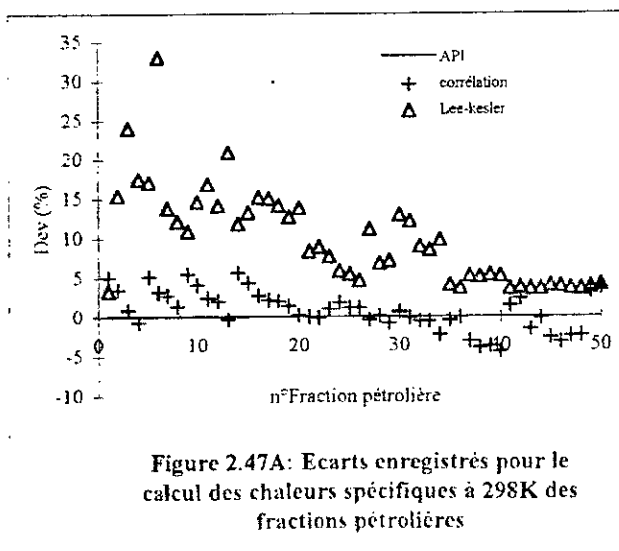


Figure 2.47A: Ecarts enregistrés pour le calcul des chaleurs spécifiques à 298K des fractions pétrolières

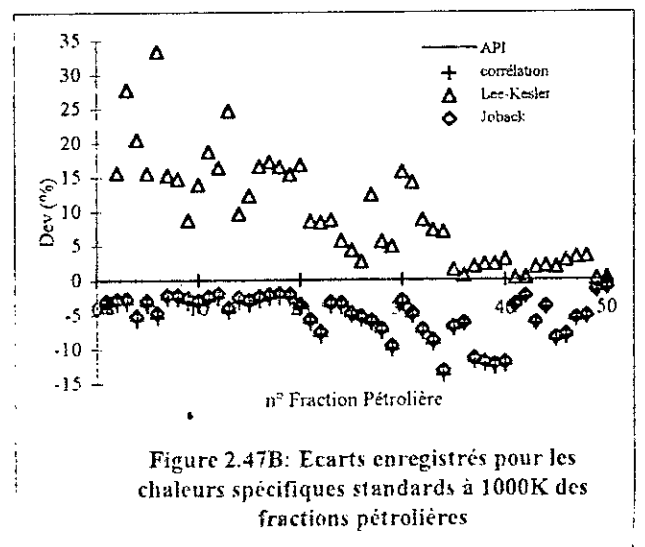


Figure 2.47B: Ecarts enregistrés pour les chaleurs spécifiques standards à 1000K des fractions pétrolières

## B. ENTHALPIE

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

L'enthalpie d'une substance est définie comme étant la quantité totale de chaleur contenue dans ce système dont l'état thermodynamique est défini par une pression et une température. Les variations d'enthalpies entre deux états fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer. Cette enthalpie est fonction de la chaleur spécifique et s'exprime par:

$$H = \int C_p \cdot dT + \lambda \quad (2.169)$$

$\lambda$  représente l'enthalpie de changement d'état s'il y a lieu.

Le calcul de l'enthalpie d'une substance à partir de l'équation précédente nécessite le choix d'un état de référence. Le plus utilisé étant:  $H=0$  au zéro absolu ou à  $0^\circ\text{C}$  ou à  $0^\circ\text{F}$ . L'origine étant prise au zéro absolu, l'enthalpie d'une substance à l'état standard est généralement notée  $H^\circ - H^\circ_0$ . Les valeurs de cette propriété à différentes températures et pour différents constituants sont en général disponibles dans les tables.

#### I.2 Estimation des enthalpies des corps purs

Les enthalpies des corps purs sont en général obtenues à partir des équations de Lee-Kesler (équations des états correspondants) ou alors en utilisant les équations d'états. Quant aux enthalpies standards, elles sont généralement estimées moyennant des équations de type:

$$H^\circ - H^\circ_0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (2.170)$$

Les paramètres A, B, C et D sont des constantes caractéristiques pour chaque corps pur. Leurs valeurs sont données dans des tables pour un certain nombre de constituants.

#### I.3 Estimation des enthalpies des mélanges de corps purs

L'enthalpie d'un mélange liquide de corps purs s'obtient par simple additivité des enthalpies des constituants présents dans le mélange, soit:

$$H_{\text{mel}} = \sum H_i \cdot x_i \quad (2.171)$$

$H_i$  et  $x_i$  sont l'enthalpie et la fraction molaire du constituant i dans le mélange. Cette règle reste valable en phase gazeuse sous faible pression (0 - 1 atm).

### I.4 Estimation des enthalpies des fractions pétrolières

L'enthalpie d'une fraction pétrolière peut être déterminée comme pour le corps pur à partir des équations d'états ou de Lee-Kesler en remplaçant dans ces équations les propriétés critiques par les paramètres pseudo-critiques de la fraction.

A l'état standard, l'enthalpie peut être calculée en utilisant la règle d'additivité suivante:

$$H^{\circ} - H^{\circ}_0 = (H^{\circ} - H^{\circ}_0)_P \cdot X_P + (H^{\circ} - H^{\circ}_0)_N \cdot X_N + (H^{\circ} - H^{\circ}_0)_A \cdot X_A \quad (2.172)$$

avec

$(H^{\circ} - H^{\circ}_0)_P$ ,  $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)_N$ ,  $(H^{\circ} - H^{\circ}_0)_A$  : enthalpies standards de la paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction;

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  représentent la composition en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction.

## II. CORRELATIONS PROPOSEES

### II.1 Etablissement de la corrélation à 298K

La corrélation établie dans le cas de l'enthalpie standard à 298K des hydrocarbures purs est la suivante:

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} (\text{J / mole}) = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \quad (2.173)$$

Les valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation précédente sont données dans le tableau 2.36.

**Tableau 2.36: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.173).**

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	224.063799	4259.843962	-5.541430	9.148996 10 <sup>-2</sup>	1.0
i-Paraffines	2780.753138	4154.393305	-5.456908 10 <sup>-11</sup>	7.648460 10 <sup>-13</sup>	1.0
1-Oléfines	1132.217573	4154.393305	-5.456908 10 <sup>-11</sup>	7.648460 10 <sup>-13</sup>	1.0
Naphtènes	-4119.144423	3.436321 10 <sup>3</sup>	36.61307	-0.5911381	0.99997
Aromatiques	-12045.927267	4422.238762	-13.342611	0.211520	0.99998

Une représentation graphique de cette corrélation est donnée dans la figure 2.48, dans laquelle des courbes de lissage des données des tables ont été tracées pour chacune des cinq familles. Les enthalpies des différentes familles augmentent avec le nombre d'atomes de carbone et croissent des aromatiques aux paraffines pour un même nombre d'atomes de carbone

Des coefficients de corrélations très proches de l'unité ont engendré des écarts entre les valeurs fournies par la corrélation et celles données dans les tables de l'API très faibles en particulier pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines et 1-oléfines, comme le montre le tableau 2.37.

Tableau 2.37: Comparaison de la corrélation proposée avec les données de l'API.

Familles	% MAX	% AAD
n-Paraffines	0.00	0.00
i-Paraffines	0.4	0.05
1-Oléfines	0.00	0.00
Naphtènes	1.7	0.3
Aromatiques	1.7	0.4

## II.2 Etablissement de la corrélation en fonction de la température:

De la même manière que pour la chaleur spécifique, et compte tenu des valeurs de référence recueillies dans l'API, nous avons corrélé l'enthalpie résiduelle idéale des hydrocarbures appartenant aux cinq familles chimiques avec la température. L'équation que nous proposons pour lier cette propriété à la température est du même type que celle établie pour la chaleur spécifique, soit:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0 \text{ (J/mole)} = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (2.174)$$

Les constantes A, B, C et D obtenues à partir de l'équation précédente sont corrélées avec le nombre d'atomes de carbone pour chaque famille d'hydrocarbures. L'équation retenue pour la détermination de ces paramètres à partir du nombre d'atomes de carbone est du type polynôme de degrés 3, dans laquelle les constantes a, b, c et d dépendent du paramètre  $\Phi$ , soit A, B, C ou D et de la famille chimique.

$$\phi = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.175)$$

Les valeurs des constantes a, b, c et d sont données dans le tableau 2.38.

La comparaison de la corrélation proposée avec celle proposée par Joback et coll. montre que les écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux données de l'API sont les plus faibles au delà de 600K pour les différentes familles. En deçà de cette température, les écarts obtenus, bien que supérieurs à ceux enregistrés par la méthode de Joback et coll., ne dépassent pas les 3.6% .

Tableau 2.38- Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.175).

n-paraffines			
A	B	C	D
1.996750E+02	6.516722E-00	3.039711E-03	2.242435E-06
-3.039847E+01	4.078029E-00	3.600725E-02	-8.012665E-06
1.919066E-11	-1.970327E-13	-3.210645E-16	2.375635E-20
-3.411526E-13	3.448126E-15	3.529895E-18	1.613694E-22
i-paraffines			
A	B	C	D
4.049545E+01	-1.216335E+00	2.695240E-03	7.839630E-06
-6.046875E+00	2.555195E+00	4.342445E-02	-1.325283E-05
5.744497E-01	4.952479E-02	-3.173256E-04	2.330515E-07
-9.350694E-03	-8.295188E-04	5.282303E-06	-3.876669E-09
1-oléfines			
A	B	C	D
1.647246E+02	7.616449E+00	-1.947128E-02	6.613343E-06
-3.033913E+01	4.079376E+00	3.600291E-02	-8.010273E-06
1.619375E-11	-1.356713E-13	-3.928532E-16	5.847717E-20
-2.793522E-13	2.146856E-15	5.282438E-18	-6.679743E-22
n-alkylcyclohexanes			
A	B	C	D
1.600379E+03	-2.988323E+01	5.958545E-03	5.154998E-06
-3.086445E+02	2.590548E+00	4.144902E-02	-1.042311E-05
1.452580E+01	7.148289E-02	-2.711562E-04	1.205205E-07
-2.387833E-01	-1.101408E-03	4.304606E-06	-1.919726E-09
n-alkylbenzènes			
A	B	C	D
1.985295E+02	-2.666701E+01	-5.393309E-02	1.065040E-05
-5.435649E+01	5.295566E+00	3.529232E-02	-7.830679E-06
1.248846E+00	-6.152523E-02	3.725249E-05	-9.754204E-09
-2.048938E-02	9.865496E-04	-6.114225E-07	1.634026E-10

Tableau 2.39: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

	Ecart	Corrélation proposée	Joback et Reid
n-paraffines	% Max	0.7	0.5
	%AAD	0.2	0.1
i-paraffines	% Max	1.2	1.9
	%AAD	0.1	0.3
1-oléfines	% Max	0.7	0.5
	%AAD	0.2	0.1
Naphènes	% Max	6.2	7.5
	%AAD	0.3	0.8
Aromatiques	% Max	2.8	2.4
	%AAD	0.3	0.3

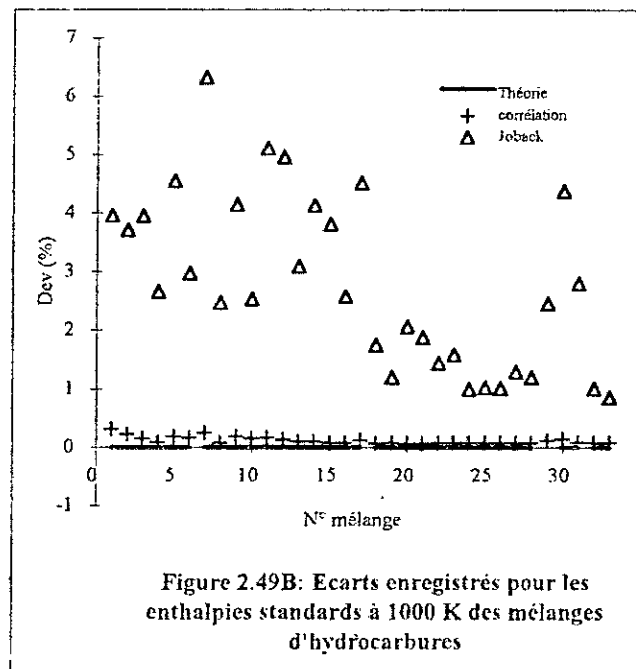
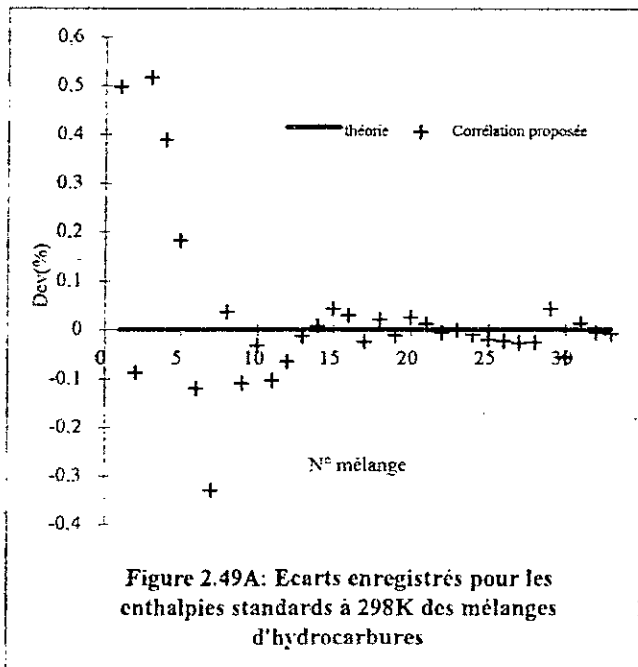
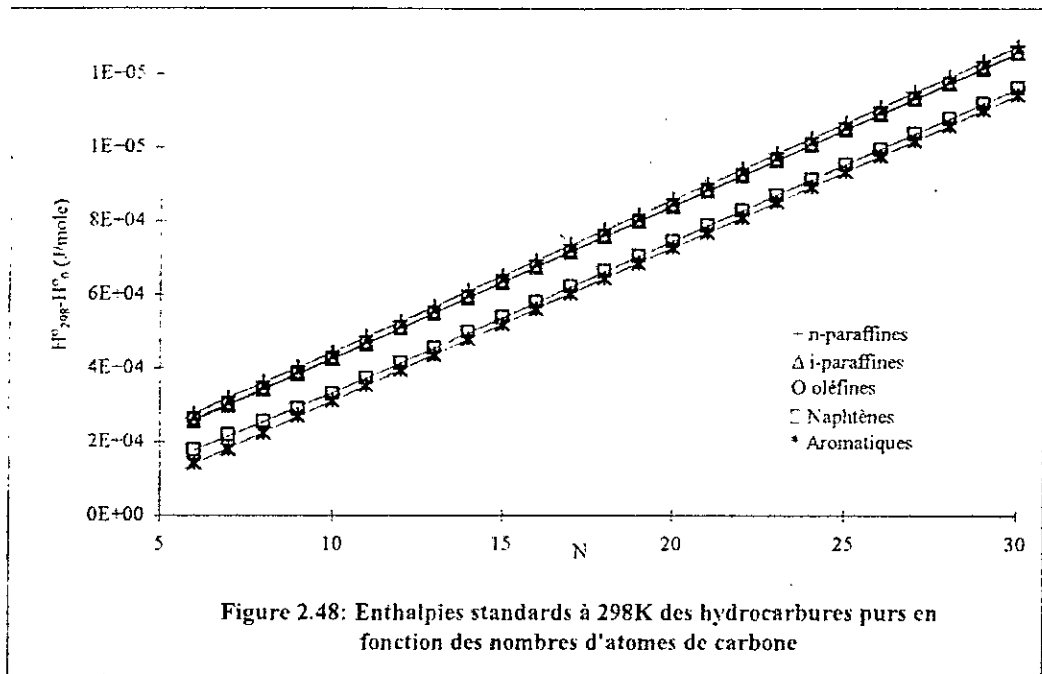
### **II.3 Application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures**

Les enthalpies standards à 298K et 1000K des 33 mélanges d'hydrocarbures simulant des fractions pétrolières ont été estimées à partir des équations proposées et de la méthode de Joback et Reid (1984). Les écarts obtenus par les corrélations proposées par rapport aux valeurs théoriques sont très faibles, comme le montre les figures 2.49A et 2.49B. A 1000K, la méthode de Joback se rapproche de la référence et de la corrélation établie surtout dans le cas des mélanges lourds.

### **II.4 Application des corrélations proposées aux fractions pétrolières**

En utilisant les équations proposées, nous avons estimé les enthalpies standards des 50 fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Cependant, ne disposant pas d'autres méthodes de calcul de cette propriété dans le cas des fractions pétrolières, nous n'avons pas pu tester nos corrélations dans le cas de ces mélanges complexes.





## C. ENTROPIE

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

L'entropie est une fonction thermodynamique de l'état d'un système. Du point de vue signification statistique, l'entropie est une mesure du désordre d'un système qui augmente avec la température, le volume et au cours des transformations irréversibles. Ceci assigne à l'entropie de tout corps pur, solide, cristallisé, une valeur finie nulle au zéro absolu de l'échelle de température thermodynamique.

L'entropie d'un système est la somme des entropies des diverses parties de ce système. Les variations de cette propriété se décomposent en deux termes. Un terme  $dS_e$  représentant la fraction liée aux interactions du système avec l'extérieur et un deuxième terme  $dS_i$  dû aux modifications internes.

L'entropie est liée aux échanges thermiques par la relation suivante:

$$S^\circ = \int \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (2.176)$$

où  $C_p$  est la chaleur spécifique et  $T$  la température du système.

Dans le cas particulier du corps pur à l'état de gaz parfait, nous définissons une entropie standard notée  $S^\circ$ , dont les valeurs découlent principalement de la thermodynamique statistique. L'API fournit ces données pour un certain nombre de corps purs et à différentes températures.

#### I.2 Estimation des entropies des corps purs

Les entropies des corps purs pris à l'état réel sont accessibles grâce aux équations d'état et aux méthodes des états correspondants de Lee-Kesler.

Celles des corps purs pris à l'état standard sont généralement calculées à partir d'équations liant cette propriété à la température, dont la plus utilisée est l'équation (2.177).

D'autre part, elles peuvent être estimées à partir des corrélations de contributions de groupes de Thinh et coll. ou de Benson.

Auteurs	Equations	
Spencer et Danner (1973)	$S^\circ = A + B.T + C.T^2 + D.LnT$ (2.177)	A, B, C et D: constantes caractéristiques pour chaque corps pur.
Thinh et coll. (1976)	$S_{298}^\circ = \sum \delta S_{298i}^\circ$ (2.178)	$\delta S_{298}^\circ$ : incrément de groupe
Benson (1976)	$S_{298}^\circ = \sum \delta S_{298i}^\circ + R Ln(s)$ (2.179)	s: nombre de symétrie totale dans la molécule

### I.3 Estimation des entropies des mélanges de corps purs

L'entropie étant une propriété additive, elle s'obtient pour les mélanges de corps purs en utilisant la relation suivante :

$$S_{\text{mel}} = \sum S_i \cdot x_i \quad (2.180)$$

$S_i$  et  $x_i$  sont l'entropie et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

### I.4 Estimation des entropies des fractions pétrolières

Comme dans le cas de l'enthalpie, les entropies des fractions pétrolières peuvent être obtenues en utilisant les équations d'états ou les corrélations de Lee-Kesler.

A l'état standard, l'entropie peut être calculée en utilisant la règle d'additivité suivante :

$$S_{298}^0 = S_{298P}^0 \cdot X_P + S_{298N}^0 \cdot X_N + S_{298A}^0 \cdot X_A \quad (2.181)$$

$S_{298P}^0$ ,  $S_{298N}^0$ ,  $S_{298A}^0$  étant les entropies standards de la paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction, et  $X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  les teneurs en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction.

## II. CORRELATIONS PROPOSEES

### II.1 Etablissement de la corrélation à 298K

La corrélation liant les entropies standards à 298K des hydrocarbures purs établie est la suivante :

$$S_{298}^0 \text{ (J / mole.K)} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \quad (2.182)$$

Dans le tableau 2.40, nous donnons les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  de l'équation précédente.

**Tableau 2.40: Valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  de l'équation (2.182).**

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	154.4153849	39.0724205	-0.006486232	0.000108404	0.999999995
i-Paraffines	153.574958	37.292857	8.609413 10 <sup>-2</sup>	-1.409601 10 <sup>-3</sup>	0.999996
1-Oléfines	150.997556	38.939532	6.256503 10 <sup>-4</sup>	-1.080149 10 <sup>-5</sup>	0.999999999
Naphènes	63.785732	39.936399	-5.5568 10 <sup>-2</sup>	9.626074 10 <sup>-4</sup>	0.99998
Aromatiques	18.029710	44.439004	-0.2874067	4.733563 10 <sup>-3</sup>	0.99996

La figure 2 50 représente les courbes de lissage de la corrélation proposée dans le cas des cinq familles d'hydrocarbures et montre que l'entropie comme dans le cas des deux propriétés précédentes, croit des hydrocarbures aromatiques aux paraffiniques, les autres familles possédant des valeurs intermédiaires.

La comparaison de cette corrélation ainsi que la méthode de contributions de groupes de Thinh et coll. avec les données de référence a donné les écarts du tableau 2.41. Nous remarquons que les écarts enregistrés par notre méthode sont les plus faibles dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines et 1-oléfines. Pour les deux autres familles, les écarts sont plus élevés que ceux obtenus par la corrélation de Thinh et coll., mais ne dépassent pas 0.5% en moyenne.

**Tableau 2.41: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.**

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	0.06	0.008
	Thinh et coll. (1976)	0.8	0.4
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.4	0.1
	Thinh et coll. (1976)	2.0	0.6
1-Oléfines	Corrélation proposée	0.004	0.001
	Thinh et coll. (1976)	0.1	0.1
Naphènes	Corrélation proposée	1.1	0.1
	Thinh et coll. (1976)	0.07	0.07
Aromatiques	Corrélation proposée	2.3	0.3
	Thinh et coll. (1976)	0.1	0.03

## II.2 Etablissement de la corrélation en fonction de la température

En corrélant les données des entropies idéales données dans l'API en fonction de la température, nous avons sélectionné l'expression suivante:

$$S^{\circ}_T \text{ (J/mole.K)} = A + B.T + C.T^2 + D.LnT \quad (2.183)$$

Les paramètres A, B, C et D sont obtenus en utilisant l'équation polynomiale suivante:

$$\phi = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.184)$$

avec  $\phi$  correspondant à l'un des paramètres A, B, C ou D.

Les constantes a, b, c et d de l'équation (2.184) dépendent de la famille de l'hydrocarbure dont on veut évaluer l'entropie et dont les valeurs sont données dans le tableau 2.42.

La comparaison de la corrélation proposée avec celle de Joback et coll. montre que les écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux données des tables sont inférieurs à ceux obtenus par la méthode de Joback dans le cas des n-paraffines, i-paraffines et 1-oléfines au delà de 500K, et pour les naphènes et les aromatiques aux températures supérieures à 1400K et 1200K respectivement. En deçà de ces limites, les écarts par rapport à la référence sont inférieurs à 1% pour les hydrocarbures aliphatiques et ne dépassent pas 2.5% dans le cas des cycliques, soit les hydrocarbures naphéniques et aromatiques (Tableau 2.43).

Tableau 2.42- Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.184).

n-paraffines				
	A	B	C	D
a	1.587746E+02	2.680235E-02	-2.251740E-06	-2.129494E+00
b	-4.579399E-00	7.235523E-02	-1.217509E-05	4.060844E+00
c	-9.837818E-04	3.971383E-07	5.784853E-10	-1.020192E-03
d	2.103302E-05	-4.565579E-09	-1.018793E-11	1.611433E-05
i-paraffines				
	A	B	C	D
a	1.559358E+02	-2.907127E-03	1.694745E-05	-5.143998E-01
b	1.979999E+00	9.007794E-02	-2.130890E-05	1.812970E+00
c	2.786772E-01	-4.712693E-04	2.983205E-07	-1.362103E-02
d	-4.691908E-03	7.762879E-06	-4.932074E-09	2.439365E-04
1-oléfines				
	A	B	C	D
a	1.465620E+02	-2.638991E-02	6.634562E-06	2.048242E+00
b	-4.594105E+00	7.236436E-02	-1.216466E-05	4.040958E+00
c	5.073396E-11	2.759385E-14	-8.415203E-18	-1.021590E-11
d	-8.814598E-13	-4.830037E-16	1.468955E-19	1.773639E-13
n-alkylcyclohexanes				
	A	B	C	D
a	5.139406E+02	1.342610E-01	-2.107058E-05	-8.570108E+01
b	-4.303875E+01	6.471078E-02	-1.170735E-05	1.134912E+01
c	1.939075E+00	3.644580E-04	-1.455027E-08	-3.686550E-01
d	-3.104664E-02	-5.566852E-06	1.269824E-10	5.903132E-03
n-alkylbenzènes				
	A	B	C	D
a	1.549219E+02	-1.526959E-01	3.681411E-05	-1.851715E+01
b	4.097545E+00	7.949917E-02	-1.563930E-05	3.411019E+00
c	-4.382755E-01	-3.599787E-04	1.752229E-07	3.193151E-02
d	7.018371E-03	5.767028E-06	-2.806126E-09	-5.133317E-04

Tableau 2.43: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Ecart	Corrélation proposée	Joback et Reid
n-paraffines	% Max	0.2	0.2
	%AAD	0.04	0.05
i-paraffines	% Max	0.4	0.8
	%AAD	0.03	0.2
1-oléfines	% Max	0.1	0.3
	%AAD	0.05	0.08
Naphènes	% Max	1.9	1.3
	%AAD	0.2	0.4
Aromatiques	% Max	2.1	2.5
	%AAD	0.2	0.2

### **II.3 Application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures**

Les corrélations proposées à 298K et en fonction de la température pour le calcul des entropies des corps purs ont été utilisées pour estimer celles des mélanges à nombre fini de constituants en se basant sur la règle d'additivité. Pour les mêmes mélanges, des calculs à partir d'autres méthodes de la littérature ont également été effectués. Les différentes méthodes ont été comparées par la suite aux valeurs des entropies obtenues à partir des données des tables. Les figures 2.51A et 2.51B montrent que, d'une manière générale, les différentes méthodes utilisées donnent les écarts les plus élevés dans le cas des fractions légères et moyennes et que ces écarts diminuent au fur et à mesure que les mélanges s'alourdissent. Les corrélations proposées donnant les écarts les plus faibles pour ces derniers; cependant nous enregistrons quelques écarts élevés pour certains mélanges légers comparativement à la méthode de Thinh et coll.

D'une manière générale, les écarts absolus enregistrés par chacune des méthodes restent faibles et ne dépassent pas 1%.

### **II.4 Application des corrélations proposées aux fractions pétrolières**

Le calcul des entropies standards des fractions pétrolières à partir des corrélations proposées a permis de montrer que dans le cas de la température 298K, la corrélation proposée donne des résultats comparables à ceux trouvés par la corrélation de Thinh et coll. Les écarts enregistrés par rapport à cette dernière méthode prise comme référence sont pratiquement constants pour toutes les fractions pétrolières et sont de l'ordre de 0.3% en moyenne (Figure 2.52). Les valeurs obtenus à 1000K n'ont pu être testées étant donné que nous ne disposons pas de méthodes de calcul de l'entropie des fractions pétrolières aux températures élevées. Des méthodes faisant intervenir les entropies standards\* à 298K auraient pu être utilisées si des valeurs précises de celles-ci étaient disponibles.

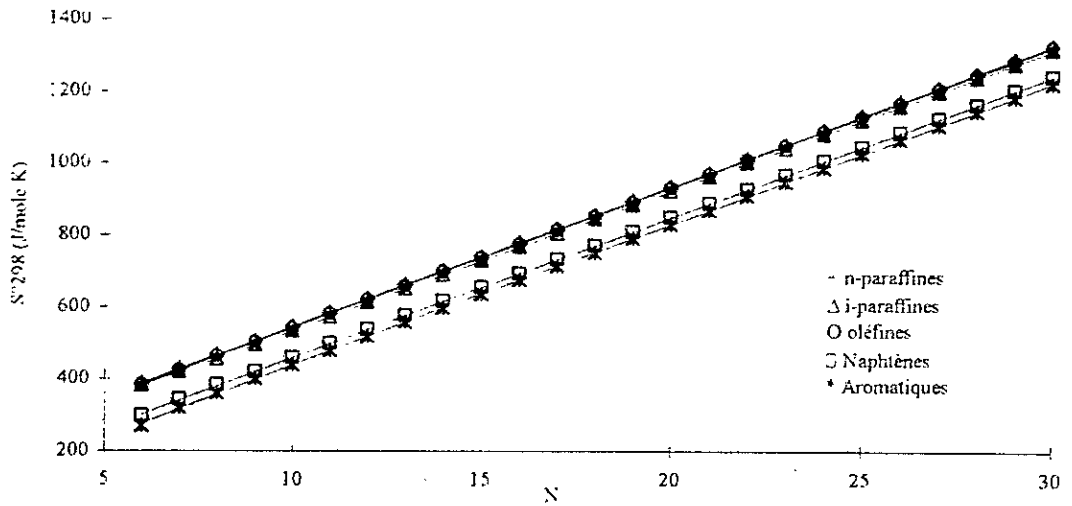


Figure 2.50: Entropies standards à 298K des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

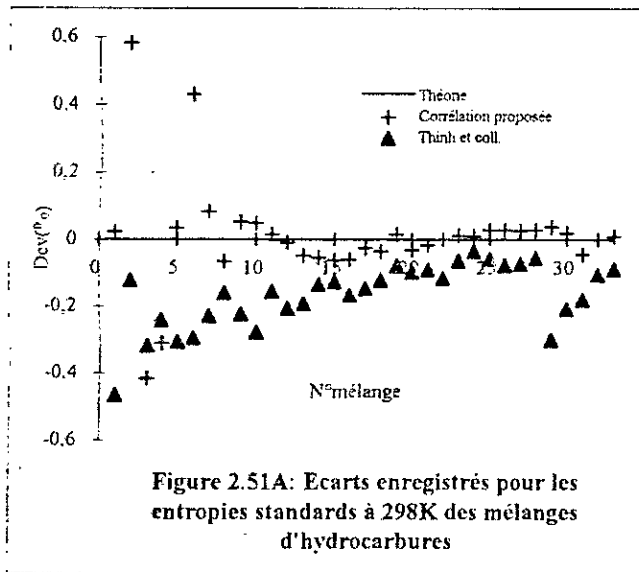


Figure 2.51A: Ecart enregistré pour les entropies standards à 298K des mélanges d'hydrocarbures

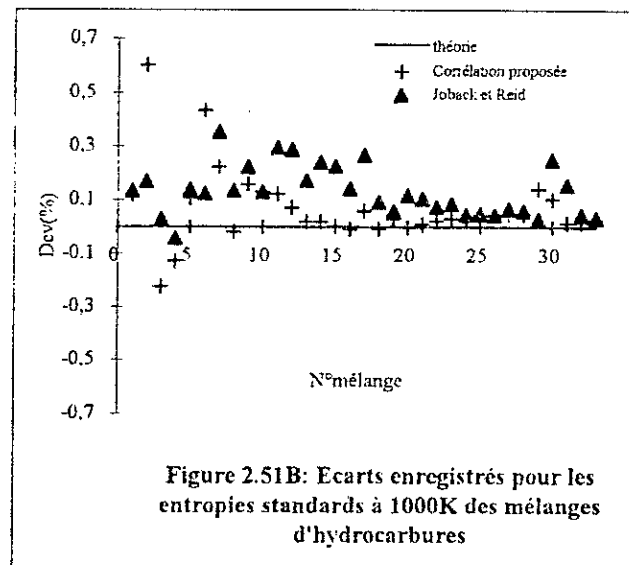


Figure 2.51B: Ecart enregistré pour les entropies standards à 1000K des mélanges d'hydrocarbures

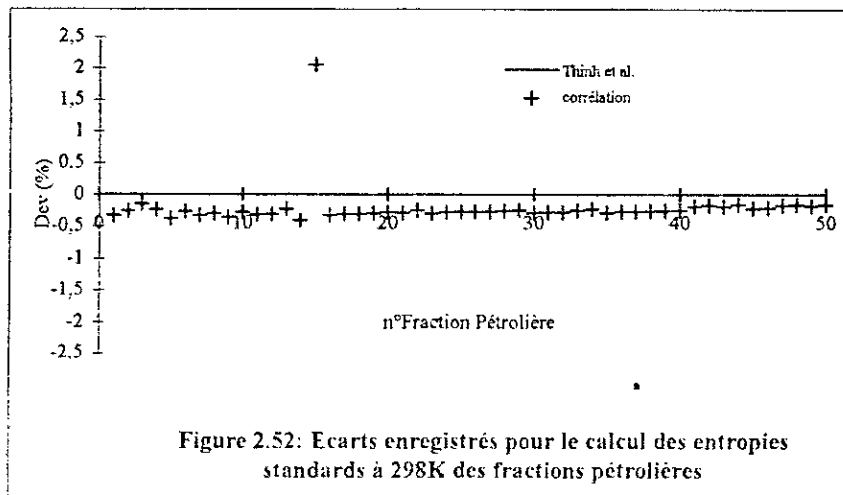


Figure 2.52: Ecart enregistré pour le calcul des entropies standards à 298K des fractions pétrolières

## D. ENTHALPIE DE FORMATION

### I. PARTIE THEORIQUE

#### I.1 Définition

L'enthalpie ou chaleur de formation d'un corps pur représente la chaleur nécessaire pour former ce corps à partir de ces éléments dans des conditions standards, définies normalement à 298K et 1 atm. Par définition, l'enthalpie de formation des éléments est nulle. Les valeurs des enthalpies de formation sont généralement obtenues à partir des données expérimentales de la combustion.

#### I.2 Estimation des enthalpies de formation des corps purs

L'enthalpie de formation à l'état standard d'un corps pur peut être obtenue par les corrélations de contributions de groupes de Thinh et coll. (1976), de Benson (1976) ou de Joback et Reid (1984). Les trois corrélations permettent d'estimer cette grandeur en additionnant des incréments de groupes. Ces méthodes s'expriment par des relations de type:

$$H_{f298K}^0 = \sum \delta H_{f298K}^0 \quad (2.185)$$

$\delta H_{f298K}^0$  étant les incréments de divers groupements dont les valeurs sont données par différents auteurs.

#### I.3 Estimation des enthalpies de formation des mélanges de corps purs

Au même titre que l'enthalpie, l'enthalpie de formation des mélanges s'obtient par additivité des enthalpies de formation des constituants contenus dans le mélange, soit:

$$H_{f_{\text{mel}}}^0 = \sum H_{fi}^0 \cdot x_i \quad (2.186)$$

$H_{fi}^0$  étant l'enthalpie de formation du constituant pur  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire dans le mélange.

#### I.4 Estimation des enthalpies de formation des fractions pétrolières

L'enthalpie de formation d'une fraction pétrolière peut être estimée comme suit:

$$H_f^0 = H_{fP}^0 \cdot X_P + H_{fN}^0 \cdot X_N + H_{fA}^0 \cdot X_A \quad (2.187)$$

$H_{fP}^0$ ,  $H_{fN}^0$ ,  $H_{fA}^0$  : enthalpies de formation standards de la paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction;

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  : pourcentages en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction.



## II. CORRELATIONS PROPOSEES

### II.1 Etablissement de la corrélation à 298K

La corrélation proposée pour l'estimation des enthalpies de formation standard à 298K des hydrocarbures purs est la suivante:

$$H_{f298K}^0 \text{ (Kj / mole)} = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.188)$$

Les valeurs des constantes a, b, c et d caractéristiques de chaque famille chimique sont données dans le tableau 2.44.

**Tableau 2.44: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.185).**

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	-43.44470293	-20.63239874	0.001188612	-2.00246 10 <sup>-5</sup>	0.999999995
i-Paraffines	-51.890950	-20.332520	-1.409259 10 <sup>-2</sup>	2.262777 10 <sup>-4</sup>	0.9999997
1-Oléfines	82.020611	-20.619961	1.595699 10 <sup>-3</sup>	-7.868482 10 <sup>-6</sup>	0.99999998
Naphtènes	3.191404	-22.465973	0.1015325	-1.724432 10 <sup>-3</sup>	0.9999
Aromatiques	200.928699	-21.970164	6.746771 10 <sup>-2</sup>	-1.067114 10 <sup>-3</sup>	0.999996

Les courbes de lissage représentant les variations des enthalpies de formation des corps purs appartenant aux cinq familles chimiques étudiées sont représentées dans la figure 2.53.

Celle-ci montre que les enthalpies de formations diminuent lorsque les nombres d'atomes de carbone augmentent, d'une part; et, d'autre part que celles des aromatiques sont les plus élevées, suivies des naphtènes, puis les oléfines et viennent ensuite les n-paraffines et les i-paraffines.

Les valeurs des enthalpies de formation obtenues par la méthode établie ainsi que celles données par d'autres méthodes de contributions de groupes sont comparées aux données de références tirées des tables (Tableau 2.45). La méthode proposée fournit les plus faibles écarts dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines et 1-oléfines comparée aux autres méthodes de calcul. Dans le cas des aromatiques, un écart de 14% a été enregistré par notre méthode pour le benzène. Les écarts obtenus pour les hydrocarbures aromatiques plus lourds sont inférieurs à 5%.

Nous remarquons également que la méthode de Thinh et coll. est celle qui présente des écarts faibles pour toutes les familles chimiques.

Tableau 2.45: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-Paraffines	Corrélation proposée	0.009	0.002
	Thinh et coll. (1976)	0.1	0.1
	Joback (1984)	0.1	0.1
	Benson (1976)	0.4	0.2
i-Paraffines	Corrélation proposée	0.1	0.02
	Thinh et coll. (1976)	0.9	0.6
	Joback (1984)	1.1	0.3
	Benson (1976)	1.0	0.8
1-Oléfines	Corrélation proposée	0.2	0.1
	Thinh et coll. (1976)	0.2	0.1
	Joback (1984)	0.2	0.1
	Benson (1976)	0.7	0.3
Naphènes	Corrélation proposée	4.2	0.4
	Thinh et coll. (1976)	0.4	0.3
	Joback (1984)	-	-
	Benson (1976)	2.4	1.4
Aromatiques	Corrélation proposée	14.0	1.0
	Thinh et coll. (1976)	0.1	0.1
	Joback (1984)	-	-
	Benson (1976)	14.4	1.9

## II.2 Etablissement de la corrélation en fonction de la température

La corrélation établie dans le cas de l'enthalpie de formation à partir des données tirées des tables de l'API (1977) à différentes températures est de la forme:

$$H_{f,T}^0 (\text{Kj/mole}) = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.186)$$

Les constantes A, B, C et D sont déterminées à partir de l'équation (2.187) dans laquelle les constantes a, b, c et d sont caractéristiques pour chaque famille chimique. Leurs valeurs sont données dans le tableau 2.46.

$$\phi = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 \quad (2.187)$$

$\phi$  correspondant à l'un des paramètres A, B, C ou D.

Tableau 2.46- Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.187).

n-paraffines				
	A	B	C	D
a	-3.763357E+01	-2.189408E-02	2.547984E-06	1.942873E-09
b	-1.519543E+01	-2.293589E-02	1.619363E-05	-3.251168E-09
c	-2.437769E-04	2.258101E-06	-4.961485E-09	2.461563E-12
d	4.062949E-06	-3.763502E-08	8.269141E-11	-4.102605E-14
i-paraffines				
	A	B	C	D
a	-4.247767E-02	-3.031213E-05	4.686118E-09	5.675549E-12
b	-1.532836E-02	-2.273011E-05	1.895811E-08	-5.472563E-12
c	4.650769E-06	3.723253E-08	-2.747227E-10	2.008721E-13
d	-7.703235E-08	-6.288739E-10	4.585019E-12	-3.349358E-15
1-oléfines				
	A	B	C	D
a	8.102705E+01	7.557329E-03	-1.942287E-05	6.607813E-09
b	-1.519952E+01	-2.290392E-02	1.612539E-05	-3.218573E-09
c	2.354579E-13	3.813420E-16	-5.509923E-20	-8.672796E-24
d	-3.458560E-15	-5.556217E-18	-6.489388E-23	3.933346E-25
n-alkylcyclohexanes				
	A	B	C	D
a	8.7989E+00	-2.4625E-02	-3.9000E-06	9.7100E-09
b	-1.6584E+01	-2.5456E-02	2.3700E-05	-6.6000E-09
c	7.7631E-02	1.3278E-04	-4.0000E-07	1.7800E-10
d	-1.3407E-03	-2.1712E-06	6.5000E-09	-2.9000E-12
n-alkylbenzènes				
	A	B	C	D
a	209.3997421	0.056708148	-4.98932E-05	1.06954E-08
b	-20.61406175	-0.021303165	1.48592E-05	-2.83968E-09
c	0.282569519	-8.11836E-05	6.25674E-08	-1.77448E-11
d	-0.004643172	1.31363E-06	-1.00552E-09	2.77152E-13

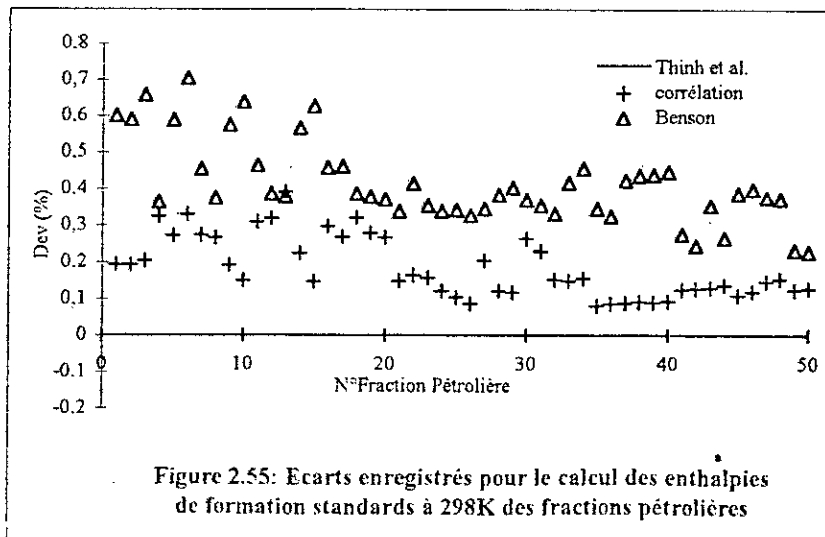
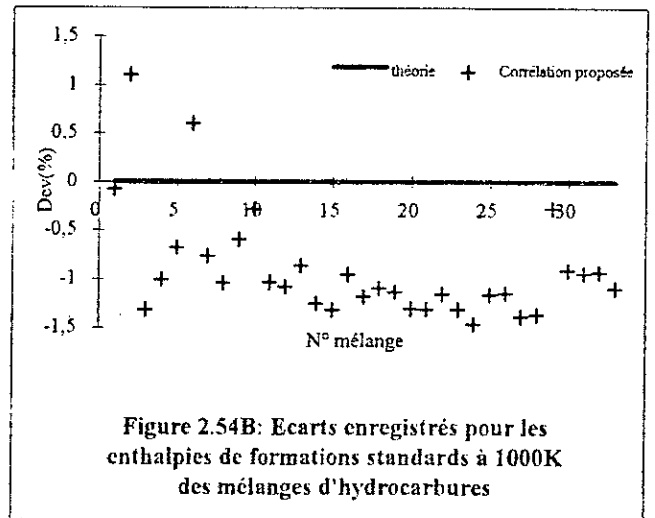
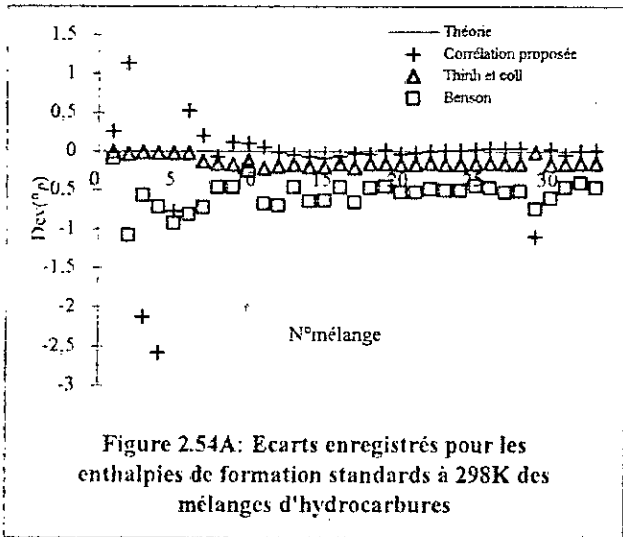
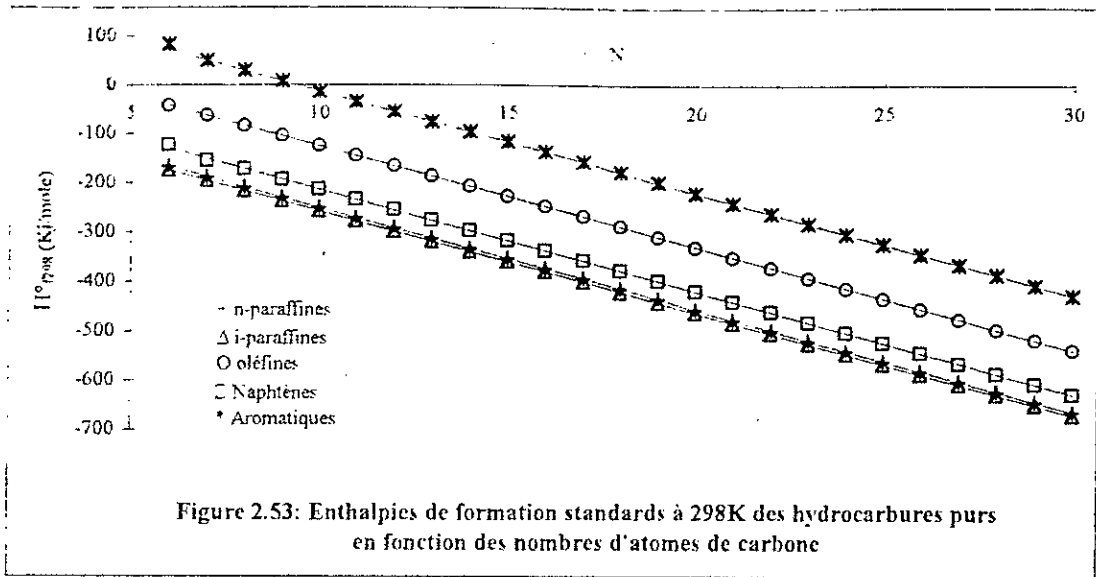
Les écarts enregistrés par cette corrélation par rapport aux données de l'API ne dépassent pas les 1% dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines et 1-oléfines. Ils atteignent les 7% pour les naphènes à 298K et 300K. Ces écarts diminuent au fur et à mesure que la température augmente. Quand aux aromatiques, la corrélation établie n'est valable que pour les hydrocarbures à nombre d'atomes de carbone supérieur à 10. Les écarts enregistrés dans ces cas atteignent les 6% à 400K et sont inférieurs à 5% pour des températures supérieures à 600K.

### **II.3 Application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures**

Le calcul des enthalpies de formation des mélanges à 298K et 1000K à partir des corrélations établies, et par d'autres méthodes citées dans la littérature, a permis de tester ces méthodes en les comparant aux valeurs prévues par la théorie: c'est à dire en utilisant la règle d'additivité à partir des tables. Les écarts enregistrés ont été représentés sur les figures 2.54A et 2.54B. A 298K, nous notons un bon accord entre la corrélation établie et la théorie, de même que pour les méthodes de Thinh et coll. (1976) et de Benson (1987). En comparant entre les différentes méthodes, nous remarquons que les écarts les plus faibles sont obtenus par la méthode de Thinh et coll. dans le cas des mélanges légers et par notre corrélation pour les mélanges moyens et lourds. La méthode de Benson donnant toujours les déviations les plus grandes. A 1000K, la corrélation proposée en fonction de la température a fourni des écarts inférieurs à 2% en valeurs absolues par rapport à la théorie.

### **II.4 Application des corrélations proposées aux fractions pétrolières**

La méthode de Thinh et coll. donnant des écarts faibles par rapport à la théorie dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants a été sélectionnée comme méthode de référence pour tester les corrélations proposées dans le cas des fractions pétrolières. Les résultats obtenus par ces corrélations sont celles qui se rapprochent le plus de la méthode de référence, tel que le montre la courbe de la figure 2.55 relative aux écarts enregistrés par différentes méthodes à 298K. A 1000K, les valeurs obtenues par nos corrélations n'ont pu être comparées à d'autres méthodes de calcul.



## PROPRIETES SPECIFIQUES

### A. FACTEUR DE CARACTERISATION KUOP

#### I PARTIE THEORIQUE

##### I.1 Définition

Le facteur de caractérisation Kuop a été proposé par Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P. (Universal Oil Products ) afin de discriminer entre les comportements de différents pétroles bruts:

$$K_{uop} = \frac{Tb^{1.3}}{SpGr} \quad (2.188)$$

Tb et SpGr étant respectivement la température d'ébullition en °R et la specific gravity à 60°F. Ce facteur constitue un paramètre intermédiaire pour de nombreuses méthodes de calcul. Les valeurs du Kuop des hydrocarbures sont de l'ordre de 13 dans le cas des paraffines, 12 pour les naphènes et 10 pour les aromatiques.

La connaissance du facteur de caractérisation Kuop permet de situer les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

##### I.2 Estimation des facteurs de caractérisation des corps purs

Le facteur de caractérisation des corps purs est déterminé moyennant l'équation de Watson, Nelson et Murphy ou encore à partir des équations proposées par Kitous et Chitour (1990) dans le cas des hydrocarbures légers ( $Tb < 200^{\circ}C$ ) et de Bouamra et Chitour (1991) dans le cas des hydrocarbures lourds ( $Tb > 200^{\circ}C$ ).

Auteurs	Equations
Kitous et Chitour (1990)	$K_{uop} = a + b \cdot Tb + c \cdot Tb^2 + d \cdot Tb^3 + e \cdot Tb^4 + f \cdot Tb^5$ (2.189) a, b, c, d, e et f sont des constantes dépendant de la famille chimique
Bouamra et Chitour(1991)	$K_{uop} = a + b \cdot Tb + c \cdot d_4^{20}$ (2.190) a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique

### 1.3 Estimation des facteurs de caractérisation des mélanges de corps purs

Pour les mélanges de corps purs, la connaissance de leur température d'ébullition moyenne et de la specific-gravity permet de calculer leur facteur de caractérisation  $K_{uop}$  à partir de l'équation (2.188).

Dans le cas des mélanges à points d'ébullition rapprochés, la règle d'additivité suivante permet également d'estimer cette propriété :

$$K_{uop_{mél}} = \sum K_{uop_i} \cdot x_i \quad (2.191)$$

$K_{uop_i}$  et  $x_i$  étant respectivement le facteur de caractérisation et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

### 1.4 Estimation des facteurs de caractérisation des fractions pétrolières

A côté de l'équation de Watson et al. pour le calcul du facteur de caractérisation des fractions pétrolières, des abaques ont été établis par Wuithier (1972) et Maxwell (1961) donnant ce paramètre en fonction de la température moyenne d'ébullition, de la densité ou encore de la masse molaire. D'autres méthodes de calcul sont également disponibles:

Auteurs	Equations	
Whitson (1983)	$K_{uop} = 4.5579 \times M^{0.15178} \times SpGr^{0.84573}$	(2.192)
Additivité	$K_{uop} = K_{uop_P} \cdot X_P + K_{uop_N} \cdot X_N + K_{uop_A} \cdot X_A$	(2.193)

## II CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

En portant les valeurs des facteurs de caractérisation des hydrocarbures appartenant aux cinq familles chimiques en fonction du nombre d'atomes de carbone, nous avons proposé l'équation polynomiale suivante:

$$K_{uop} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 + e \cdot N^4 \quad (2.194)$$

Les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  à utiliser dans le cas des différentes familles d'hydrocarbures sont données dans le tableau 2.47, de même que les valeurs des coefficients de corrélation.

Tableau 2.47 : Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.194).

Familles	a	b	c	d	e	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	13.909486	-0.33650895	0.030147353	-0.0010181378	1.2308944 10 <sup>-5</sup>	0.998
i-Paraffines	14.003789	-0.36034753	0.032094489	-0.0010793678	1.2940227 10 <sup>-5</sup>	0.997
1-Oléfines	13.229271	-0.25047668	0.02465954	-0.00084657811	1.0230503 10 <sup>-5</sup>	0.998
Naphtènes	9.6887212	0.28659891	-0.011657066	0.00028317483	-2.9508618 10 <sup>-6</sup>	0.998
Aromatiques	6.9049661	0.65480276	-0.03461062	0.00095134234	-1.031009 10 <sup>-5</sup>	0.9996

Dans la figure 2.56, nous avons présenté les variations du facteur de caractérisation Kuop des différentes familles en fonction du nombre d'atomes de carbone. Nous remarquons que les facteurs de caractérisation des aromatiques et des naphtènes augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que ceux des trois autres familles diminuent au départ faiblement pour les nombres d'atomes de carbone inférieurs à 10 pour réaugmenter ensuite pour les nombres d'atomes de carbone plus élevés. Les différents facteurs des cinq familles tendent, pour des nombres d'atomes de carbone élevés, vers une même valeur correspondante à celle d'un hydrocarbure contenant un nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- important et dans lequel tout effet de cycle ou de liaison insaturée se trouve masqué.

La corrélation proposée permet d'estimer le facteur Kuop des hydrocarbures appartenant aux différentes familles étudiées avec des écarts par rapport aux données de référence inférieurs à 1%. L'écart moyen étant de l'ordre de 0.1% comme la montre le tableau 2.48.

Tableau 2.48 : Comparaison de la corrélation proposée avec les données de références.

Familles	% MAX	% AAD
n-Paraffines	0.2	0.1
i-Paraffines	0.3	0.08
1-Oléfines	0.2	0.1
Naphtènes	1.0	0.1
Aromatiques	0.6	0.1



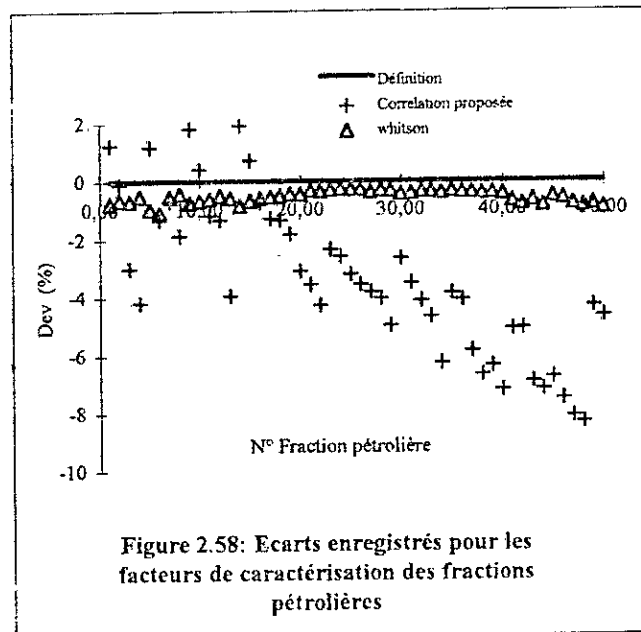
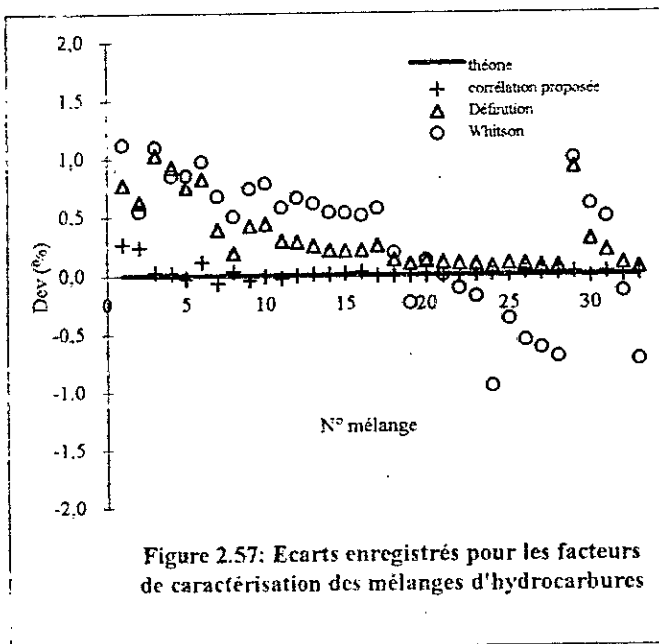
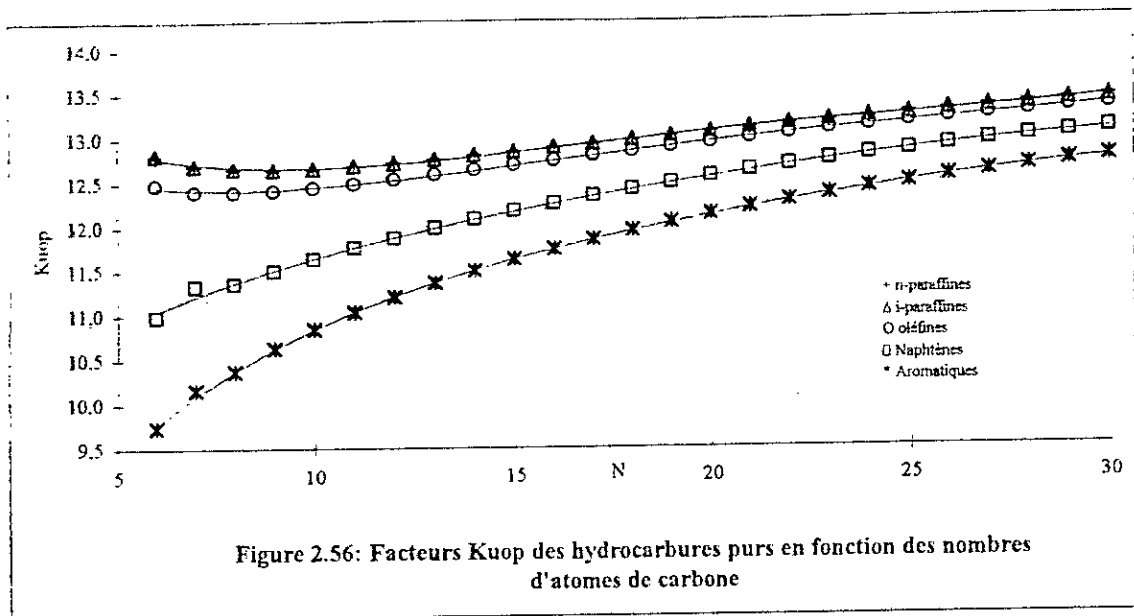
## **II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures**

En appliquant la corrélation établie précédemment aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue, nous obtenons des résultats très proches de ceux trouvés en appliquant l'additivité du facteur Kuop à partir des données de référence. Les écarts enregistrés pour les différentes méthodes sont représentés dans la figure 2.57.

En calculant les valeurs du Kuop par l'équation (2.188) à partir des températures et specific-gravity moyennes des mélanges, les écarts par rapport aux valeurs de référence restent faibles, ce qui montre que l'hypothèse de l'additivité des facteurs de caractérisation est justifiée. Enfin, la corrélation de Whitson donne des écarts plus élevés que dans le cas des autres méthodes mais qui restent tout de même faibles pour tous les mélanges étudiés.

## **II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolière**

Le calcul des facteurs Kuop de 50 fractions pétrolières à partir de différentes méthodes a été effectué. La définition étant prise comme référence, nous avons représenté dans la figure 2.58 les écarts enregistrés par les différentes méthodes par rapport à la référence. Nous remarquons que le calcul à partir de la corrélation établie donne des résultats avec un écart moyen de l'ordre de 4%, supérieur à celui enregistré dans le cas de la corrélation de Whitson. L'additivité étant vérifiée précédemment dans le cas des mélanges, les erreurs obtenues sont dues principalement à la composition et à l'hypothèse des pseudocomposés qui postule qu'une fraction pétrolière est représentée par trois hydrocarbures de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène.



## **B. POINT D'ANILINE**

### **I PARTIE THEORIQUE**

#### **I.1 Définition**

Le point d'aniline a été défini pour caractériser l'aromaticité des produits pétroliers. Il représente la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit sont complètement miscibles.

#### **I.2 Mesure expérimentale**

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

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

#### **I.3 Estimation des points d'aniline des corps purs**

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

Auteurs	Equations
Kitous et Chitour (1990)	$PA = a + b. Tb + c. Tb^2 + d. Tb^3 + e. Tb^4 + f. Tb^5 \quad (2.195)$ <p>a, b, c, d, e et f sont des constantes dépendant de la famille chimique</p>
Bouamra et Chitour(1991)	$PA = a + b. Tb + c. d_4^{20} \quad (2.196)$ <p>a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique</p>
Merghache et Chitour (1995)	$PA = a + b. Tb + c. Tb^2 \quad (2.197)$ <p>a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique</p>

#### **I.4 Estimation des points d'aniline des mélanges de corps purs**

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 points d'aniline des mélanges en appliquant la règle suivante:

$$PA_{\text{mel}} = \sum PA_i \cdot x_i \quad (2.198)$$

avec  $PA_i$  et  $x_i$  les points d'aniline et les fractions molaires des différents constituants du mélange.

### 1.5 Estimation des points d'aniline des fractions pétrolières

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).

Auteurs	Equations
Additivité	$PA = PA_P \cdot X_P + PA_N \cdot X_N + PA_A \cdot X_A$ (2.199)
Robert	$PA = \frac{M - 1705.45 \times n_D^{20} - 792.93 \times d_4^{20} + 3287}{4.553} + 273.15$ (2.200)
Walsh et Mortimer (1971)	$PA = 68.25 - 1.498 \times N_{50\%} + \frac{100.5 \times N_{50\%}^{1/3}}{d_4^{20}}$ (2.201)

## II CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

La corrélation établie pour corréler entre les points d'aniline des hydrocarbures purs et leur nombre d'atomes de carbone est la suivante:

$$PA(K) = a + \frac{b}{1 + (N / c)^d} \quad (2.202)$$

Les constantes de l'équation précédente sont données dans le tableau 2.49 pour quatre familles chimiques.

La corrélation pour les i-paraffines n'a pas été établie à défaut de données expérimentales.

Tableau 2.49: Valeurs des constantes a, b, c et d de l'équation (2.202).

Familles	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
n-Paraffines	333.64213	97.486266	22.396911	-2.0066929	0.997
1-Oléfines	260.18679	187.92038	19.723243	-1.2397374	0.9996
Naphtènes	296.00338	97.638592	12.98634	-2.7272983	0.998
Aromatiques	237.028	634.49156	50.006516	-2.3025448	0.998

La représentation graphique de la corrélation précédente est donnée dans la figure 2.59 pour les différentes familles étudiées. Celle-ci montre bien que les aromatiques ont les points d'aniline les plus bas, leur structure chimique étant beaucoup plus proche de celle de l'aniline que les autres familles. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone des aromatiques fait que l'effet de la chaîne alkyl provoque une augmentation du point d'aniline de telle manière que ce dernier se rapproche de plus en plus de celui des paraffines.

Les écarts enregistrés par cette corrélation par rapport aux données de références (tables et corrélation) sont assez faibles. les plus élevés sont obtenus dans le cas des hydrocarbures aromatiques. Les valeurs de ces écarts sont portés dans le tableau 2.50.

Tableau 2.50: Comparaison de la corrélation proposée avec les données de référence.

Familles	% MAX	% AAD
n-Paraffines	0.5	0.2
1-Oléfines	0.3	0.1
Naphtènes	0.9	0.2
Aromatiques	1.9	0.6

## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

La corrélation proposée est utilisée pour estimer les points d'aniline des 33 mélanges d'hydrocarbures. Les méthodes de Robert et celle de Walsh-Mortimer sont également utilisées. Les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont comparées à celles obtenues en appliquant l'additivité à partir des données des tables. Les écarts obtenus pour les différentes méthodes sont représentés dans la figure 2.60.

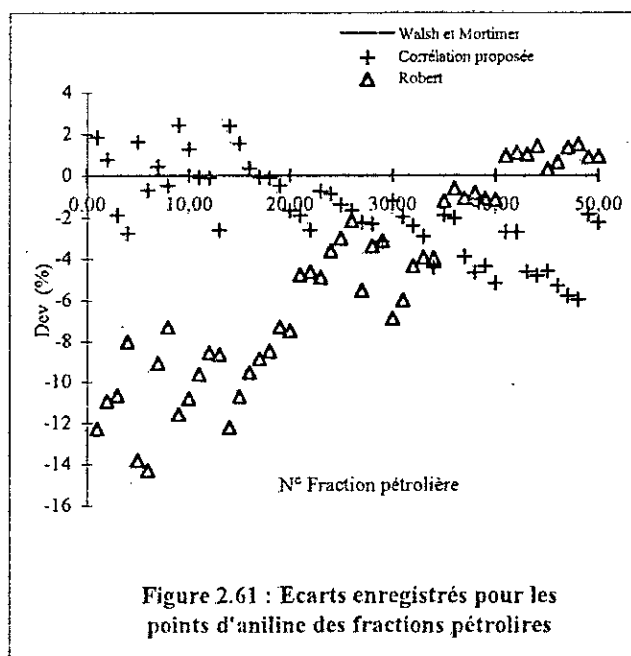
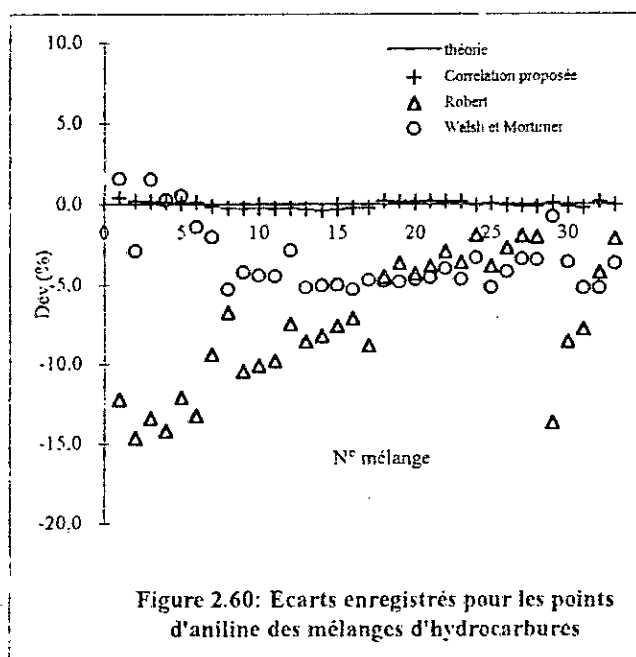
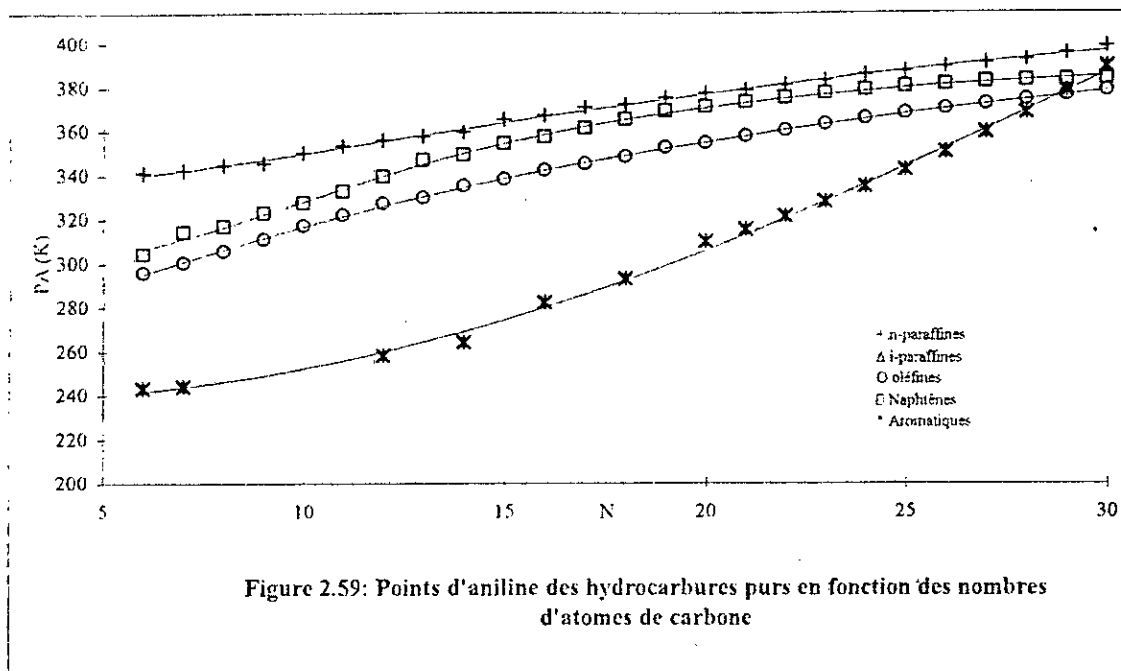
La corrélation proposée a donné des écarts très faibles, suivie de la méthode de Walsh. Celle de Robert a présenté quant à elle des écarts variables, de l'ordre de 7.5% en moyenne.

## II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières

Dans le cas des fractions pétrolières, nous avons comparé les résultats des points d'aniline calculés par la corrélation proposée avec ceux des méthodes de Robert et de Walsh-Mortimer. En prenant cette dernière méthode comme référence, nous avons évalué les écarts enregistrés par la corrélation proposée et celle de Robert (Figure 2.61).

Nous remarquons que la corrélation proposée donne des résultats intermédiaires entre ceux des deux autres méthodes pour la plupart des fractions légères et moyennes, tout en étant plus proches de ceux de Walsh-Mortimer. D'une manière générale, les écarts les plus élevés sont obtenus dans le cas des fractions lourdes pour lesquelles des valeurs de points d'aniline élevées sont obtenues comparées aux valeurs des autres méthodes prises comme références.

La méthode de Robert fournit les plus grands écarts comme pour les mélanges d'hydrocarbures de composition connue.



### I.3 Estimation des facteurs acentriques des mélanges de corps purs

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, il est recommandé d'appliquer la règle d'additivité suivante:

$$\omega = \sum \omega_j \cdot x_j \quad (2.208)$$

$\omega$ , et  $x_i$  sont respectivement le facteur acentrique et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

### I.4 Estimation des facteurs acentriques des fractions pétrolières

Différentes méthodes de calcul sont disponibles pour l'estimation des facteurs acentriques des fractions pétrolières. Parmi elles nous citons les suivantes:

Auteurs	Equations	
Additivité	$\omega = \omega_P \cdot X_P + \omega_N \cdot X_N + \omega_A \cdot X_A$	(2.209)
Lee et Kesler (1976)	Pour $T_{br} < 0.8$ $\omega = [\ln P_{br} - 5.92714 + 6.09648 / T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6] / [15.2518 - 15.6875 / T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6]$	(2.210)
	Pour $T_{br} > 0.8$ $\omega = -7.904 + 0.1352 Ku_{op} - 0.007465 Ku_{op}^2 + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063) / T_{br}$	(2.211)
Thomassen et al. (1986)	Pour $T_{br} < 0.8$ $\omega = [\ln P_{br} - 5.77881 + 6.05615 / T_{br} + 1.37882 \ln T_{br} - 0.173914 T_{br}^6] / [15.5523 - 15.7915 / T_{br} - 12.7855 \ln T_{br} + 0.43487 T_{br}^6]$	(2.212)
Watanasiri et al. (1985)	$\omega = [0.92217 \times 10^{-3} \times T_b + 0.507288 \times T_b / M + 82.904 / M + 0.2420 \times 10^{-5} \times (T_b / SpGr)^2 - 0.2165 \times 10^{-4} \times T_b \cdot M + 0.1261 \times 10^{-2} \times SpGr \cdot M + 0.1265 \times 10^{-4} \times M^2 + 0.2016 \times 10^{-4} \times SpGr \cdot M^2 - 80.6495 \times T_b^{1/3} / M - 0.3780 \times 10^{-2} \times T_b^{2/3} / SpGr^2] \times [T_b / M]$	

## II CORRELATION PROPOSEE

### II.1 Etablissement de la corrélation

En portant les facteurs acentriques des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone, nous avons établi des équations de type polynôme de degrés 4 comme suit:

$$\omega = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 + e.N^4 \quad (2.214)$$

Les constantes a, b, c, d et e sont données dans le tableau 2.51 pour les différentes familles chimiques.

Tableau 2.51: Valeurs des constantes a, b, c, d et e de l'équation (2.214).

Familles	a	b	c	d	e	R <sup>2</sup>
n-paraffines	- 0.079527582	0.079687325	- 0.0034314834	0.000127234	- 1.7280608.10 <sup>-6</sup>	0.9998
i-paraffines	- 0.0025974192	0.051552277	- 0.0007759696	2.7590721.10 <sup>-5</sup>	- 4.228451.10 <sup>-7</sup>	0.99992
1-oléfines	- 0.08826169	0.079644349	- 0.0033336539	0.0001199689	1.5894413.10 <sup>-6</sup>	0.9997
naphènes	0.31242039	- 0.058323423	0.0085567993	- 0.0003027334	3.7675247.10 <sup>-6</sup>	0.9997
Aromatiques	-0.064026088	0.046877026	-0.000181745	2.7727473.10 <sup>-6</sup>	-7.2277381.10 <sup>-8</sup>	0.99999

La figure 2.62 représente les courbes de lissage de la corrélation proposée pour les cinq familles d'hydrocarbures. Celles-ci montrent que les facteurs acentriques augmentent avec le nombre d'atomes de carbone et que les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les autres familles sont intermédiaires. Ce comportement s'explique par la définition même du facteur acentrique qui caractérise en quelque sorte le volume occupé par les molécules. Ce dernier est bien le plus grand dans le cas des n-paraffines et, au fur et à mesure que la molécule est ramifiée ou cyclique, elle occupe moins de place, et donc possède un facteur acentrique plus faible.

En comparant la corrélation précédente avec d'autres méthodes de contributions de groupes, nous avons obtenu les écarts donnés dans le tableau 2.52. La méthode établie donne les écarts les plus faibles pour toutes les familles. Des écarts importants sont enregistrés par la méthode de Riazi-El Sahhaf dans le cas des hydrocarbures de type naphéniques et aromatiques. Celle de Constantinou et al. fournit quant à elle des écarts acceptables.



Tableau 2.52: Comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes.

Familles	Méthodes	% MAX	% AAD
n-paraffines	Corrélation proposée	1.7	0.5
	Constantinou et coll.(1994)	4.6	1.0
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	3.1	1.0
i-paraffines	Corrélation proposée	1.8	0.4
	Constantinou et coll.(1994)	2.1	0.5
1-oléfines	Corrélation proposée	4.1	0.7
	Constantinou et coll.(1994)	9.7	1.9
naphtènes	Corrélation proposée	4.7	0.9
	Constantinou et coll.(1994)	7.6	0.7
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	23.9	11.6
Aromatiques	Corrélation proposée	0.9	0.1
	Constantinou et coll.(1994)	4.5	0.4
	Riazi et El-Sahhaf (1995)	23.5	9.6

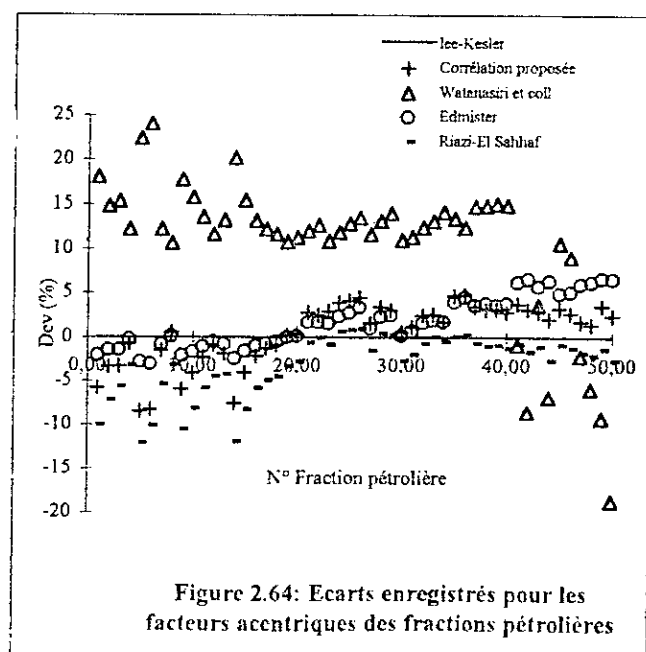
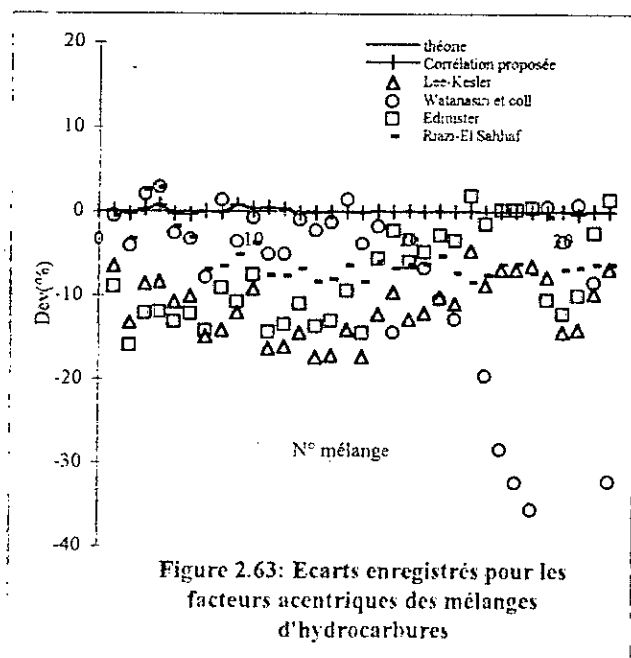
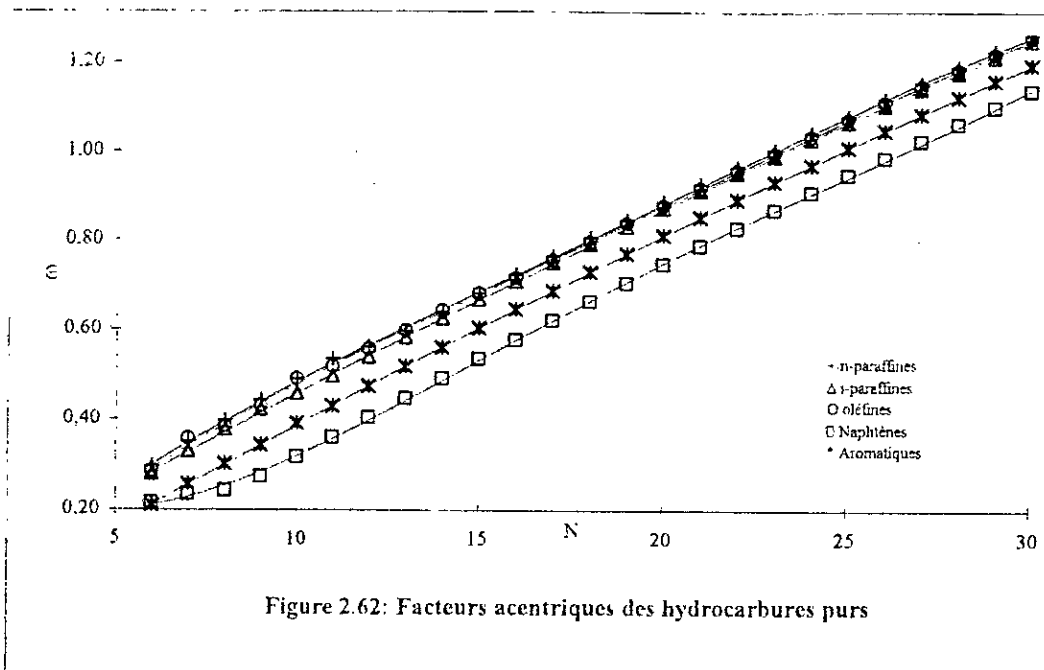
## II.2 Application de la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures

Dans l'annexe 3, nous avons présenté les résultats des calculs des facteurs acentriques des mélanges d'hydrocarbures à nombre fini de constituants en utilisant la corrélation proposée ainsi que les méthodes citées dans la littérature.

En prenant comme référence les valeurs des facteurs acentriques calculées en appliquant la règle d'additivité de l'équation aux données des tables, nous avons obtenu des écarts faibles dans le cas de la corrélation proposée, de l'ordre de 0.2% en moyenne, et variables pour les autres méthodes de calcul. Parmi ces dernières, la méthode proposée par Riazi-El Sahhaf a donné l'écart moyen le plus faible de 5.8%. La figure 2.63 montre que la corrélation de Watanasiri et coll. donne des écarts importants dans le cas des mélanges lourds.

## II.3 Application de la corrélation établie aux fractions pétrolières

Le calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières a été réalisé par les différentes méthodes de calcul dont la corrélation proposée. Les résultats obtenus sont en général comparables. En prenant la corrélation de Lee-Kesler comme référence, nous avons évalué les écarts pour les différentes méthodes (Figure 2.64). La corrélation proposée a enregistré des écarts moyens acceptables par rapport à la méthode de Lee-Kesler. Il en est de même pour la méthode d'Edmister et Riazi-El Sahhaf. Au contraire, la méthode de Watanasiri a fourni des écarts élevés, aussi bien pour les fractions légères que pour les fractions lourdes.



## NOMBRE DE CARBONE EQUIVALENT DES FRACTIONS PETROLIERES

Pour l'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières, nous avons eu à assimiler chaque fraction à un mélange de trois hydrocarbures hypothétiques de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène, de même masse molaire que la fraction. Nous avons déterminé ensuite pour chacun de ces pseudocomposés un nombre d'atomes de carbone fictif à partir de la connaissance de la masse molaire moyenne de la fraction pétrolière que nous avons utilisé pour évaluer les propriétés de chaque hydrocarbure. Enfin, en appliquant la règle d'additivité et en faisant intervenir la composition globale de la fraction, nous avons déduit la propriété moyenne.

Cette manière de procéder nous amène alors à définir un nombre d'atomes de carbone fictif pour la fraction pétrolière, appelé nombre d'atomes de carbone équivalent (ECN), que nous définissons comme suit:

$$ECN_{\text{moy}} = (ECN_P \cdot X_P + ECN_N \cdot X_N + ECN_A \cdot X_A) / 100$$

où

$ECN_{\text{moy}}$ : nombre d'atomes de carbone équivalent de la fraction;

$ECN_P$ : nombre d'atomes de carbone de la n-paraffine de même masse molaire que la fraction;

$ECN_N$ : nombre d'atomes de carbone du naphène de même masse molaire que la fraction;

$ECN_A$ : nombre d'atomes de carbone de l'aromatique de même masse molaire que la fraction;

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  étant les pourcentages molaires en hydrocarbures paraffines, naphéniques et aromatiques contenus dans la fraction. Ces derniers sont, déterminés soit expérimentalement, soit par des méthodes empiriques.

Afin de mettre en évidence la relation entre les propriétés physiques des fractions pétrolières et leur nombre d'atomes de carbone équivalent, nous avons tracé sur les figures 2.65 à 2.85 les courbes liant chaque propriété au nombre d'atomes de carbone équivalent, déterminé à partir de la composition et des nombres d'atomes de carbone des pseudocomposés des trois familles chimiques. Sur les mêmes graphiques, nous avons représenté les variations de ces mêmes propriétés en fonction des nombres d'atomes de carbone des hydrocarbures purs de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène.

Nous remarquons que pour toutes les propriétés étudiées, les courbes reliant les propriétés moyennes des fractions aux nombres de carbone équivalents se rapprochent de celle de la famille des n-paraffines, le taux d'hydrocarbures paraffiniques obtenu pour ces fractions étant le plus important, comparé à ceux des deux autres familles d'hydrocarbures.

L'impact de la composition sur les propriétés moyennes des fractions pétrolières est très important dans le cas de certaines propriétés, en particulier la densité, la tension superficielle et l'indice de réfraction. En effet, pour ces dernières, nous constatons une évolution irrégulière des propriétés des fractions en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents, se traduisant tantôt par des augmentations brusques de la propriété moyenne et tantôt par des diminutions. Au delà du nombre de carbone 15, une diminution anormale assez importante des trois propriétés, est observée.

Ce comportement est dû principalement à un taux en naphtés et aromatiques plus faibles pour les fractions correspondantes que dans le cas des fractions plus légères.

Afin de mieux mettre en évidence l'influence de la composition sur les propriétés, nous avons, dans le cas de l'indice de réfraction (Figure 2.78), tracé la courbe correspondante à des fractions théoriques de composition équimolaire en paraffines, naphtés et aromatiques. Celle-ci montre un comportement moyen des fractions, proche de celui des naphtés qui ont des indices de réfraction intermédiaires entre ceux des deux autres familles.

Cette notion de nombre d'atomes de carbone équivalent des fractions pétrolières paraît très intéressante, car non seulement elle nous renseigne sur le nombre d'atomes de carbone moyen des hydrocarbures présents dans ces fractions mais aussi sur l'ordre de grandeur des propriétés moyennes. Une exploitation plus poussée des relations qui existent entre les propriétés des fractions et leur nombre de carbone équivalent serait certainement d'un grand apport pour une meilleure caractérisation des fractions pétrolières qui sont des mélanges très complexes.

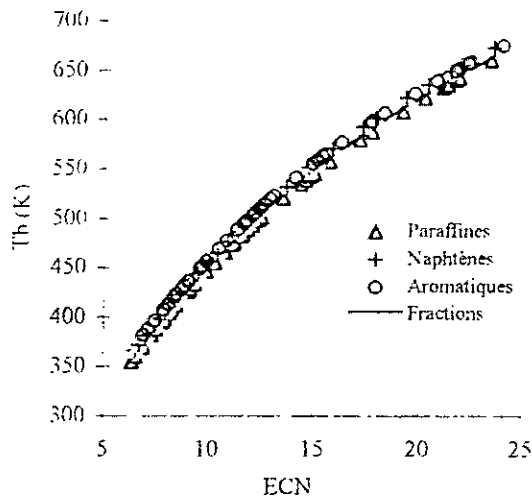


Figure 2.65: Températures d'ébullition des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

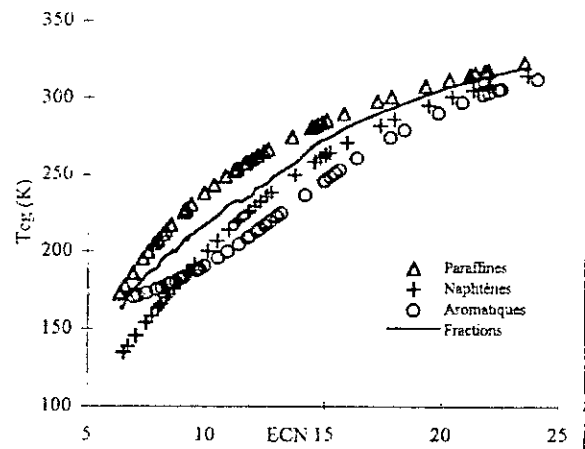


Figure 2.66: Températures de congélation des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

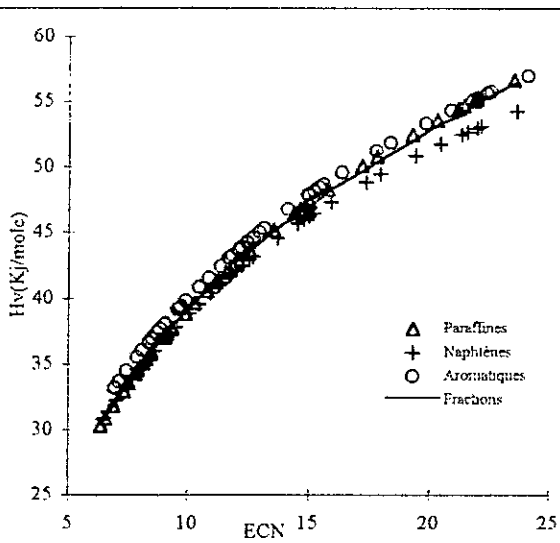


Figure 2.67: Enthalpies de vaporisation des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

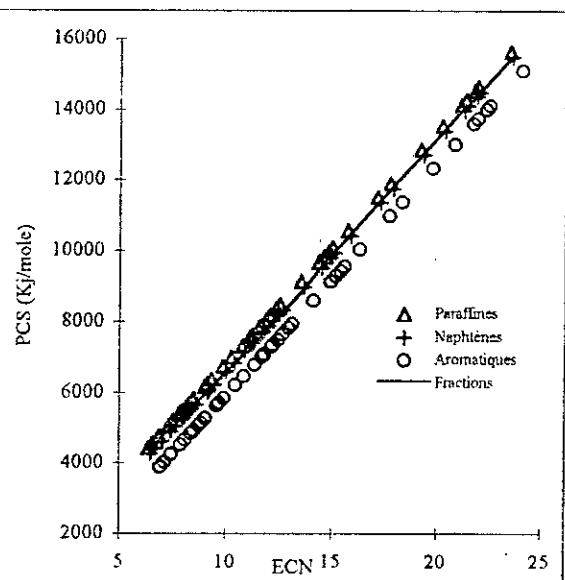


Figure 2.68: Pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

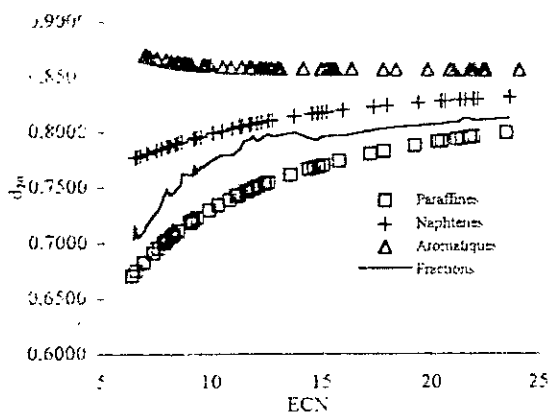


Figure 2.69: Densités des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

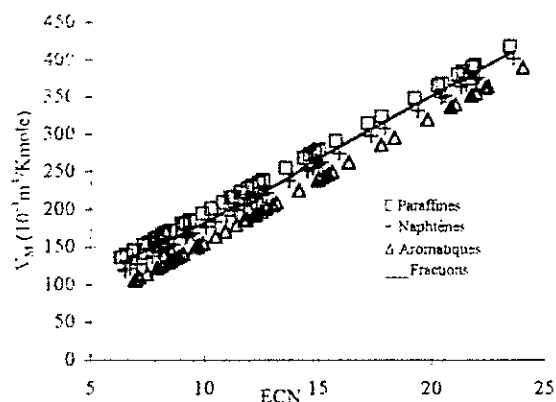


Figure 2.70: Volumes molaires des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

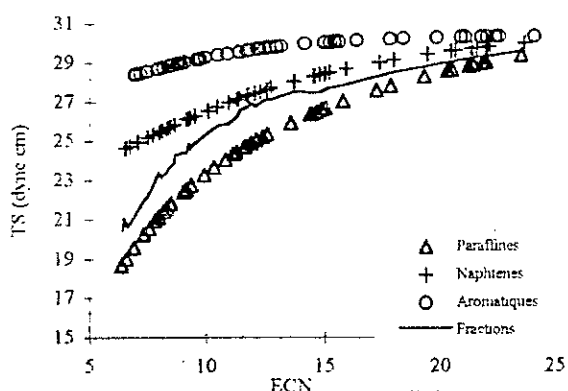


Figure 2.71: Tensions superficielles des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

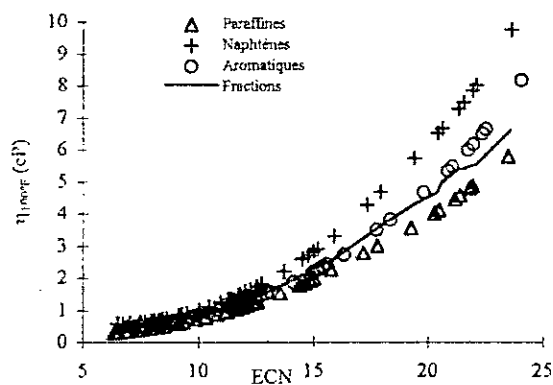


Figure 2.72: Viscosités dynamiques à 100°F des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

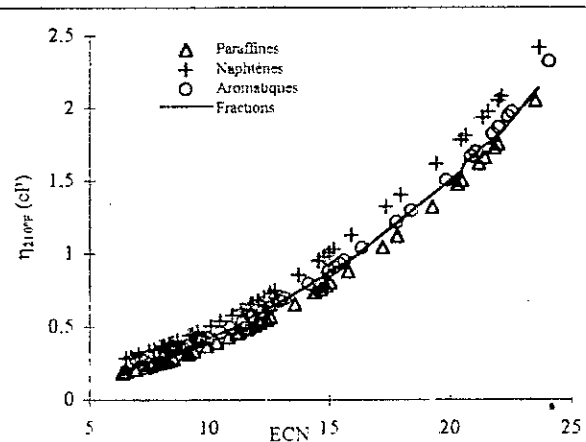


Figure 2.73: Viscosités dynamiques à 210°F des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

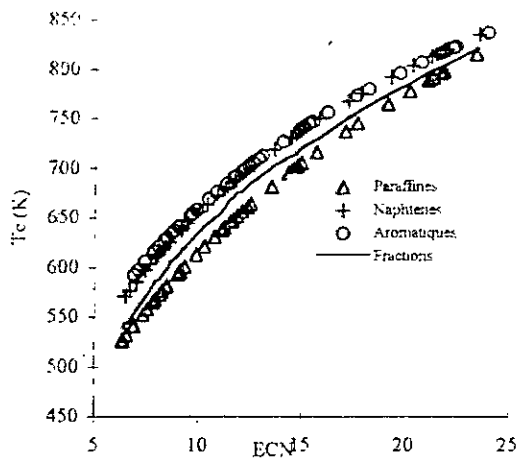


Figure 2.74: Températures critiques des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

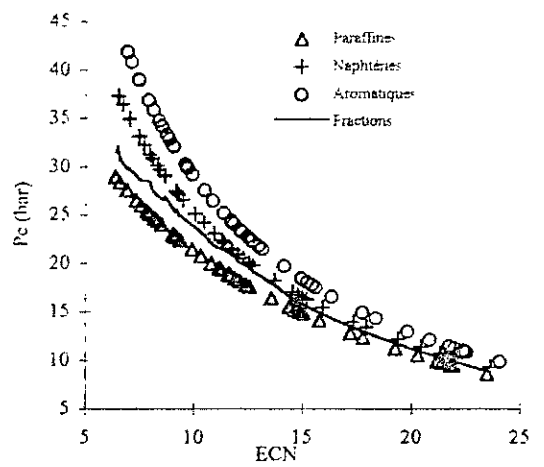


Figure 2.75: Pressions critiques des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

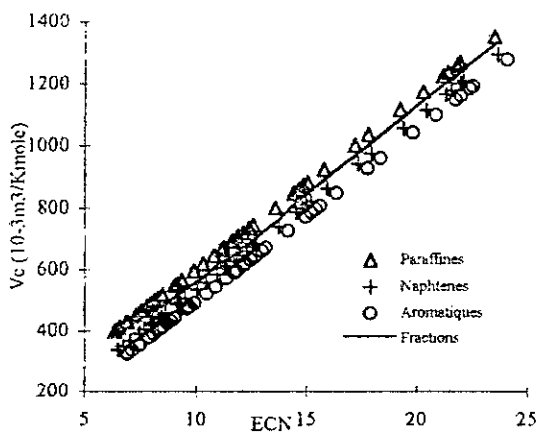


Figure 2.76: Volumes critiques des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

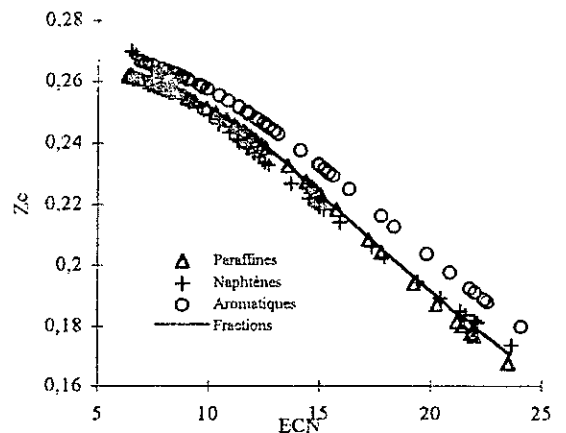
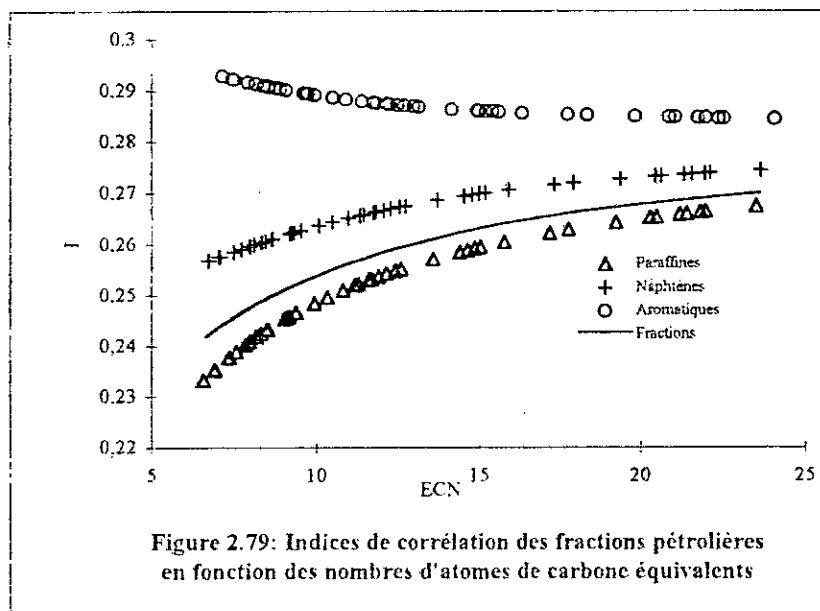
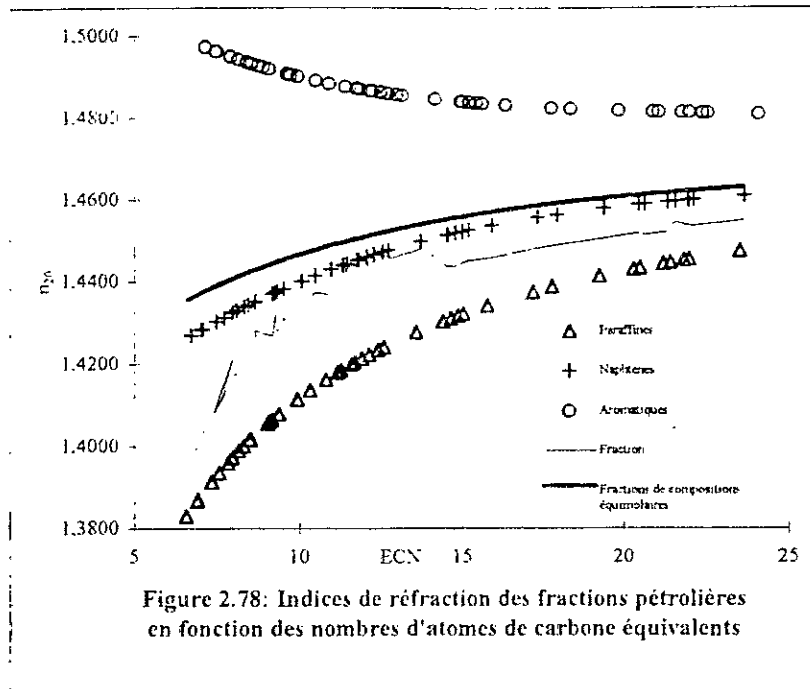


Figure 2.77: Facteurs de compressibilité critiques des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone





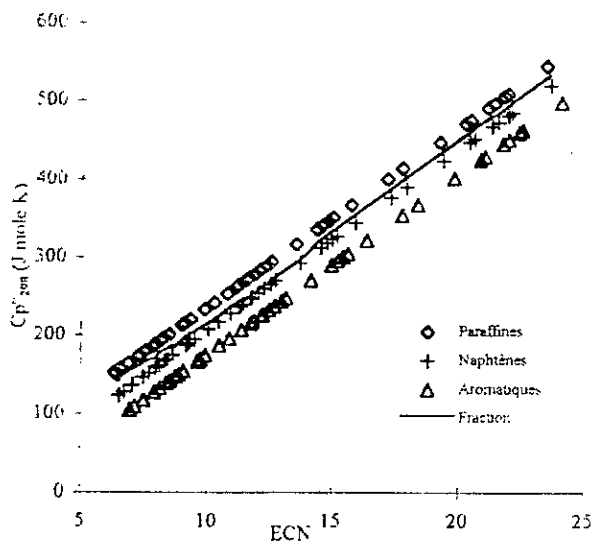


Figure 2.80: Chaleurs spécifiques standards à 298K des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

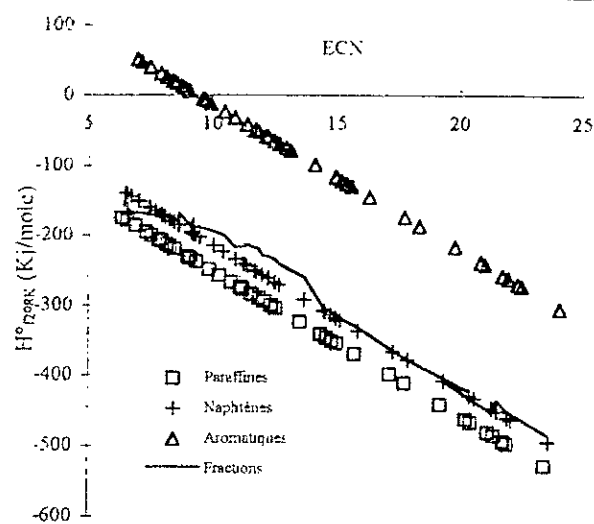


Figure 2.81: Enthalpies de formation standards des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

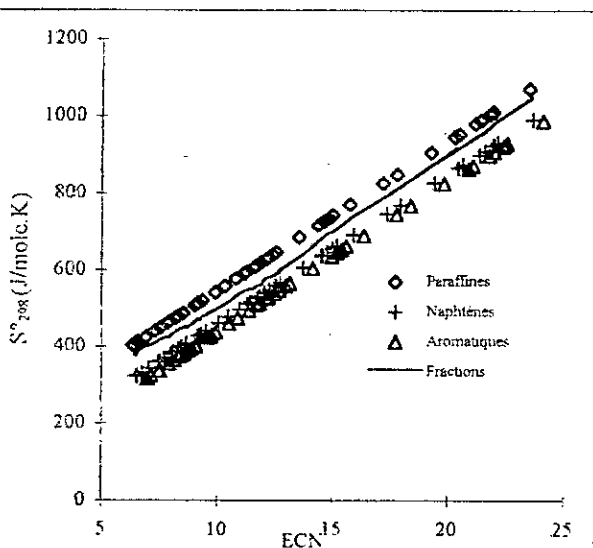


Figure 2.82: Entropies standards à 298K des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

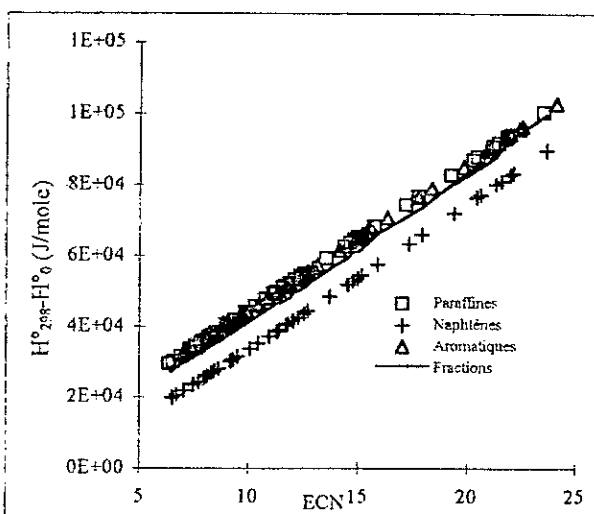


Figure 2.83: Enthalpies standards à 298K des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

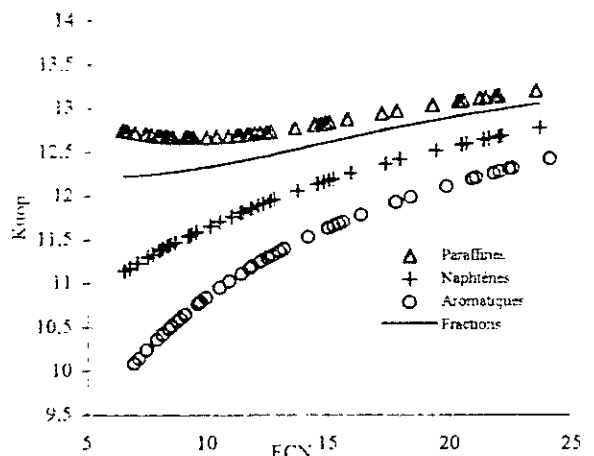


Figure 2.84: Facteurs de caractérisation Kuop des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

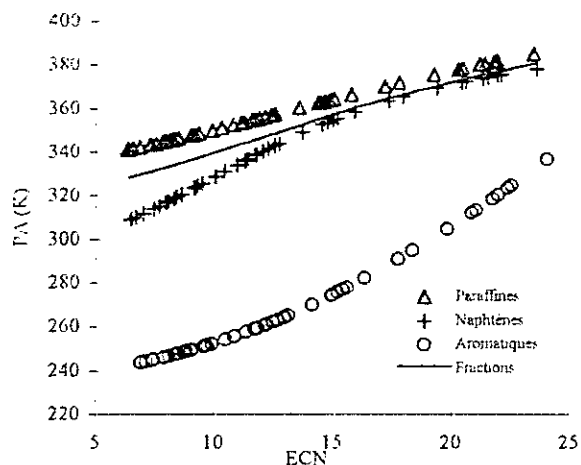


Figure 2.85: Points d'aniline des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

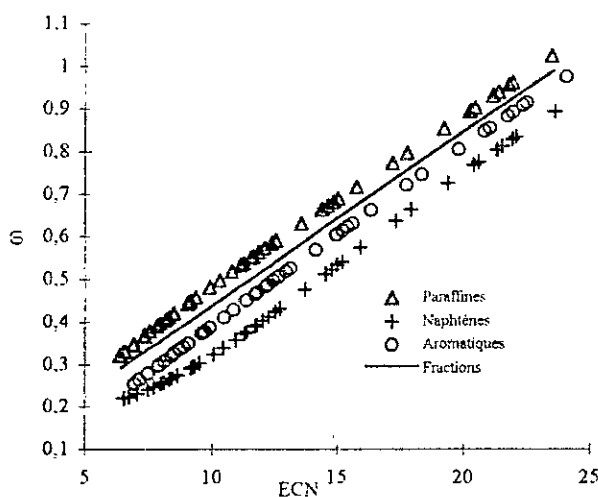


Figure 2.86 : Facteurs acentriques des fractions pétrolières en fonction des nombres d'atomes de carbone équivalents

## INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans cette partie de l'étude, nous avons proposé des corrélations donnant 21 propriétés physiques et thermodynamiques en fonction du nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures appartenant à cinq familles chimiques de type n-alkyls, soient les n-paraffines, i-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Ces corrélations ont été établies sur la base des données recueillies des banques de données ou estimées par des corrélations données dans la littérature.

Pour cinq propriétés parmi la vingtaine de propriété étudiées, nous avons également établi des équations liant chacune d'elle à la température et corréler, par la suite, les paramètres de ces équations en fonction du nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures appartenant aux cinq familles chimiques. Il s'agit notamment de la viscosité dynamique et des propriétés thermodynamiques.

Les différentes équations fournissent en général des écarts faibles par rapport aux données des de référence recueillies, à l'exception de l'enthalpie de formation standard des aromatiques pour lesquelles un écart de 14% est atteint. La viscosité dynamique corréler en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone a également enregistré des écarts élevés et, ceci, à proximité du point de congélation des hydrocarbures. Les écarts obtenus dans ces cas ont atteint 25% en valeur absolu pour les hydrocarbures aromatiques et, en moyenne, 11% pour les autres familles.

La comparaison des corrélations proposées avec d'autres méthodes de calcul, notamment celles de contributions de groupes, a montré que nos corrélations donnent dans la plupart des cas des écarts par rapport aux valeurs de référence, plus faibles, sinon similaires, à ceux fournis par les autres méthodes.

L'application des corrélations proposées au calcul des propriétés de mélanges d'hydrocarbures de composition connue et simulant des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes (mélanges théoriques) a été basée sur l'hypothèse d'additivité des propriétés. Ne disposant pas de données expérimentales concernant les différentes propriétés étudiées, nous avons pris comme référence les valeurs calculées en appliquant les règles d'additivité aux données recueillies pour les corps purs. La référence ainsi définie, nous avons évalué les écarts entre les corrélations proposées et les valeurs de référence, que nous avons comparés à ceux enregistrés par d'autres méthodes de calcul disponibles et recommandées dans la littérature pour le calcul des propriétés des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières.

Les corrélations proposées ont été appliquées par la suite au calcul des propriétés moyennes de 50 fractions pétrolières issues de différents pétroles bruts dans le monde. La procédure de calcul permettant l'application de nos corrélations à ce type de mélanges complexes est basée sur différentes hypothèses telles que nous les avons énumérées dans l'introduction de ce chapitre et dont les principales sont l'hypothèse des pseudocomposants et de l'additivité des propriétés. Nous avons également procédé à l'estimation des mêmes propriétés en utilisant d'autres méthodes prédictives de la littérature. Dans les cas où nous avons disposé de résultats expérimentaux (cas de la températures d'ébullition, densité et indice de réfraction), nous avons évalué les écarts entre ces derniers et les valeurs obtenues par calcul à partir des corrélations que nous avons établies ainsi que par les autres méthodes utilisées.

Pour le reste des propriétés pour lesquelles nous n'avons pas disposé de l'expérience, nous avons eu à sélectionner, dans le cas de chaque propriété, une méthode de référence, généralement celle recommandée dans la littérature.

Les résultats obtenus nous mènent à distinguer entre différentes classes de propriétés: celles pour lesquelles la corrélation proposée a donné des résultats comparables à l'expérience ou à d'autres méthodes de calcul, soit pour l'ensemble des fractions, soit pour un type seulement (légères, moyennes ou lourdes) et, celles qui ont fourni des écarts très importants par rapport à la référence pour un type de fractions pétrolières, et qui doivent être utilisées avec beaucoup de précautions, en particulier lorsque des valeurs précises des propriétés sont exigées.

Ainsi, nous avons noté que pour les températures d'ébullition et de congélation, bien que les résultats soient de même ordre de grandeur que la référence, les écarts les plus élevés ont été obtenus pour les fractions légères, tandis que ceux des fractions moyennes et lourdes sont acceptables et parfois même bons. Dans ces deux cas, l'hypothèse d'additivité est principalement remise en cause, et les faibles écarts obtenus pour les fractions lourdes peuvent être dus à une compensation des écarts. Dans le cas de la température de congélation, une autre explication est possible qui tient au fait qu'à nombre d'atomes de carbone élevé, la distinction entre les différentes familles n'est pas très importante, et l'erreur commise sur la nature des hydrocarbures, et donc sur la composition, disparaît.

Le deuxième type de propriétés regroupe l'enthalpie de vaporisation, la tension superficielle, les propriétés critiques, le facteur de caractérisation  $Kuop$  et le point d'aniline. Ces différentes propriétés ont donné des résultats comparables à ceux des autres méthodes de calcul et ont enregistré de bons écarts pour les fractions moyennes, légèrement supérieurs pour les fractions légères et parfois importants dans le cas des fractions lourdes.

Une autre classe a fourni des résultats non satisfaisants pour les fractions lourdes, dus essentiellement à l'imprécision de la composition utilisée pour appliquer les corrélations proposées. Il s'agit notamment de la densité, l'indice de réfraction et l'indice de corrélation qui dépend en grande partie de cette dernière propriété. En effet, bien que les écarts obtenus par rapport à l'expérience paraissent faibles, les valeurs obtenues dans le cas des fractions lourdes ne traduisent guère la réalité et leur utilisation dans un calcul de bilan de matière risque d'entraîner des erreurs importantes. Les écarts ainsi obtenus sont dus principalement au choix des hydrocarbures de références pour appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières. Choix qui néglige tous les hydrocarbures de types cycliques condensés présents dans les fractions lourdes et qui peuvent influencer les valeurs des propriétés moyennes de ces fractions.

Les résultats obtenus dans le cas de la viscosité nous mène à traiter cette propriété à part. En effet, nous avons enregistré, dans ce cas, des écarts élevés par rapport aux différentes méthodes de calcul, qui sont du même ordre si nous devons comparer ces dernières entre-elles. Les résultats des différentes corrélations n'étant pas cohérents entre les différentes méthodes ne nous permettent pas de nous prononcer quant à la validité de la corrélation proposée.

Les propriétés de type entropie standard, enthalpie standard et enthalpie de formation standard ont donné des écarts faibles par rapport à des méthodes de référence qui font intervenir également la connaissance de la composition; leur validité pour les fractions pétrolières reste sujette à caution.

Enfin, nous terminons par les propriétés telles que la chaleur spécifique standard à 298K et le facteur acentrique pour lesquelles les corrélations proposées ont donné des écarts acceptables par rapport aux méthodes de référence et ce, pour l'ensemble des fractions pétrolières.

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats des corrélations proposées dépendent d'une manière significative de plusieurs facteurs tels que la masse molaire utilisée pour le calcul des nombres d'atomes de carbone équivalents, à la composition de ces fractions dont la précision fait l'objet de certaines contestations, de l'hypothèse adoptée concernant le type d'hydrocarbures de référence supposés représenter la fraction pétrolière et enfin de la validité de l'hypothèse d'additivité qui n'est pas rigoureusement vérifiée pour toutes les propriétés en particulier les températures et les propriétés spécifiques.

CHAPITRE 3  
NOMOGRAMMES DES PROPRIETES  
PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES

## INTRODUCTION

Afin de mettre en évidence les contributions des groupements  $-CH_2-$  aux propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs de type *n*-paraffines, *n*-alkylcyclohexanes et *n*-alkylbenzènes, nous avons tenté de corréliser entre les valeurs des contributions cumulées des groupements  $-CH_2-$  de différentes propriétés. Un précédent travail de nomographie a été réalisé par Zidelkheir et Chitour (1993) et a consisté à tracer des nomogrammes permettant d'accéder aux propriétés en fonction des nombres d'atomes de carbone. L'approche de notre étude est différente du fait que nous nous sommes intéressé à établir des relations entre les incréments de différentes propriétés. Nous appelons contribution cumulée des groupements  $-CH_2-$  à la propriété  $\theta$  la différence entre les valeurs de la propriété des hydrocarbures dont les nombres d'atomes de carbone sont égaux à *N* et 6 respectivement, soit:

$$\Delta\theta = \theta(N) - \theta(6) \quad (3.1)$$

où

$\Delta\theta$  : contribution des groupements  $-CH_2-$

$\theta(N)$  : valeur de la propriété  $\theta$  de l'hydrocarbure à *N* atomes de carbone

$\theta(6)$  : valeur de la propriété  $\theta$  de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

En effet, à l'intérieur de chaque famille homologue, les structures moléculaires des hydrocarbures se différencient uniquement par leur nombre de groupements  $-CH_2-$ . En choisissant l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone comme hydrocarbure de référence, les hydrocarbures plus lourds à *N* atomes de carbone auront donc (*N*-6) groupements  $-CH_2-$  en plus par rapport au  $C_6$ . En partant de ce principe, nous déterminons les valeurs des incréments des propriétés physiques et thermodynamiques pour les (*N*-6) groupements  $-CH_2-$ , de telle façon que pour tout hydrocarbure à *N* atomes de carbone il est possible de déduire ses propriétés à partir de celles de l'hydrocarbure à 6 atomes par simple addition d'incrément.

## ELABORATION DES NOMOGRAMMES

Dans le cadre de cette étude, nous proposons des nomogrammes qui permettent de déterminer les valeurs de ces incréments, pour différentes propriétés, en fonction des incréments de la température d'ébullition et ce, pour chacune des trois familles.

Ainsi, à partir des graphiques établis, il est possible, par simple lecture, de déduire les contributions cumulées des groupements  $-CH_2-$  aux différentes propriétés et, par suite, les valeurs des propriétés d'un hydrocarbure donné connaissant sa température d'ébullition et les propriétés de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone dont les valeurs sont données dans l'annexe 3. Les nomogrammes tracés sont donnés dans les figures 3.1 à 3.18 pour les six catégories de propriétés (thermiques, transport, critiques, optiques, thermodynamiques et spécifiques) et pour les hydrocarbures de type *n*-paraffines, *n*-alkylcyclohexanes et *n*-alkylbenzènes.

A titre d'exemples, nous donnons dans les tableaux 3.1 et 3.2 les résultats de quelques propriétés physiques et thermodynamiques obtenus à partir des nomogrammes pour trois corps purs de différentes familles et pour une fraction pétrolière. Les résultats sont comparés aux données des tables, dans le cas des corps purs, et, aux résultats fournis par d'autres méthodes citées dans la littérature, dans le cas de la fraction pétrolière.

Tableau 3.1 : Calcul à partir des nomogrammes de quelques propriétés du trois corps purs.

$\theta$	Méthodes	n-pentadécane	n-pentacyclohexane	n-decylbenzène
Tc (K)	Nomogramme	705.5	678.4	752.1
	Donnée de référence	706.8	674.0	753.0
	Ecart absolu (%)	0.2	4.0	0.1
Pc (bar)	Nomogramme	15.1	23.7	17.0
	Donnée de référence	15.2	23.4	17.0
	Ecart absolu (%)	0.6	1.3	0.0
$d_{20}$	Nomogramme	0.7679	0.8036	0.8552
	Donnée de référence	0.7683	0.8037	0.8553
	Ecart absolu (%)	0.05	0.01	0.01
$\sigma$ (dyne/cm)	Nomogramme	26.58	26.8	30.13
	Donnée de référence	26.64	27.0	30.07
	Ecart absolu (%)	0.2	0.7	0.2
$\eta_{100^\circ\text{F}}$ (cP)	Nomogramme	2.066	1.278	2.609
	Donnée de référence	1.970	1.230	2.566
	Ecart absolu (%)	4.9	3.9	1.7
Cp <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mole.K)	Nomogramme	349.1	231.3	311.7
	Donnée de référence	351.0	229.9	312.3
	Ecart absolu (%)	0.5	0.6	0.2
PA (K)	Nomogramme	364.6	333.2	279.2
	Donnée de référence	365.2	332.6	282.2
	Ecart absolu (%)	0.2	0.2	1.1
Hv (Kj/mole)	Nomogramme	47.45	40.46	49.50
	Donnée de référence	47.62	40.48	49.67
	Ecart absolu (%)	0.4	0.05	0.3

Tableau 3.2: Calcul à partir des nomogrammes de quelques propriétés de la fraction pétrolière FP26.

$\theta$	Méthodes	Valeurs	Ecart absolu (%)
Tc (K)	Nomogramme	698.4	-
	Lee-Kesler (1976)	693.5	0.7
	Riazi-Daubert (1980)	698.4	0.0
	Watanasiri et al. (1985)	704.8	0.9
Pc (K)	Nomogramme	17.0	-
	Lee-Kesler (1976)	18.5	2.7
	Riazi-Daubert (1980)	17.8	4.5
	Watanasiri et al. (1985)	17.4	2.3
Hv (Kj/mole)	Nomogramme	44.8	-
	Riazi-Daubert (1980)	46.5	3.6
	Nerst-Bingham	49.2	8.9
$\omega$	Nomogramme	0.537	-
	Lee-Kesler (1976)	0.617	13.0
	Watanasiri -1985)	0.534	0.6
Cp <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mole.K)	Nomogramme	287.7	-
	Lee-Kesler (1976)	288.1	0.1
	API (1976)	302.2	4.8
$\sigma$ (dyne/cm)	Nomogramme	27.4	-
	Boundi	28.1	2.5
	Brock et Bird (1955)	25.5	7.5



## INTERPRETATION DES RESULTATS

Les nomogrammes tracés mettent en évidence la relation entre les contributions des groupements  $-CH_2-$  aux propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures appartenant à des familles homologues de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Par simple lecture sur ces graphiques, nous pouvons accéder aux valeurs des propriétés des hydrocarbures purs avec une assez bonne précision. Concernant les mélanges d'hydrocarbures de composition connue, ces nomogrammes peuvent être utilisés en appliquant les règles d'additivité des propriétés. Enfin, pour ce qui est des fractions pétrolières, cette méthode est également applicable lorsque la température d'ébullition moyenne et la composition PNA de la fraction sont connues. En effet, il suffit de considérer la fraction, tout d'abord comme une paraffine puis un naphène et enfin un aromatique et utiliser dans chaque cas les nomogrammes appropriés à chacune des trois familles. Les résultats obtenus dans le cas de la fraction pétrolière FP26 montre que la méthode proposée donne des résultats comparables à ceux d'autres méthodes citées dans la littérature. Les écarts enregistrés peuvent être dus non seulement aux nomogrammes établies, mais aussi aux différentes hypothèses utilisées pour adapter ces nomogrammes aux fractions pétrolières, soient l'additivité et l'hypothèse des pseudocomposants.

La méthode établie reste, tout de même, une méthode intéressante et, surtout, facile à utiliser puisqu'elle nécessite simplement une lecture graphique immédiate.

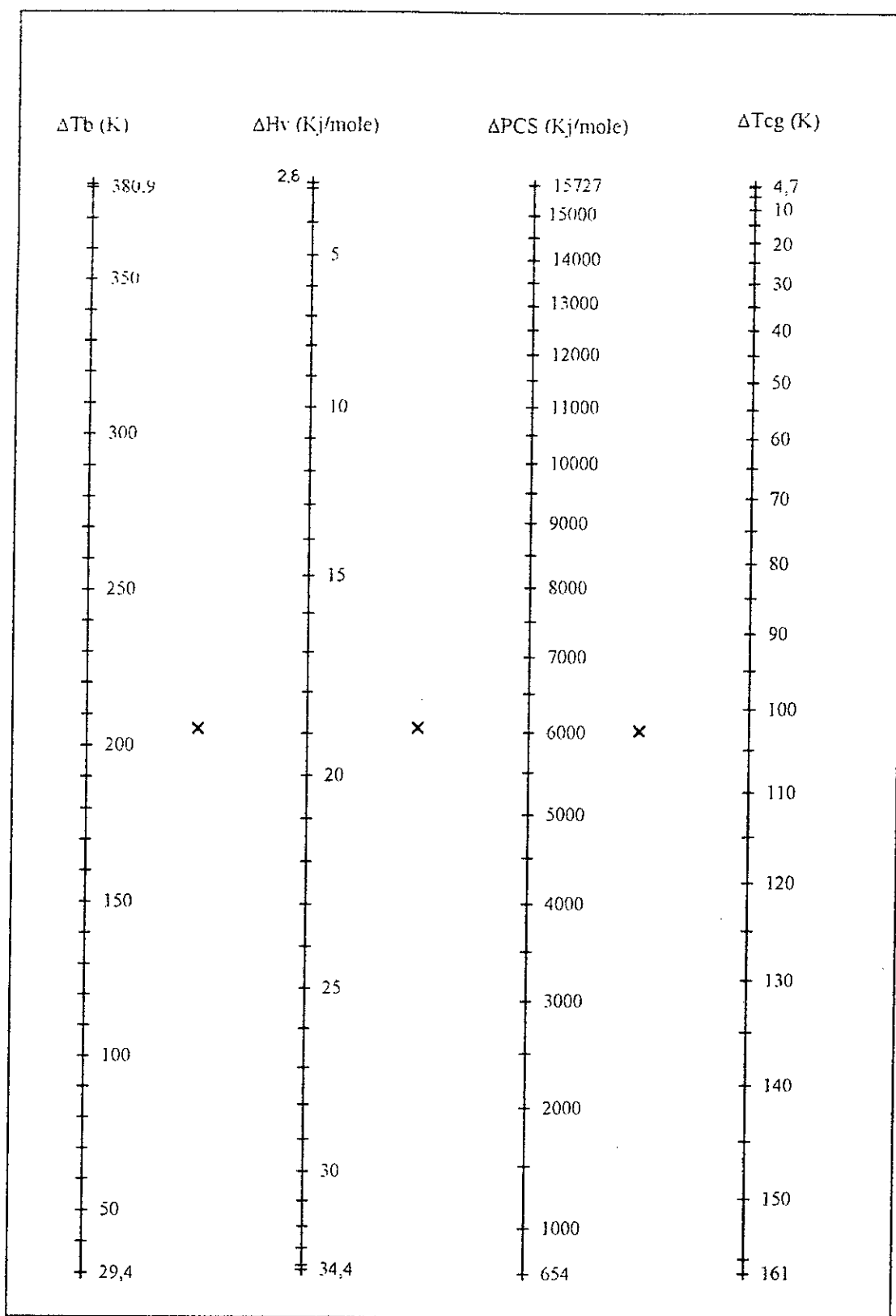


Figure 3.1: Nomogramme des propriétés thermiques des n-paraffines

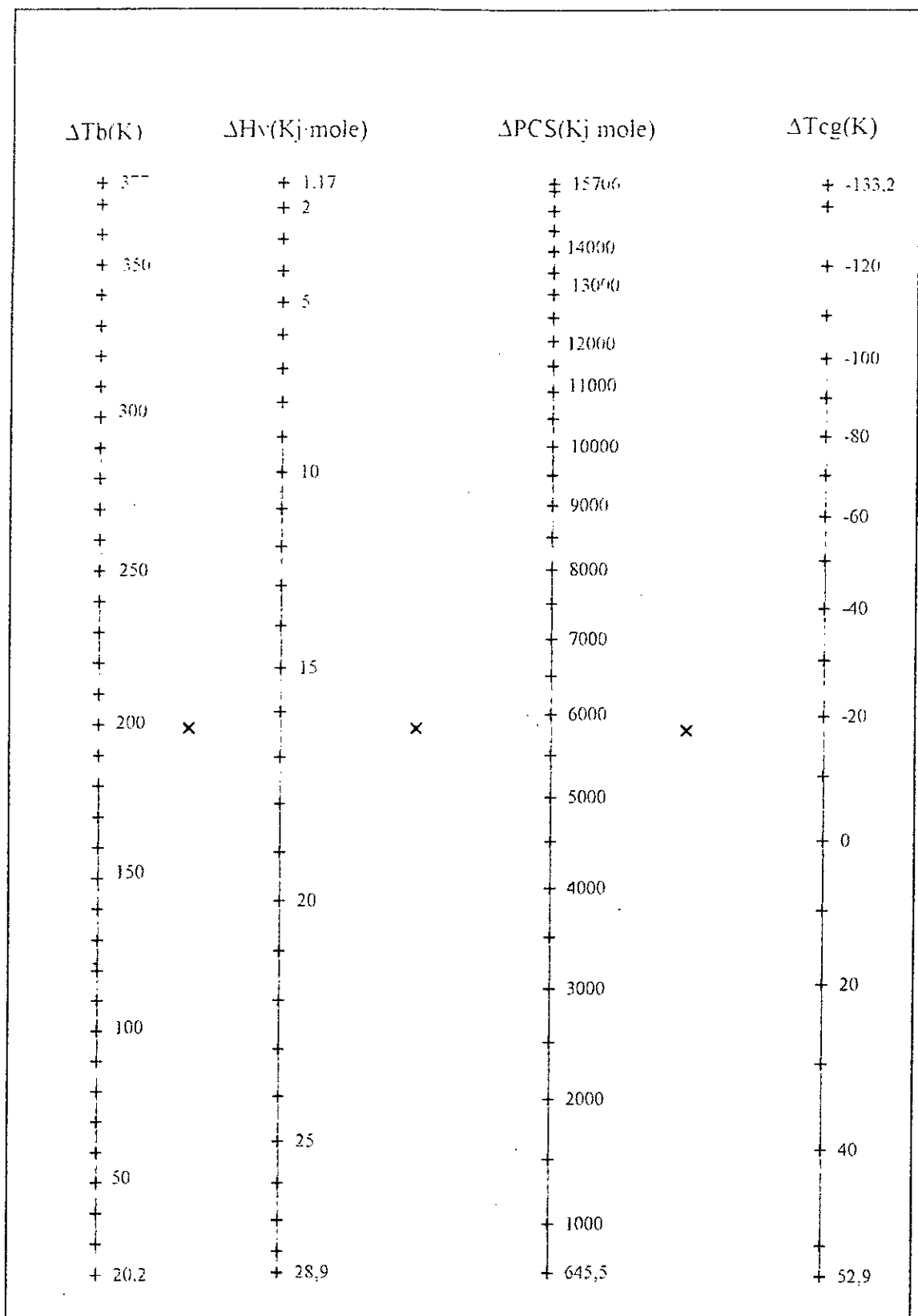


Figure 3.2: Nomogramme des propriétés thermiques des n-alkylcyclohexanes

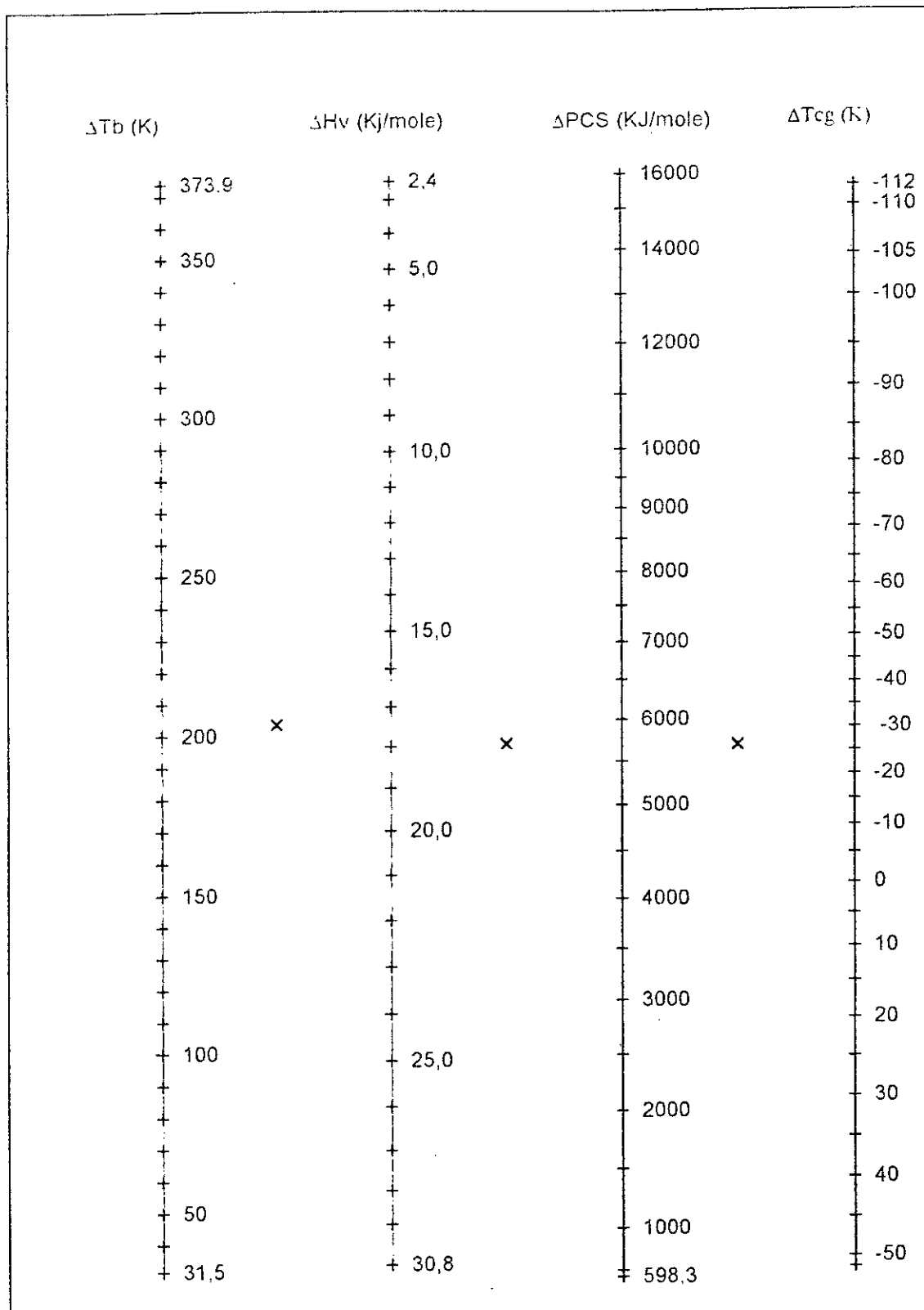


Figure 3.3: Nomogramme des propriétés thermiques des n-alkylbenzènes

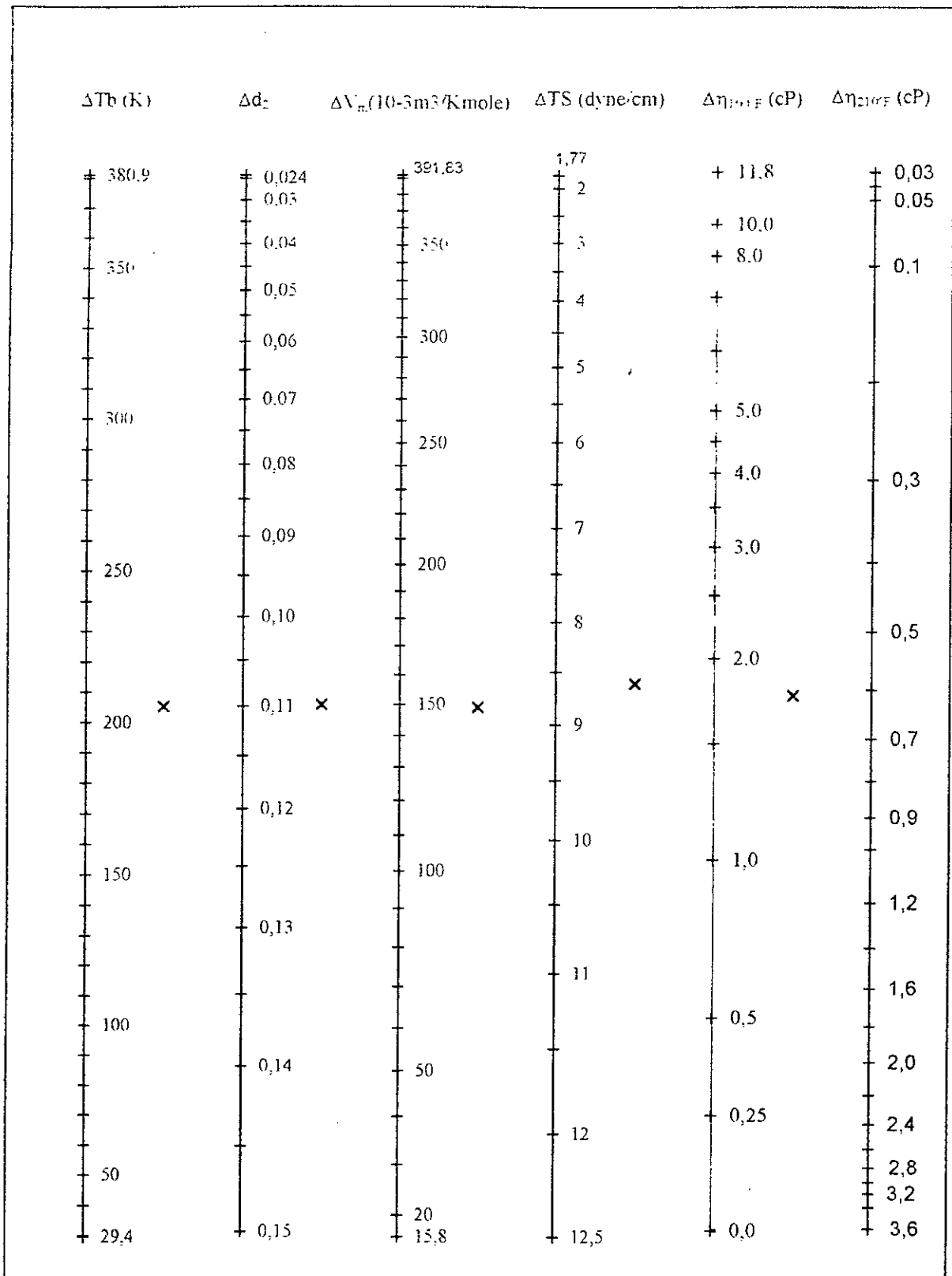


Figure 3.4: Nomogramme des propriétés de transport des n-paraffines

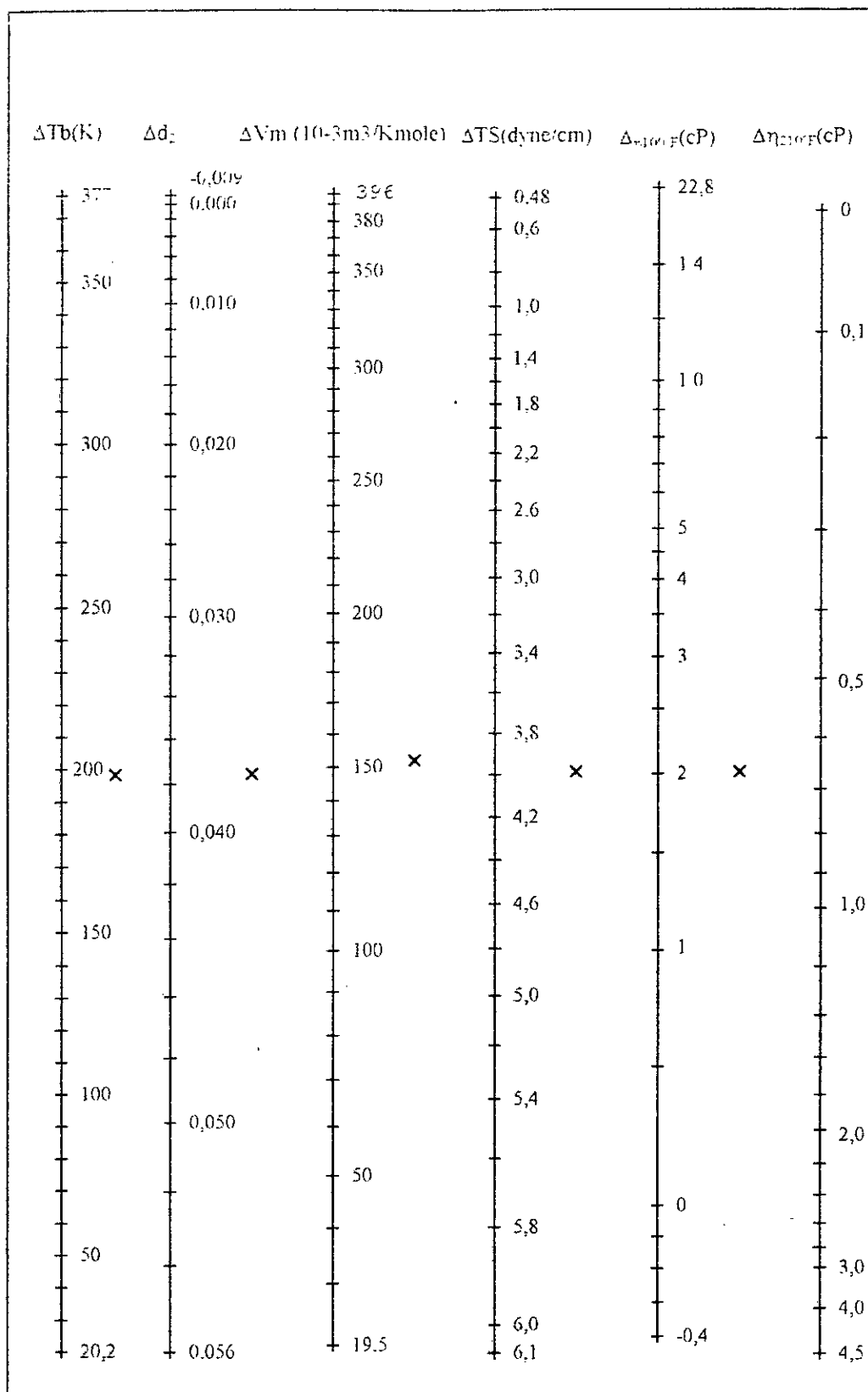


Figure 3.5: Nomogramme des propriétés de transport des n-alkylcyclohexanes

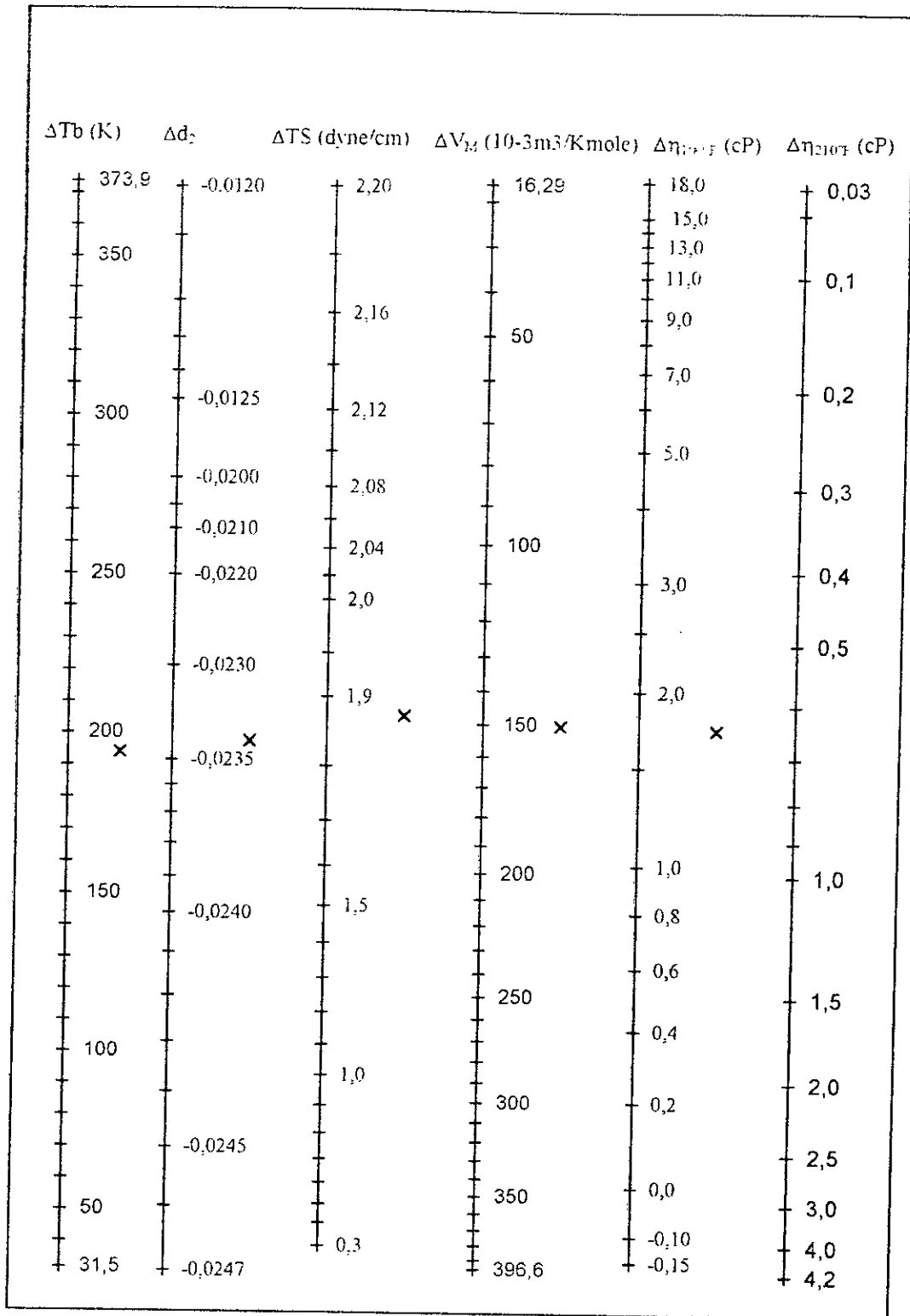


Figure 3.6: Nomogramme des propriétés de transport des n-alkylbenzènes

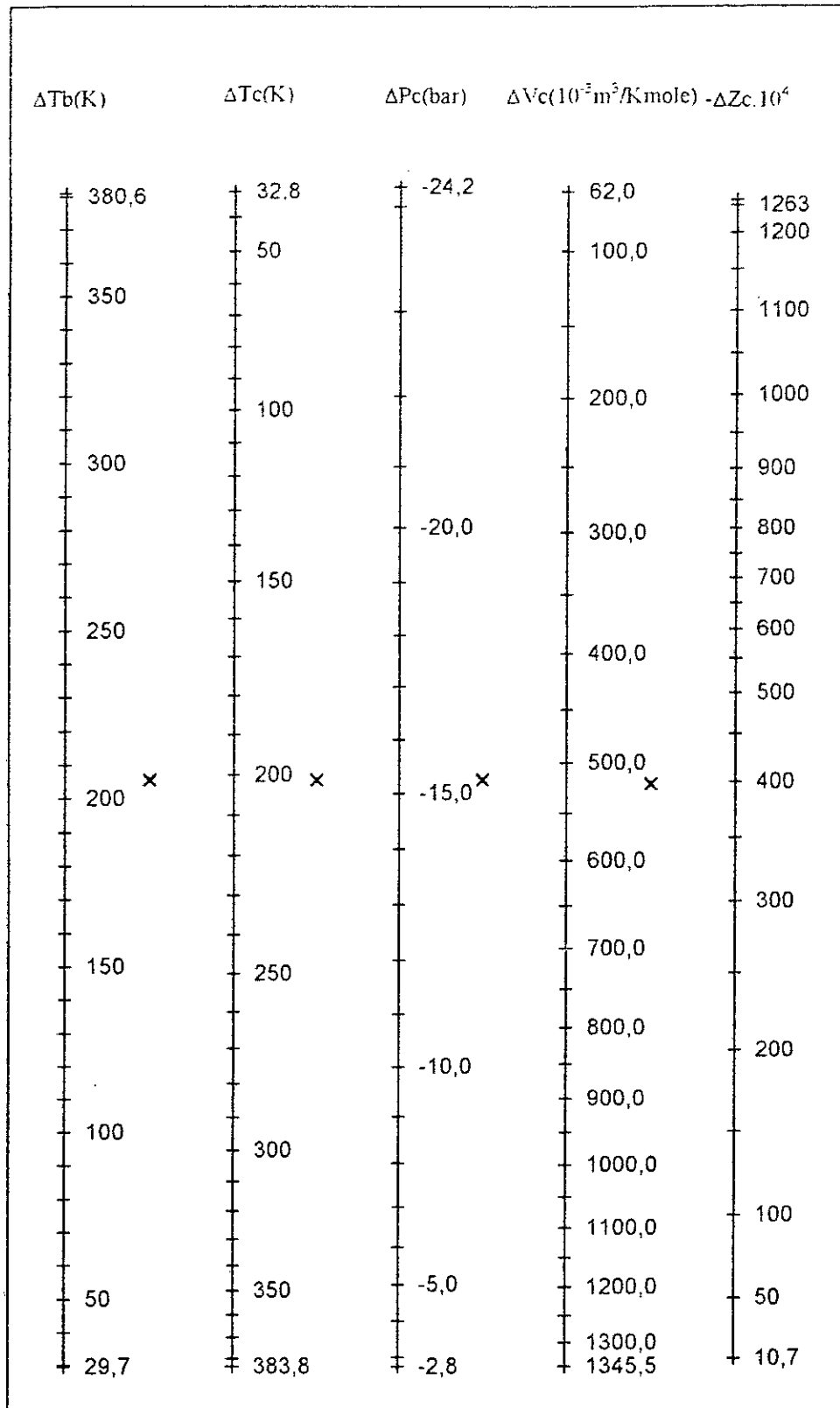


Figure 3.7: Nomogramme des propriétés critiques des n-paraffines



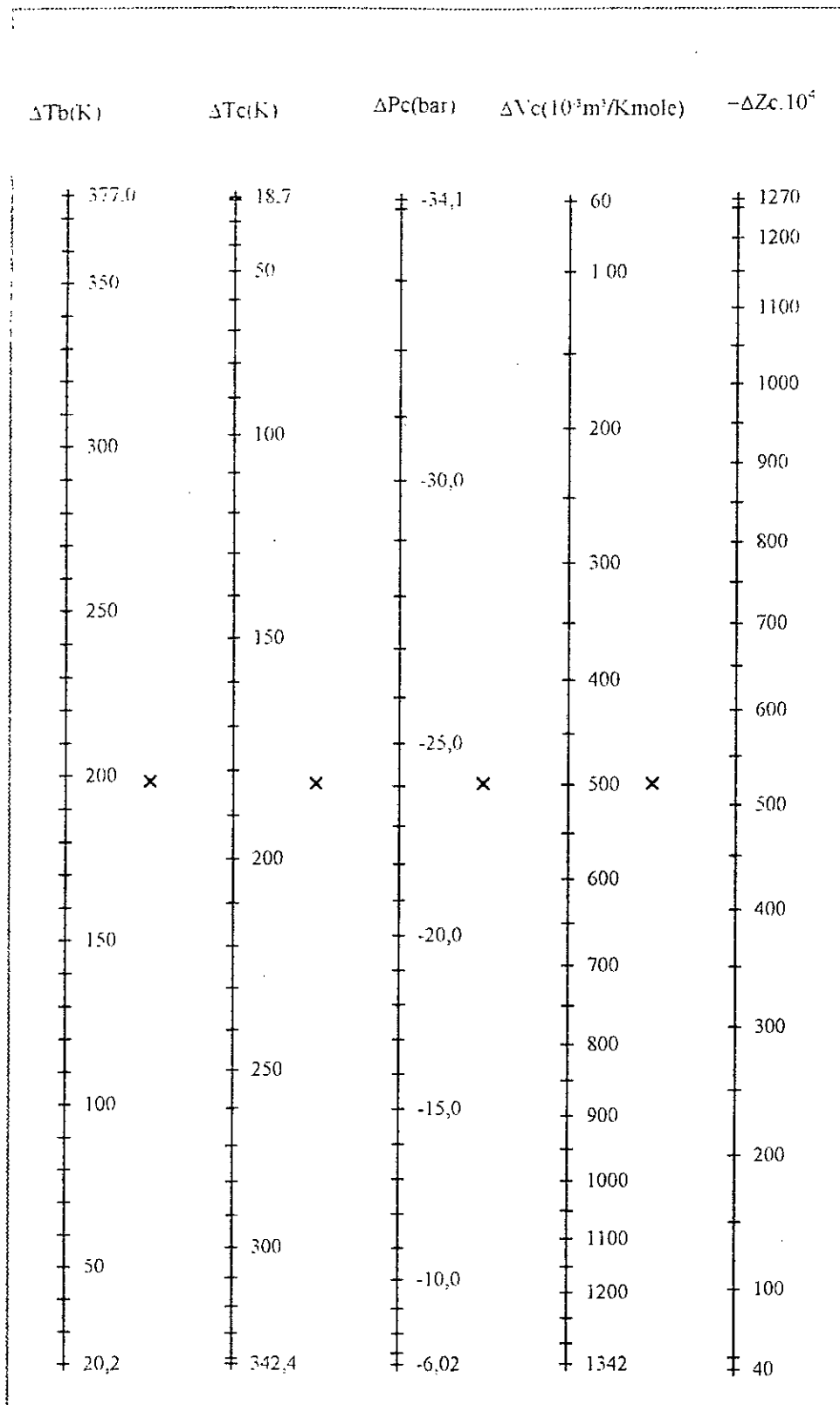


Figure 3.8: Nomogramme des propriétés critiques des n-alkylcyclohexanes

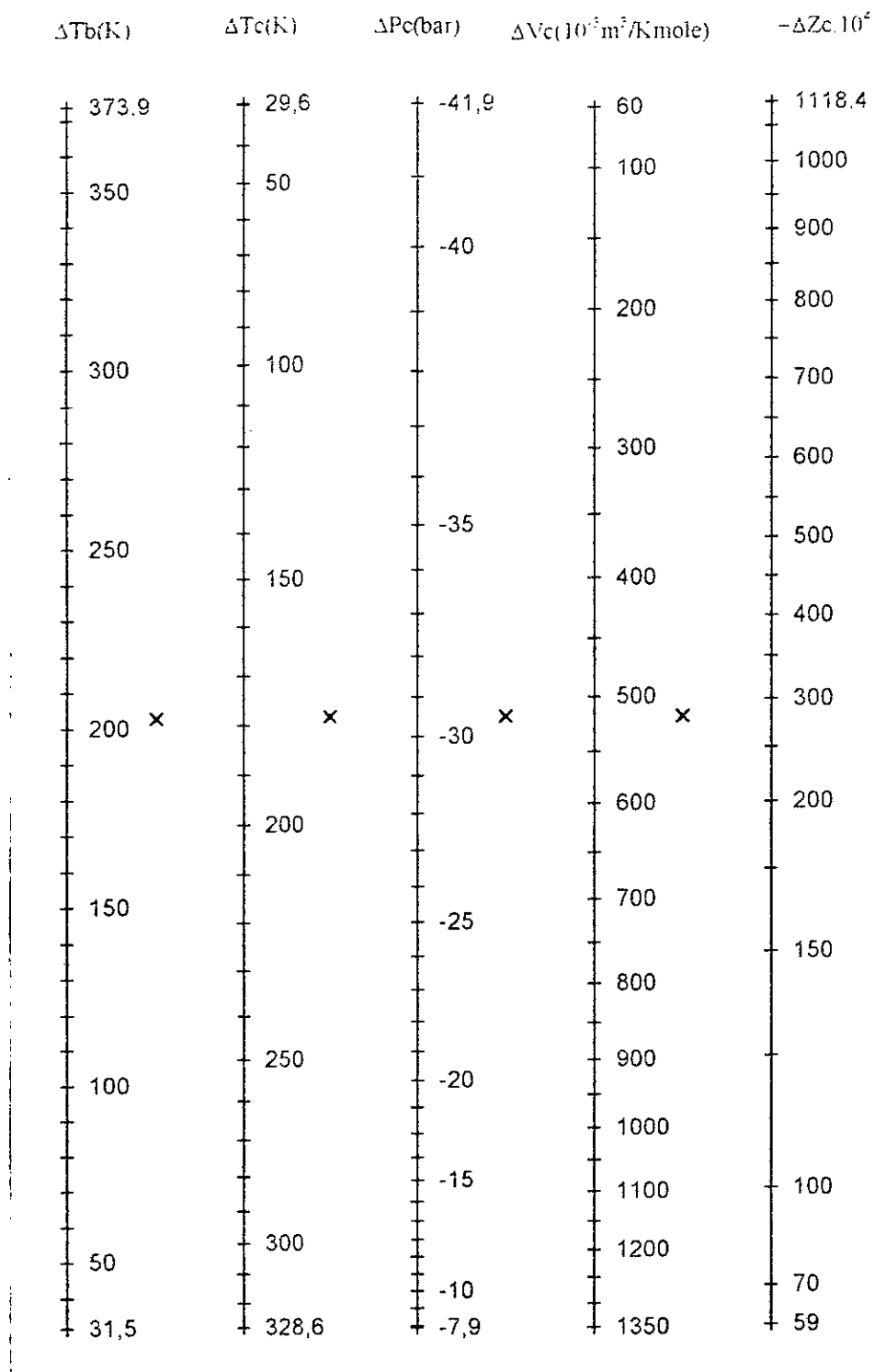


Figure 3.9: Nomogramme des propriétés critiques des n-alkylbenzènes

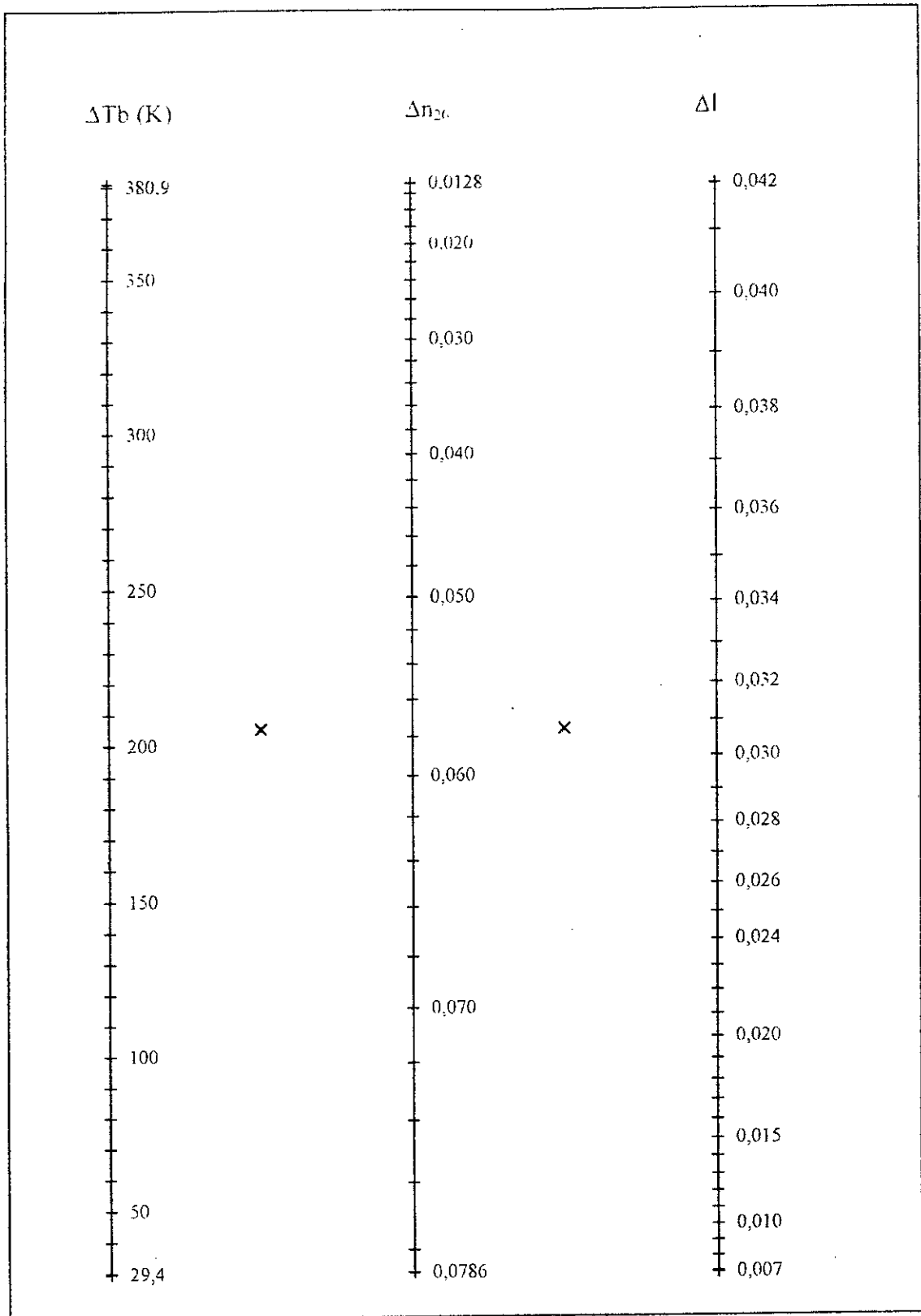


Figure 3.10 : Nomogramme des propriétés optiques des n-paraffines

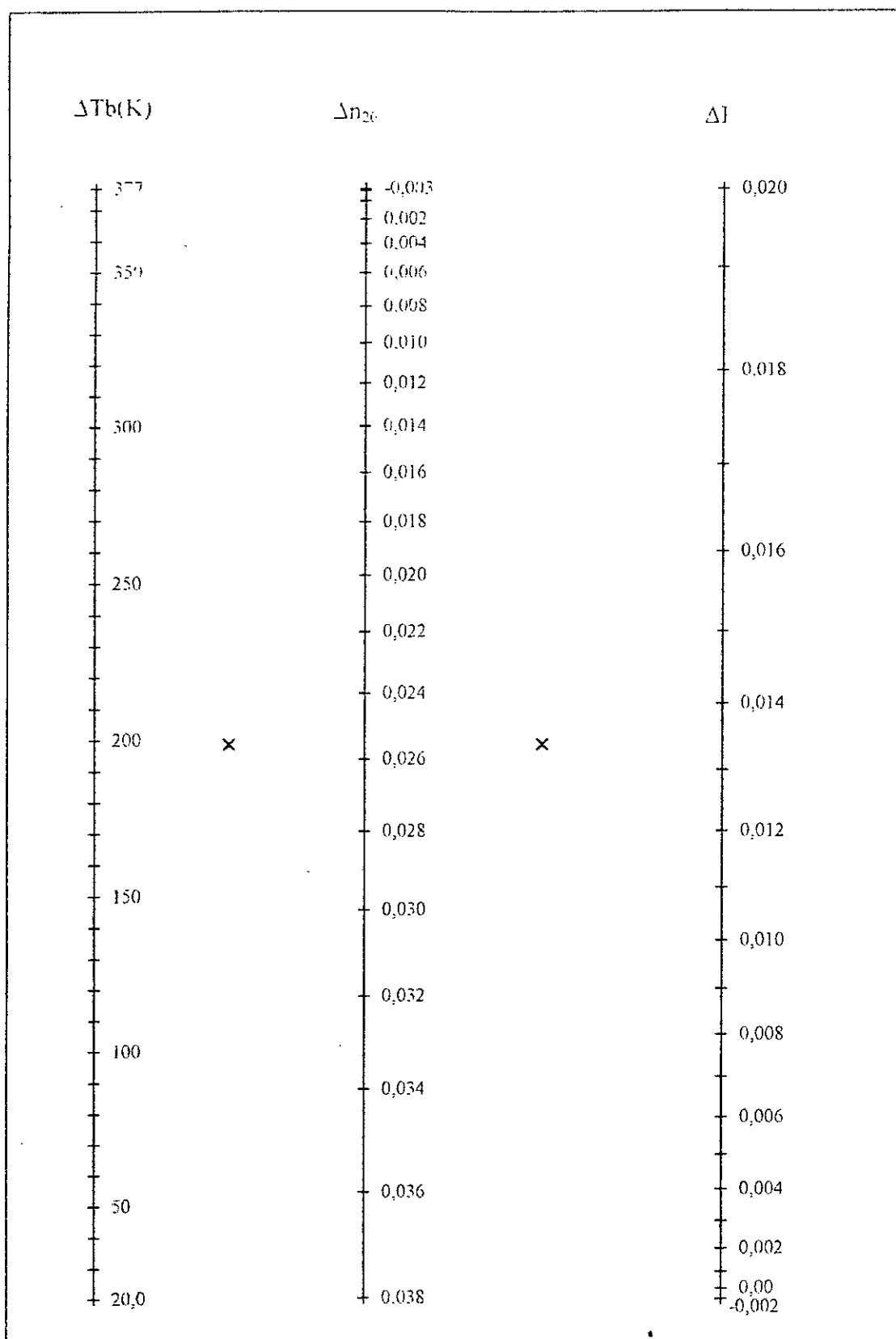


Figure 3.11: Nomogramme des propriétés optiques des n-alkylcyclohexanes

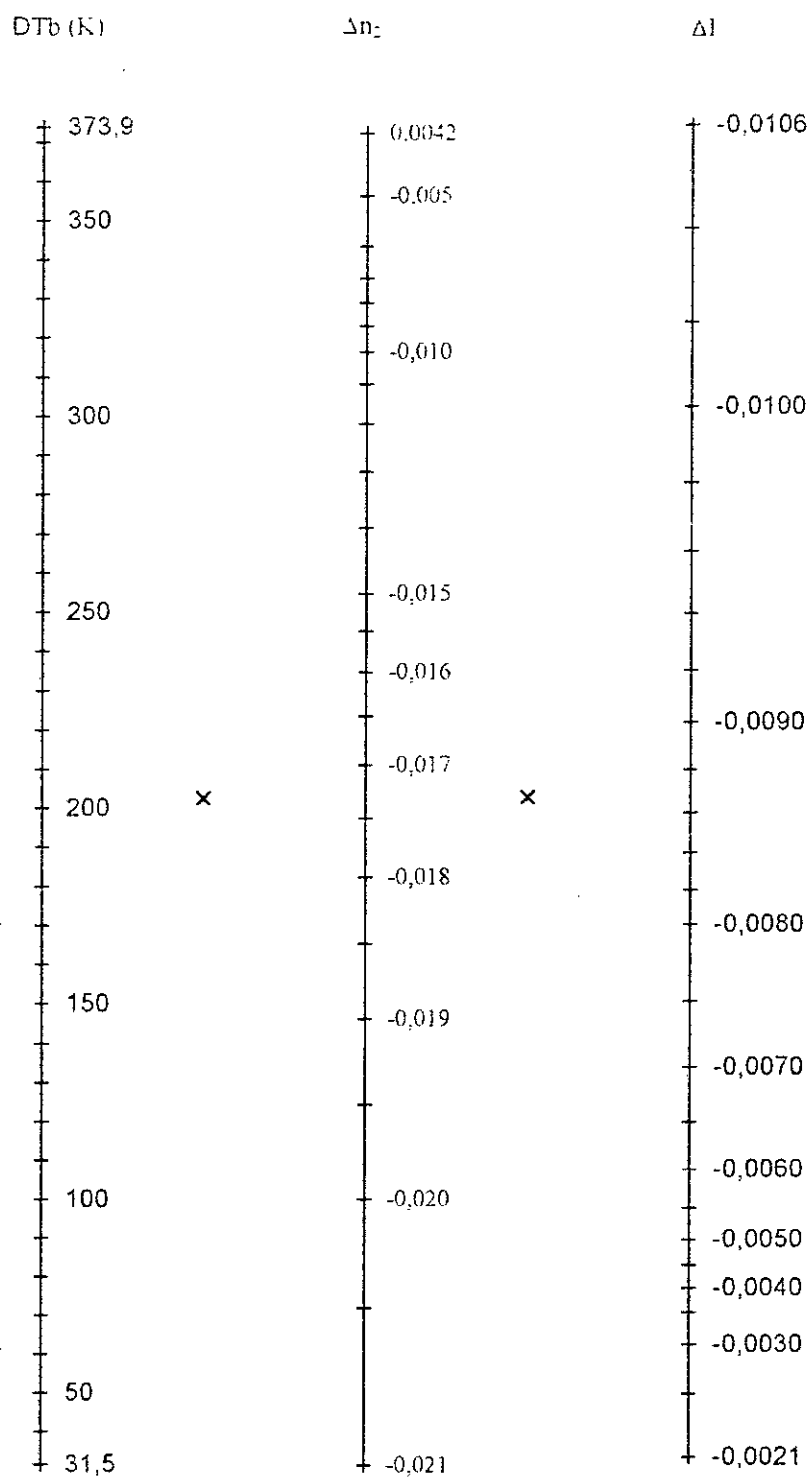


Figure 3.12: Nomogramme des propriétés optiques des n-alkylbenzènes

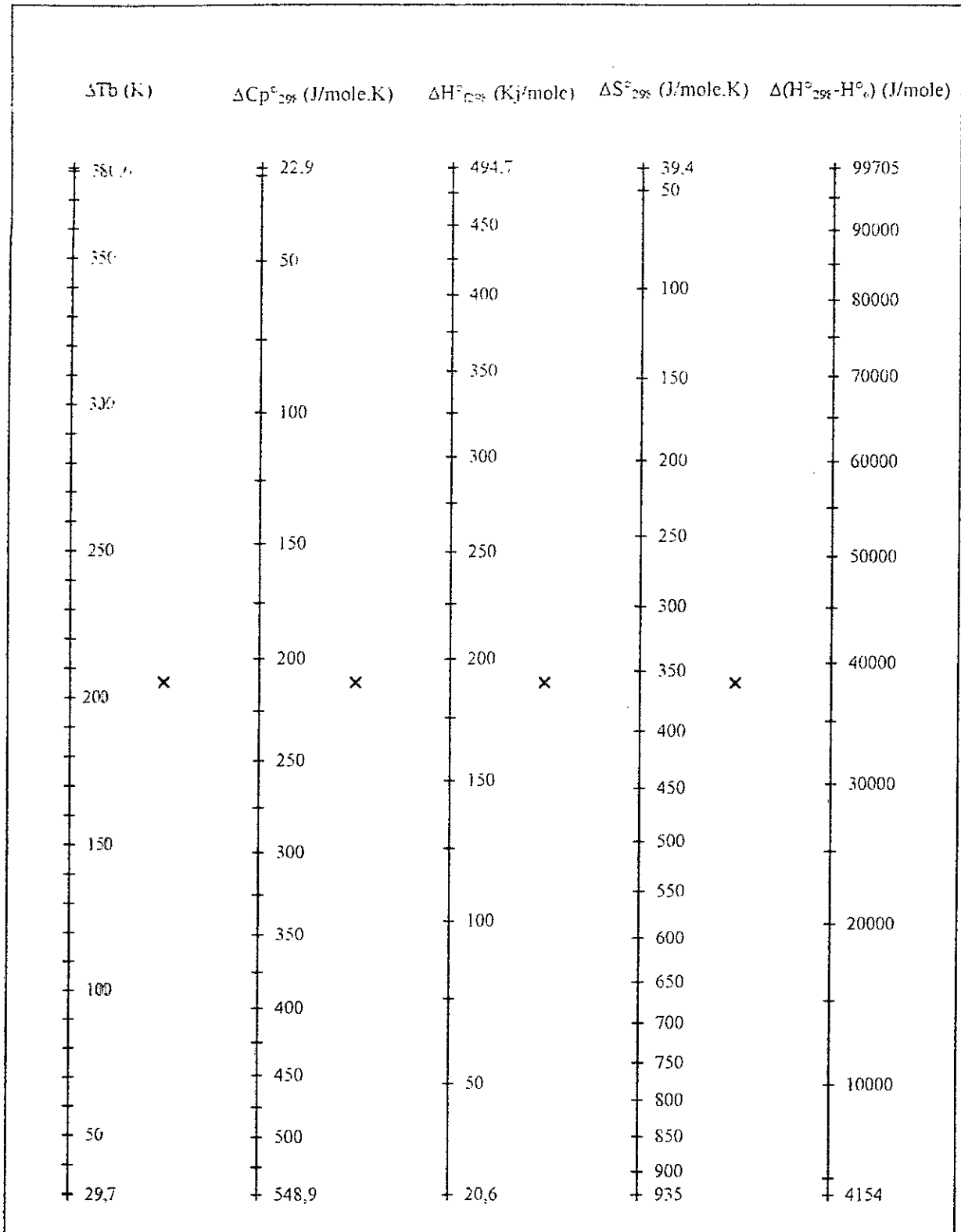


Figure 3.13 : Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-paraffines

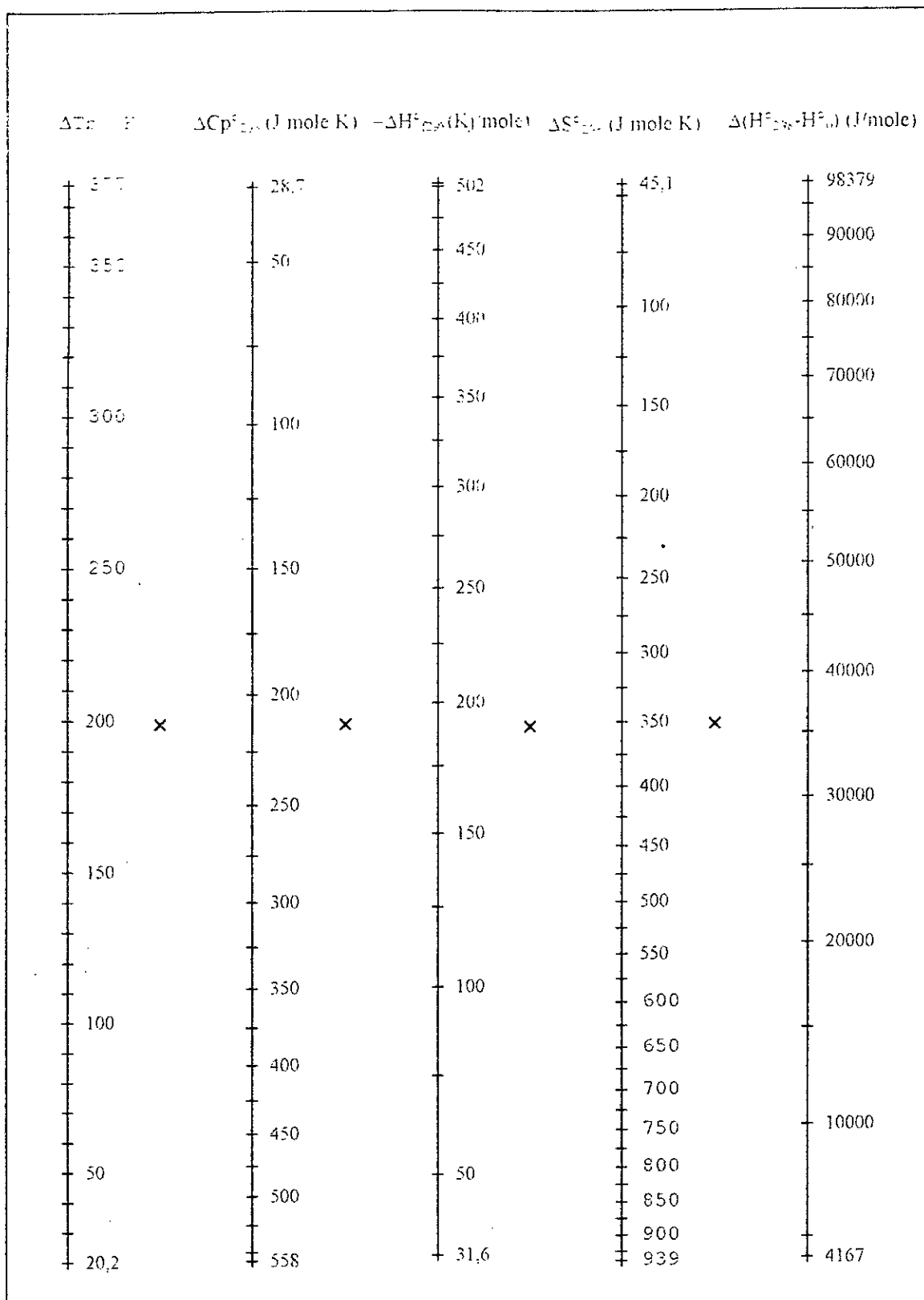


Figure 3.14: Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-alkylcyclohexanes

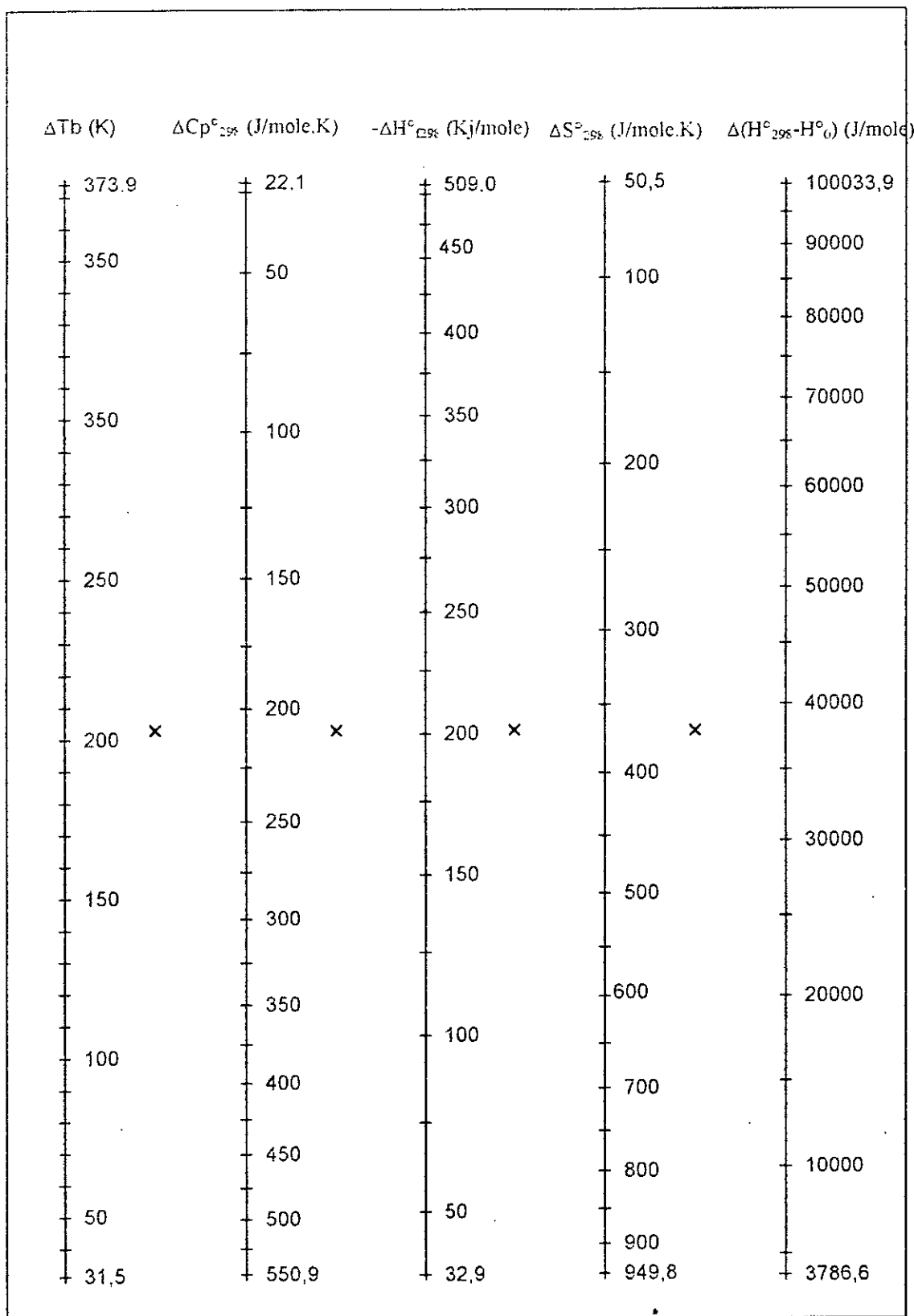


Figure 3.15: Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-alkylbenzènes



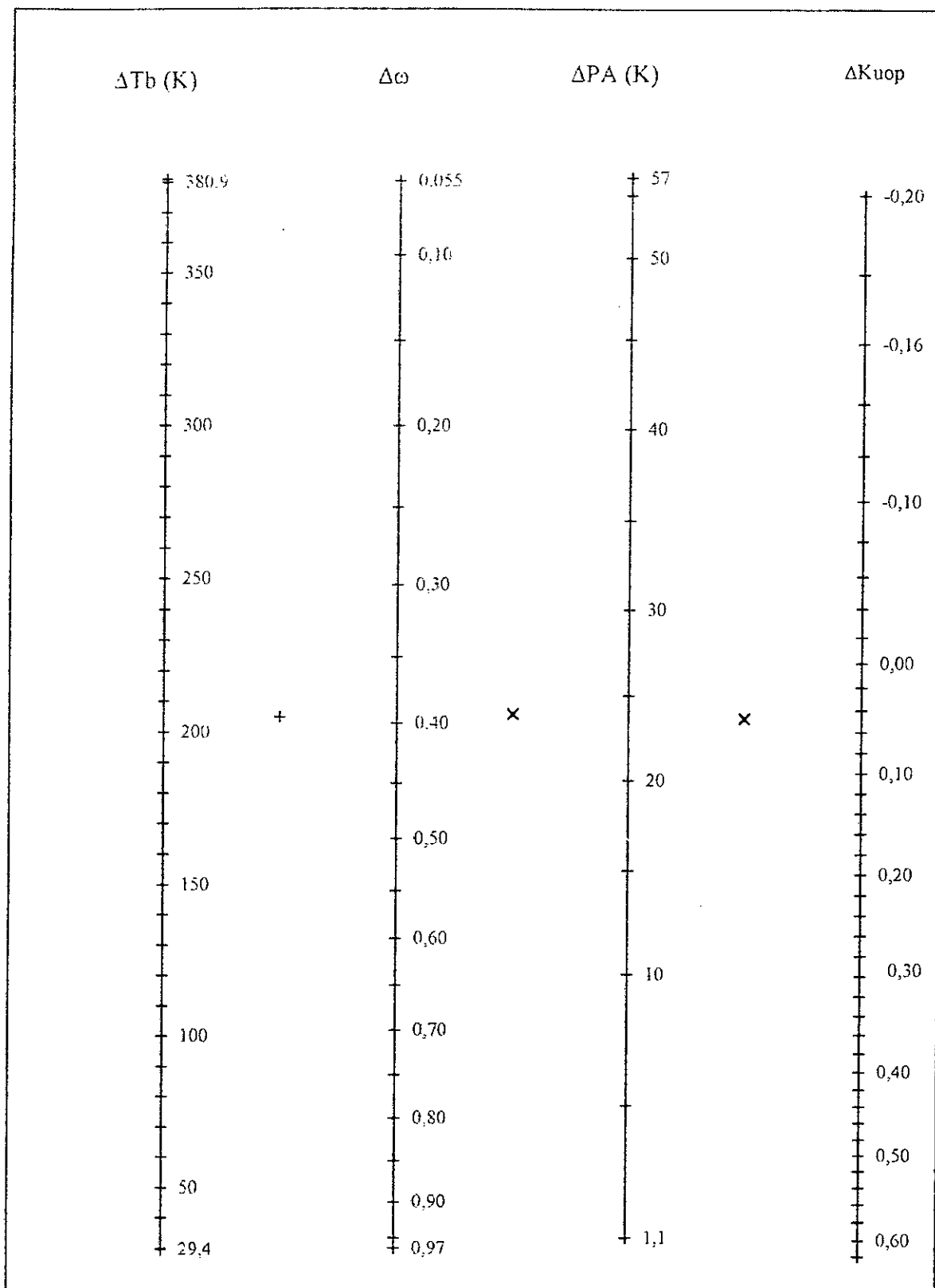


Figure 3.16: Nomogramme des propriétés spécifiques des n-paraffines

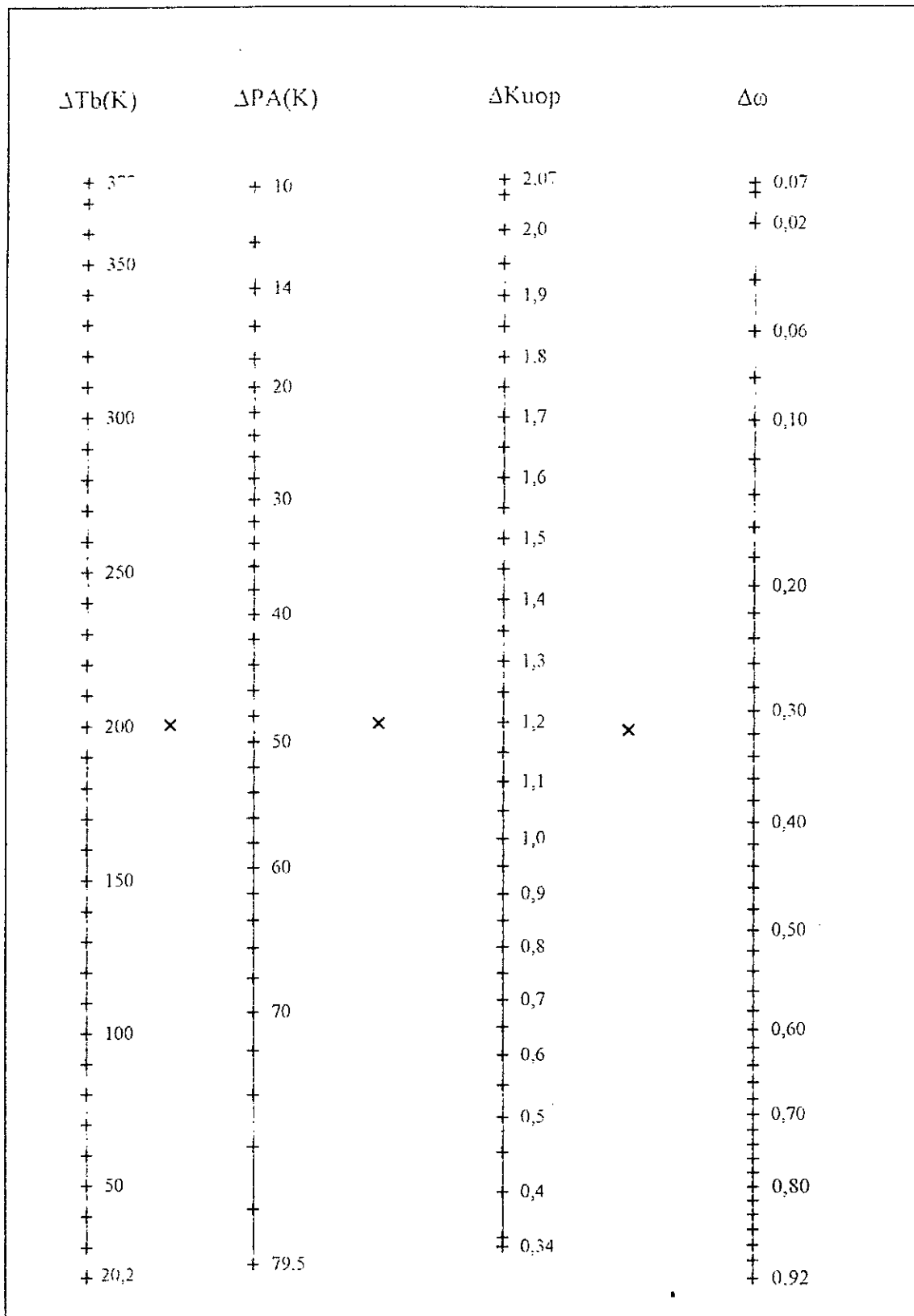


Figure 3.17: Nomogramme des propriétés spécifiques des n-alkylcyclohexanes

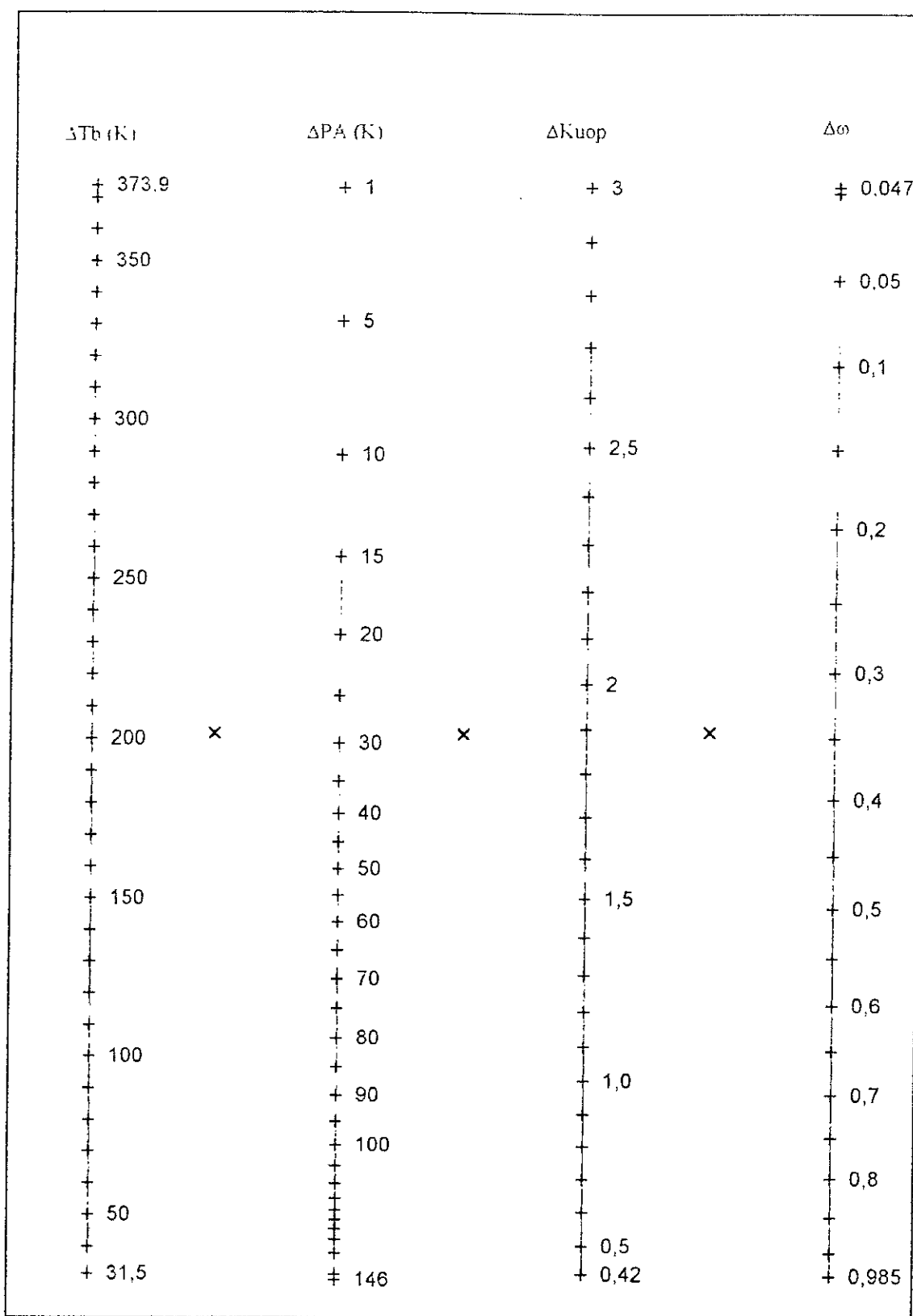


Figure 3.18: Nomogramme des propriétés spécifiques des n-alkylbenzènes

**CHAPITRE 4**  
**LOGICIEL DE CALCUL**  
**DES PROPRIETES**

## INTRODUCTION

Les corrélations proposées dans le cadre de notre étude permettent de calculer individuellement différentes propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières. Le but de ce travail est de proposer, à côté de l'approche nomographique, une autre approche qui est celle de déduire toutes les propriétés en utilisant un logiciel de calcul. Ce dernier constitue un outil de travail très intéressant, en particulier dans le cas des fractions pétrolières pour lesquelles il fournit par un choix de corrélations les principales propriétés et ce, sur la base de la connaissance seulement de deux paramètres accessibles expérimentalement.

Le logiciel élaboré permet de prévoir une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques connaissant simplement le nombre d'atomes de carbone, dans le cas des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Pour les mélanges à nombre fini de constituants, la composition est également nécessaire. Enfin, pour les mélanges complexes tels que les fractions pétrolières, seules les données de la distillation TBP, soient la température d'ébullition moyenne et la specific-gravity, sont exigées. Ceci permet alors d'éviter les manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours disponibles, mais qui sont surtout coûteuses et difficiles à mettre en oeuvre dans la plupart des cas. Notons enfin que ce logiciel permet également de déterminer les propriétés des fractions pétrolières par d'autres méthodes empiriques données dans la littérature.

## PRESENTATION DU LOGICIEL

Le logiciel élaboré est un ensemble de programmes écrit en Borland C++ (version 4.5) sous environnement windows 3.11.

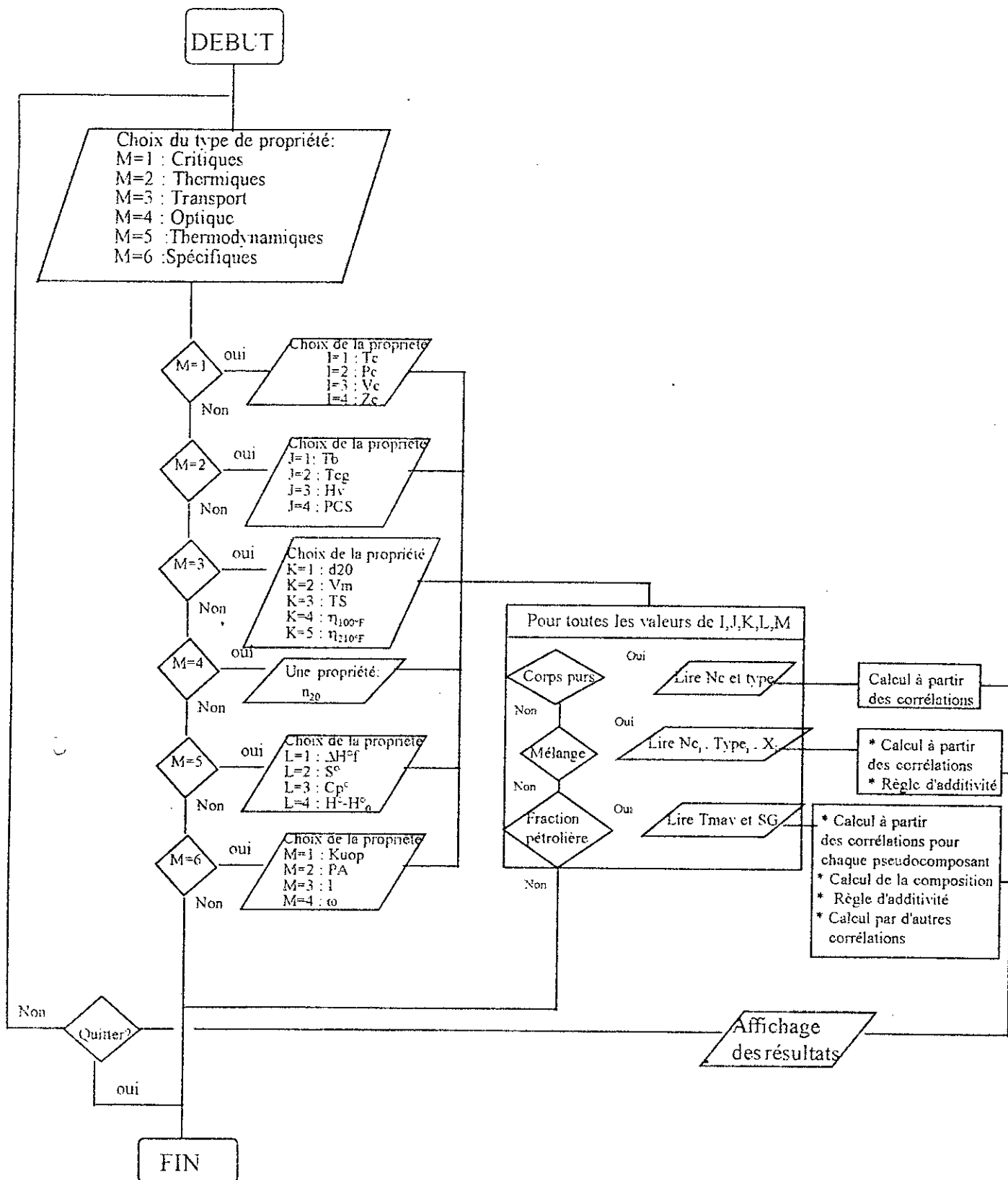
Ce logiciel permet le calcul des propriétés à partir des paramètres d'entrée suivants:

- Cas du corps pur: nombre d'atomes de carbone ( $N$ ) et type de famille chimique à laquelle appartient l'hydrocarbure (Type);
- Cas du mélange: nombre d'atomes de carbone ( $N_i$ ), type d'hydrocarbure (Type<sub>*i*</sub>) et pourcentage molaire ( $X_i$ ) de chaque constituant *i* dans le mélange considéré.
- Cas de la fraction pétrolière: température moyenne d'ébullition ( $T_{\text{mav}}$ ) et specific gravity (SpGr). Toutes deux sont des données obtenues à partir de la distillation TBP.

Dans le cas des fractions pétrolières, le logiciel fournit les valeurs de la propriété désirée obtenue en utilisant les corrélations de contributions de groupes, établies en combinaison avec les corrélations de la masse molaire proposées par Riazi-Daubert (1980) et celle de l'API (1983), ainsi que les corrélations donnant la composition en familles chimiques, soit celles de Riazi-Daubert (1986) ou celle de El Hadi-Chitour (1993). Les valeurs estimées par d'autres corrélations données dans la littérature sont également fournies et comparées à celles obtenues par les corrélations proposées.

L'organigramme du programme de calcul est donné dans la figure 4.1.

Figure 4.1: Organigramme du programme de calcul



## CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté les trois parties principales suivantes:

Dans une première étape, nous avons proposé des corrélations basées sur le nombre d'atomes de carbone pour l'estimation d'une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbone et appartenant à cinq familles chimiques. La base de ce travail a nécessité l'appel aux données de la littérature (banque de données et corrélations). Les équations proposées permettent le lissage des données des corps purs avec des coefficients de corrélations  $R^2$  généralement supérieurs à 0.99, se traduisant, le plus souvent, par des écarts faibles par rapport aux données de référence, et inférieurs pour la plupart des cas à ceux enregistrés par d'autres méthodes de contributions de groupes

Ces corrélations ont été appliquées pour des mélanges de composition connue. Les écarts obtenus par rapport à des valeurs de référence sont tout à fait recevables.

Pour les fractions pétrolières, nous avons montré que les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par l'expérience quand celle-ci est disponible, ou d'autres corrélations données dans la littérature. De plus, l'hypothèse d'additivité des propriétés ainsi que l'hypothèse des pseudocomposants que nous avons adoptées pour appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières, semblent toutes deux acceptables dans la majorité des cas. Généralement, les écarts obtenus par rapport aux valeurs de référence sont les plus faibles dans le cas des fractions moyennes. Les plus élevés sont obtenus pour les fractions lourdes. Différents facteurs peuvent alors constituer des sources d'erreurs dont, principalement, les hypothèses concernant le choix des hydrocarbures de référence, l'additivité ainsi que les erreurs provenant de l'imprécision de la masse molaire et de la composition.

Dans une deuxième étape, nous avons établi une méthode nomographique de détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des principales familles chimiques dans le but de simplifier la méthode de détermination. Pour cela, nous avons tracé des nomogrammes mettant en évidence les contributions cumulées des groupements  $-CH_2-$  aux différentes propriétés. Ces nomogrammes permettent d'accéder par simple lecture aux valeurs des propriétés physiques avec une assez bonne précision et peuvent être utilisées pour accéder aux propriétés des mélanges et fractions pétrolières en admettant l'hypothèse d'additivité.

Une tentative d'élucidation du nombre d'atomes de carbone équivalent a été menée. Cette approche, bien que sommaire dans cette étude, peut être une source pour une meilleure connaissance du comportement physique des fractions pétrolières.

Enfin, dans le but de faciliter l'utilisation des corrélations proposées, nous avons élaboré un logiciel de calcul des propriétés physiques dans lequel sont intégrées les corrélations de contributions de groupes proposées dans cette étude. Dans le cas des fractions pétrolières, ce logiciel est basé sur les données de la distillation TBP qui sont généralement connues, telles que: la température d'ébullition moyenne et la specific-gravity. De plus, il permet de déterminer rapidement les propriétés par d'autres méthodes empiriques données dans la littérature.



Nous dirons que les méthodes proposées possèdent un grand intérêt pratique car elles permettent d'éviter le recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables. Il reste que ces méthodes reposent sur plusieurs hypothèses (additivité, choix des hydrocarbures de référence, états correspondants) qui constituent des sources d'erreurs dans l'estimation des propriétés des mélanges dont la composition n'est pas connue tels que les fractions pétrolières. La disponibilité des résultats expérimentaux permettra de valider ces méthodes qui restent cependant aussi « utilisables » que celles proposées dans la littérature et, qui gardent tout leur intérêt lorsque des valeurs de propriétés approximatives sont requises.

Enfin pour terminer, cette étude a permis d'ouvrir de nouveaux horizons pour une meilleure connaissance des hydrocarbures et des fractions pétrolières. Tout d'abord, concernant les corps purs: l'acquisition de données de plus en plus précises concernant leurs propriétés physiques (utilisation de banques de données récentes) permettra d'améliorer les corrélations proposées. Pour les fractions pétrolières, la disponibilité de données expérimentales constituera un moyen de vérification des hypothèses postulées et permettra, probablement, de proposer d'autres règles d'additivité qui seraient plus appropriées à chacune des propriétés. Ensuite, la correspondance utilisée entre les hydrocarbures purs et les fractions pétrolières par le biais des hydrocarbures de référence, et donc du nombre d'atomes de carbone équivalent, peut faire l'objet de nouvelles recherches de corrélations, notamment pour la prédiction de la composition de ces mélanges complexes. Enfin, l'étude du nombre d'atomes de carbone équivalent constitue un filon intéressant de recherche, pour le moment inexploré.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Abbott, M.M., T.G. Kaufmann, et L. Domash, The Canadian Journal, vol 19, (1971)
2. Abrams, D.S., J.M. Prausnitz, Aiche J, 21, (1975)
3. Ait Aoudia, N., Skander et C.E. Chitour, A J O T, Vol 11, n°1, (1995)
4. Ambrose D., National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep Chem 107, February
5. American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, Project 44, New York (1977)
6. American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, New York, (1983)
7. Andrade, E.N., da C., Nature, 125, 309 (1930).
8. Armstrong G.T., L.Fano., R.S. Jessup., Journal of Chemical and Engineering Journal, vol. 7, (1962)
9. ASTM Data Series Publication DS4A, American Society for Testing and Materials (1972).
10. Basarova P., V. Svoboda, Fluid Phase Equilibria, 105, (1995).
11. Beattie, J.A., O.C. Bridgeman., proc Am Acad. Arts. Sci., 63229, (1928).
12. Beg, S.A., M.B. Amin et I. Hussain., The Chemical Engineering Journal, 38, (1988).
13. Benedict, W., G.B. Webb, L.C. Rubin., J. Chem. Phys., 8, p.334, (1940).
14. Benson, S.W., « Thermochemical Kinetics », 2<sup>e</sup> Edition., Wiley, New York, (1976).
15. Bondi, A., J. Phys. Chem., 68, (1964).
16. Bouamra, F., " Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes". Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1990).
17. Boundi, cité par Hwang, Tsonopoulos, Cunningham et Wilson., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21, (1982).
18. Brock, J.M., R.B. Bird., Aiche J., 1, p.174, (1955).
19. Cardozo R.L., Aiche Journal, vol 32, N°05, (1986)
20. Carrier, B., M. Rogalski., A. Péneloux., Ind. Eng. Chem. Res., 27, (1988).
21. Centre de Recherche et Développement de Sonatrach., " Mise en oeuvre du brut de Hassi-Touil", (1987).
22. Centre de Recherche et Développement de Sonatrach., " Mise en oeuvre du brut de Hassi-Messaoud", (1988).
23. Centre de Recherche et Développement de Sonatrach., " Etude analytique du pétrole brut de Guellala", (1995).
24. Chen, N.H., J. Chem. Eng. Data., 10., 207., (1965).
25. Chitour, C.E., " Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières", Edition OPU, Tome 2, Alger, (1983).
26. Chitour, C.E., " Thermodynamique du pétrole", Edition Dahlab, Volume 3, (1997).
27. Coniglio, L., E. Rauzy., C. Berro., Fluid Phase Equilibria, 87, (1993).
28. Constantinou, L., R. Gani, Aiche Journal, Vol 40, n°10, (1994).
29. Constantinou, L., R. Gani., J.P. O'Connell, Fluid Phase Equilibria, 103, p11-22 (1995).
30. Curl, R.F., K.S. Pitzer., Ind. Eng. Chem., 50, 265, (1958).
31. Dahmani, A., Thèse de doctorat d'état es-sciences, Université des Sciences et de la Technologie de Houari Boumediène, Institut de Chimie, Directeur de thèse Pr Ait-Kaci, (1997).
32. Dali, K., " Etude des propriétés physiques par nomographie des fractions lourdes ", Projet de Fin d'Etudes, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1990).
33. Daubert, T., "Chemical engineering thermodynamics", Ed. Mac Graw Hill, (1985).
34. Derr, E.L., C.H. Deal., Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3 (1969).
35. DIPPR, Design Institute of Chemical Engineers, (1983).

- 36 Edmister, W.C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Pet Refiner, 37, (1958).
- 37 Edmister W. C., B.I.Lee, «Applied Hydrocarbon Thermodynamics», vol 1, Gulf Publishing Company, (1984)
- 38 EL Hadi.D., " Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières", Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1993)
- 39 Fredenslund, Aa., R.L. Jones., J.M. Prausnitz., Aiche J., 21, (1975).
- 40 Goual, L., N. Skander., " Etude analytique du pétrole brut de Hassi R'Mel HRS162", Projet de Fin d'Etudes, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1993).
- 41 Gunn, R.D., T.Yamada., Aiche J., 17, 1341, (1971).
- 42 Joback, K. G., S. M. thesis in Chemical Engineering, Massachuset Institute of Technology, Cambridge, Mass, June (1984).
- 43 Kesler, M.G., B.I.Lee., Aiche Journal, Vol.21, (1975).
- 44 Kesler, M.G., B.I.Lee, Hydrocarbon Processing vol.55, n°3, p.153, (1976).
- 45 Kitous, O., " Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières légères par diverses méthodes numériques ", Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1990).
- 46 Klineciewicz, K.M., R.C. Reid., Aiche J., vol.30., n°1., (1984).
- 47 Koukios, E.G., C.H. Chien., R.A. Greenkorn., K.C. Chao., Aiche J., vol. 30., n°4., (1984).
- 48 Kreglewski, A., B.J. Zwolinski., J. Phys. Chem., 65, 1050, (1961).
- 49 Langmuir, I., Colloid Symposium, Chemical Catalog Co. New York, p.48, (1925).
- 50 Lipkin et Martin, cités par T.Bentamin., S.Brooks., J.R.Kutz., C.E.Boord Louis Sherling., The chemistry of petroleum hydrocarbons, vol 11, Reinhold Publicashing corporation
- 51 Liu, L., S. Chen., Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35., n°7., (1996).
- 52 Lorentz et Lorenz, cités par Perry et Chilton., Chemical Engineering Handbook., Ed Mac Graw Hill, (1973).
- 53 Lydersen, A., University of Wisconsin, Engineering Experiment Station, Report n°3, Madison, Wis.(1955).
- 54 Maxwell, J.B., Data Book on Hydrocarbon, Ed Van Nostrand, (1961).
- 55 Merghache.S., " Contribution à l'étude analytique de pétrole brut à partir de corrélations: Application au pétrole brut HRS162 ", Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1995).
- 56 Nerst- Bingham, cités par Yaws, C.L., J.W.Miller., C.R.Shorr., Chem.Eng., 25, (1976).
- 57 Nitta, T., E.A. Turek., R.A. Greenkorn., K.C. Kao., Aiche J., 23, (1977).
- 58 Nokay, R., Chem.Eng. vol 66,(1959).
- 59 Orrick, C., J.H. Erbar., Private communication, december (1974).
- 60 Pedersen, K.S., Aa. Fredenslund., P. Thomassen., " Properties of oils and natural gases", Gulf Publishing Company, volume 5, Houston, (1989).
- 61 Peng, D.Y., D.B.Robinson., Ind.Eng.Chem.Fundam., 15, 59, (1976).
- 62 Pitzer, K.S., J.Am.Chem.Soc., 77, (1955).
- 63 Rackett, H.G., J.Chem. Eng. Data., 15, 514, (1970).
- 64 Redlich, O., J.N.S.Kwong., Chem.Rev., 44, p.233, (1949).
- 65 Reid, R.C., J. M. Prausnitz et T.K.Sherwood, "The properties of gases and liquids", 3<sup>e</sup> Edition Mac Graw Hill, (1977).
- 66 Reid, R.C., J. M. Prausnitz et B.E. Poling "The Properties of Gases and Liquids", 4<sup>e</sup> Edition Mc Graw Hill (1987).
- 67 Riazi, M.R., T.E.Daubert, Hydrocarbon Processing, March, (1980).

- 68 Riazi.M.R., T. E.Daubert, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25, (1986).
- 69 Riazi, M.R.,T.E.Daubert, Ind. Eng. Chem. Res., 26, N°4, p.755-759(1987).
- 70 Riazi, M.R., T.A.AL Sahhaf., Ind.Eng.Chem.Res., 34, (1995)
- 71 Riedel, L., Chem. Eng. Tech., 26, 679., (1954).
72. Robert cité par Chitour, C.E., Corrélations sur le Pétrole Brut et les Fractions Pétrolières, Tome 2, OPU, Alger (1983).
73. Rosenthal, D.J., A.S.Teja., Aiche journal , vol 35 , n°11 ,(1989).
74. Sanchez, I.C., Aiche journal . vol 31 , n°9 ,(1985).
- 75 Sandler, S.I., H.S. Wu., Aiche J., 35, (1989).
76. Sator.S., N. Skander, F.Souahi, C.E. Chitour., " Application des méthodes de contributions de groupes a quelques equations d'état cubiques pour le calcul des propriétés thermodynamiques ", communication au Congrès Maghrébin de Génie des Procédés, Gabès, Tunisie, avril (1995).
77. Sator.S., N. Skander, F.Souahi, C.E. Chitour., " Calcul de propriétés d'hydrocarbures et de leurs mélanges par des corrélations basées sur les contributions de groupes ", communication au 1er Congrès Algérien de Génie des Procédés, décembre (1996).
78. Skander.N., S. Sator., F.Souahi, C.E. Chitour., " Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières , communication au Congrès Maghrébin de Génie des Procédés, Gabès, Tunisie, avril (1995).
79. Skander.N., S. Sator., F.Souahi, C.E. Chitour., " Application des méthodes de contributions de groupes au calcul du facteur acentrique des mélanges et des fractions pétrolières ". communication au 1er Congrès Algérien de Génie des Procédés, décembre (1996).
80. Smith, A.L., A.S.Teja., Aiche journal . vol 33 , n°2 ,(1987).
81. Soave, G., Chem.Eng.Sci., 27, p.1197, (1972).
82. Soave,S.G., A.Bertucco., M.Sponchiado., Aiche Journal, vol 41, n°8, (1995).
83. Spencer, C.F., R.P. Danner., J. Chem. Eng. Data., 18, 230, (1973).
84. Sugden, S., J. Chem. Soc., p.32, (1924).
85. Sugden, S., cité par Lyman , "Chemical property estimation methods . Environement behavior of organic compound " , (1986) .
86. Thinh, T.P., T.K.Trong., The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 54, (1976).
87. Tyn, M.T., W.F. Calus., Processing, 21, 16 (1975).
88. Van Der Waals, J.D., Doctoral Dissertation, leiden, Holland, (1873).
89. Van Velzen D., Cardozo R.L., Langenkamp H., Ind. Eng. Chem. Fundam. vol.11, (1972)
90. Vidal, J., " Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Publications de l'Institut Français duPétrole, Edition Technip, Tomes 1 et 2, (1974).
91. Walsh.R.P., J.V.Mortimer., Hydrocarbon Processing, September, (1971).
92. Watanasiri.S., V.H.Owens et K.E.Starling., Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev., n°2, (1985).
93. Wauquier, J.P., " Pétrole brut. Produit pétroliers. Schémas de fabrication", Publications de l'Institut Français duPétrole, Edition Technip, Tome 1 (1994).
94. Whitson, C.H., SPE Journal, 23, p.683, (1983).
95. Wuithier,P., « le Pétrole: raffinage et génie chimique », Tome 1, ed.Technip, (1972).
96. Yaws, L., D.Chen., H.C.Yang., L.Tan., D. Nico., Hydrocarbon Processing, July, (1989).
97. Zidelkheir, B., " Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contributions de groupes ", Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E. Chitour, Alger, (1993).

Liste des auteurs par ordre alphabétique

- Abbott, M.M [1]  
Abrams, D.S [2]  
Ait Aoudia, M [3]  
Ait-Kaci [31]  
AL Sahhaf, T.A [70]  
Ambrose, D [4]  
Amin, M.B [12]  
Andrade, E.N [7]  
Armstrong, G.T [8]  
Basarova, P [10]  
Beattie, J.A [11]  
Beg, S.A [12]  
Benedict, W [13]  
Benson, S.W [14]  
Bentamin, T [50]  
Berro, C [27]  
Bertucco, A [82]  
Bingham [56]  
Bird, R.B [18]  
Bondi, A [15]  
Boord, C.E [50]  
Bouamra, F [16]  
Boundi [17]  
Bridgeman, O.C [11]  
Brock, J.M [18]  
Brooks, S [50]  
Calus, W.F [87]  
Cardozo R.L [19, 89]  
Carrier, B [20]  
Chao, K.C [47]  
Chen, D [96]  
Chen, N.H [24]  
Chen, S [51]  
Chien, C.H [47]  
Chilton [52]  
Chitour, C.E [3, 25, 26, 72, 76, 77, 78, 79]  
Coniglio, L [27]  
Constantinou, L [28, 29]  
Cunningham [17]  
Curl, R.F [30]  
Dahmani, A [31]  
Dali, K [32]  
Danner, R.P [83]  
Daubert, T.E [33, 67, 68, 69]  
Deal, C.H [34]  
Derr, E.L [34]  
Domash, L [1]  
Edmister, W.C [36, 37]  
EL Hadi, D [38]  
Erbar, J.H [59]  
Fano, L [8]  
Fredenslund, Aa [39, 60]  
Gani, R [28, 29]  
Goual, L [40]  
Greenkorn, R.A [47, 57]  
Gunn, R.D [41]  
Huang [17]  
Hussain, I [12]  
Jessup, R.S [8]  
Joback, K. G [42]  
Jones, R.L [39]  
Kao, K.C [57]  
Kaufmann, T.G [1]  
Kesler, M.G [43, 44]  
Kitous, O [45]  
Klincewicz, K.M [46]  
Koukios, E.G [47]  
Kreglewski, A [48]  
Kutz, J.R [50]  
Kwong, J.N.S [64]  
Langenkamp H [89]  
Langmuir, I [49]  
Lee, B.I [43, 44]  
Lipkin [50]  
Liu, L [51]  
Lorentz [52]  
Lorenz [52]  
Lydersen, A [53]  
Lyman [85]  
Martin [50]  
Maxwell, J.B [54]  
Merghache, S [55]  
Miller, J.W [56]  
Mortimer, J.V [91]  
Nerst [56]  
Nico, D [96]  
Nitta, T [57]  
Nokay, R [58]  
O'Connell, J.P [29]  
Orrick, C [59]  
Owens, V.H [92]  
Pedersen, K.S [60]  
Péneloux, A [20]  
Peng, D.Y [61]  
Perry [52]  
Pitzer, K.S [30, 62]  
Poling, B.E [66]  
Prausnitz, J.M [2, 65, 66]

- Rackett, H.G [63]  
Rauzy, E [27]  
Redlich, O [64]  
Reid, R.C [46, 65, 66]  
Riazi, M.R [67, 68, 69, 70]  
Riedel, L [71]  
Robert [72]  
Robinson, D.B [61]  
Rogalski, M [20]  
Rosenthal, D.J [73]  
Rubin, L.C [13]  
Sanchez [74]  
Sandler, S.I [75]  
Sator, S [76, 77, 78, 79]  
Sherling, L [50]  
Sherwood, T.K [65]  
Shorr, C.R [56]  
Skander, N [3, 40, 77, 78, 79]  
Smith, A.L [80]  
Soave, G [81, 82]  
Souahi, F [76, 77, 78, 79]  
Spencer, C.F [83]  
Sponchiado, M [82]  
Starling, K.E [92]  
Sugden, S [84, 85]  
Svoboda, V [10]  
Tan, L [96]  
Teja, A.S [73, 80]  
Thinh, T.P [86]  
Thomassen [60]  
Trong, T.K [86]  
Tsonopoulos [17]  
Turek, E.A [57]  
Tyn, M.T [87]  
Van Der Waals, J.D [88]  
Van Velzen D [89]  
Vidal, J [90]  
Walsh, R.P [91]  
Watanasiri, S [92]  
Wauquier, J.P [93]  
Webb, G.B [13]  
Wuithier, P [95]  
Whitson, C.H [94]  
Wilson [17]  
Wu, H.S [75]  
Yamada, T [41]  
Yaws, C.L [56, 96]  
Yang, H.C [96]  
Zidekheir, B [97]  
Zwolinski, B.J [48]

*Principaux résultats de l'application des contributions de groupes  
aux équations d'état cubiques de Soave-Redlich-Kwong  
et Peng-Robinson*

Les équations d'état proposées

Les paramètres a et b des équations d'état cubiques sont exprimés en utilisant les quatre fonctions suivantes

$$F1 = T_c^{-2} P_c$$

$$F2 = T_c^{-1} P_c$$

$$F3 = m_{SRK}$$

$$F4 = m_{PR}$$

$T_c$  et  $P_c$  sont la température et la pression critiques.  $m_{SRK}$  et  $m_{PR}$  représentent les paramètres "m" des équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson respectivement.

En corrélant les paramètres précédents en fonction du nombre d'atomes de carbone et pour chaque famille chimique, nous avons établi des corrélations de la forme:

$$F_i = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4$$

Les constantes a, b, c, d et e obtenues par regression des valeurs des paramètres  $F_i$  ( $i=1,4$ ) sont données dans le tableau A1.1 pour les cinq familles d'hydrocarbures

Les nouvelles équations d'état ainsi définies sont notées SRKCG et PRCG dans le cas des équations de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson respectivement.

Tableau A1.1: Valeurs des constantes a, b, c et d des fonctions  $F_i$ ,  $i=1$  à 4.

n-paraffines	a	b	c	d	e
F1	-8489.79	3789.98	-232.34	13.2398	-0.1491
F2	-8.80714	6.10768	-0.426888	0.0224728	-3.06309 $10^{-4}$
F3	0.373194	0.119197	-0.00520597	0.000180441	-2.41315 $10^{-6}$
F4	0.280168	0.113341	-0.00499275	0.000165818	-2.1945 $10^{-6}$
i-paraffines	a	b	c	d	e
F1	2620.326	112.28922	162.80531	-3.5294488	0.091713201
F2	5.935259	1.102978	0.12880294	-0.0014457977	3.997768 $10^{-5}$
F3	0.4770121	0.080344372	-0.0015098877	4.153757 $10^{-5}$	-5.9268207 $10^{-7}$
F4	0.3723218	0.078281774	-0.0016392187	3.9653147 $10^{-5}$	-5.4037162 $10^{-7}$
1-oléfines	a	b	c	d	e
F1	3843.0789	-593.08898	259.47795	-7.9660097	0.15470941
F2	9.1610344	-0.36461414	0.30475178	-0.0092726103	0.00015330202
F3	0.36055791	0.11912583	-0.005066487	0.00017047073	-2.2254536 $10^{-5}$
F4	0.26839554	0.11327103	-0.004862572	0.00015686517	-2.0275466 $10^{-6}$
Naphtènes	a	b	c	d	e
F1	-1804.65	1046.87	90.5996	-1.17131	0.0520966
F2	-0.781951	2.134	0.0433182	9.70995 $10^{-4}$	9.23067 $10^{-5}$
F3	0.9378	-0.082883	0.012557	-4.573 $10^{-4}$	5.732 $10^{-6}$
F4	0.802971	-0.0755348	0.0117133	-4.33741 $10^{-4}$	5.45493 $10^{-6}$
Aromatiques	a	b	c	d	e
F1	-3499.67	1491.22	17.9355	1.88805	5.392 $10^{-2}$
F2	-4.00996	2.7642	-0.0537113	0.00511109	-5.19876 $10^{-3}$
F3	0.39202	0.0714901	-0.00937794	-4.52195 $10^{-4}$	4.347 $10^{-6}$
F4	0.287359	0.0707671	-0.00959062	-3.30125 $10^{-4}$	5.25915 $10^{-6}$



Tableau A1.2: Ecart enregistrés pour les paramètres  $F_i$  ( $i=1,4$ ).

n-paraffines	$R^2$	$E_{max}$ (%)	%AAD
F1	0.9995	7.2	1.1
F2	0.9992	6.7	1.1
F3	0.9998	1.6	0.3
F4	0.9997	1.6	0.3
i-paraffines	$R^2$	$E_{max}$ (%)	%AAD
F1	0.99998	3.5	0.6
F2	0.99998	2.5	0.4
F3	0.99997	0.9	0.2
F4	0.99989	0.9	0.2
1-oléfines	$R^2$	$E_{max}$ (%)	%AAD
F1	0.99990	2.8	0.6
F2	0.9998	3.1	0.7
F3	0.9996	2.1	0.4
F4	0.9996	2.3	0.4
Naphtènes	$R^2$	$E_{max}$ (%)	%AAD
F1	0.99988	4.3	0.9
F2	0.9998	4.3	0.7
F3	0.9997	2.0	0.5
F4	0.9996	2.2	0.5
Aromatiques	$R^2$	$E_{max}$ (%)	%AAD
F1	0.99995	2.0	0.4
F2	0.99995	2.1	0.5
F3	0.99998	0.5	0.1
F4	0.99998	0.5	0.1

Tableau A1.3: Calcul des propriétés thermodynamiques à 1bar et 298K de trois corps purs par les équations d'état de SRK.

Propriétés	Méthodes	n-décane	n-butylcyclohexane	n-butylbenzène
<b>Phase vapeur</b>				
$Z_V$	SRKCG	0.8148	0.8418	0.8533
	SRK	0.8114	0.8378	0.8633
	Ecart (%)	0.4	0.5	1.2
$(H-H^0)_V$	SRKCG	-12440.9	-10141.27	-9517.3
	SRK	-12689.4	-10366.6	-8751.5
	Ecart (%)	1.9	2.2	8.7
$(S-S^0)_V$	SRKCG	-27.87	-21.96	-20.66
	SRK	-28.48	-22.44	-18.79
	Ecart (%)	2.1	2.1	9.9
$(G-G^0)_V$	SRKCG	-4131.4	-3593.5	-3356.5
	SRK	-4197.7	-3675.2	-3148.9
	Ecart (%)	1.6	2.2	6.5
<b>Phase liquide</b>				
$Z_L$	SRKCG	0.0095	0.0085	0.0074
	SRK	0.0096	0.0085	0.0075
	Ecart (%)	1.0	0.0	1.3
$(H-H^0)_L$	SRKCG	-509914.1	-467463.4	-509162.4
	SRK	-511914.3	-474784.7	-468607.1
	Ecart (%)	0.4	1.5	8.6
$(S-S^0)_L$	SRKCG	-1186.9	-1068.8	-1156.6
	SRK	-1190.9	-1074.4	-1079.0
	Ecart (%)	0.3	0.5	7.2
$(G-G^0)_L$	SRKCG	-156032.2	-148796.4	-164328.2
	SRK	-156843.8	-154456.7	-146894.1
	Ecart (%)	0.5	0.5	11.9

Tableau A1.4: Calcul des propriétés thermodynamiques à 1bar et 298K de trois corps purs par les equations d'état de PR.

Propriétés	Méthodes	n-décane	n-butylcyclohexane	n-butylbenzène
<b>Phase vapeur</b>				
$Z_v$	PRCG	0.8148	0.8412	0.8531
	PR	0.8115	0.8374	0.8627
	Ecart (%)	0.4	0.5	1.1
$(H-H^\circ)_v$	PRCG	-12161.4	-9955.2	-9324.8
	PR	-12399.3	-10168.6	-8595.3
	Ecart (%)	1.9	2.1	8.5
$(S-S^\circ)_v$	PRCG	-26.87	-21.25	-19.97
	PR	-27.45	-21.70	-18.19
	Ecart (%)	2.1	2.1	9.8
$(G-G^\circ)_v$	PRCG	-4150.17	-3619.4	-3372.1
	PR	-4215.5	-3698.2	-3172.2
	Ecart (%)	1.5	2.1	6.3
<b>Phase liquide</b>				
$Z_l$	PRCG	0.0084	0.0076	0.0066
	PR	0.0085	0.0076	0.0067
	Ecart (%)	1.2	0.0	1.5
$(H-H^\circ)_l$	PRCG	-494580.6	-454480.0	-494258.7
	PR	-496441.3	-461417.4	-455529.9
	Ecart (%)	0.4	1.5	8.5
$(S-S^\circ)_l$	PRCG	-1147.97	-1036.0	-1119.5
	PR	-1151.65	-1040.9	-1046.1
	Ecart (%)	0.3	0.5	7.0
$(G-G^\circ)_l$	PRCG	-152312.9	-145591.7	-160478.7
	PR	-153075.2	-151062.4	-143628.7
	Ecart (%)	0.5	3.6	11.7

Tableau A1.5: Calcul des propriétés thermodynamiques à 1bar et 298K du mélange M2 et de la fraction F par les equations d'état de SRK.

Propriétés	Méthodes	Mélange M2	Fraction F10
<b>Phase vapeur</b>			
$Z_v$	SRKCG	0.9537	0.9348
	SRK	0.9545	0.9268
	Ecart (%)	0.08	0.9
$(H-H^\circ)_v$	SRKCG	-3086.9	-4375.3
	SRK	-3018.0	-4905.4
	Ecart (%)	2.3	10.8
$(S-S^\circ)_v$	SRKCG	-6.58	-9.4
	SRK	-6.41	-10.6
	Ecart (%)	2.6	11.0
$(G-G^\circ)_v$	SRKCG	-1125.35	-1567.2
	SRK	-1106.2	-1750.3
	Ecart (%)	1.7	10.5
<b>Phase liquide</b>			
$Z_l$	SRKCG	0.0070	0.0072
	SRK	0.0071	0.0063
	Ecart (%)	1.4	14.2
$(H-H^\circ)_l$	SRKCG	-222399.9	-288144.5
	SRK	-215217.9	-355410.5
	Ecart (%)	3.3	18.9
$(S-S^\circ)_l$	SRKCG	-751.2	-861.6
	SRK	-755.5	-980.0
	Ecart (%)	2.1	12.1
$(G-G^\circ)_l$	SRKCG	1581.4	-31270.8
	SRK	4065.5	-63230.4
	Ecart (%)	61.1	50.5

Tableau A1.6: Calcul des propriétés thermodynamiques à 1bar et 298K du mélange M2 et de la fraction F par les équations d'état de PR.

Propriétés	Méthodes	Mélange M2	Fraction F 10
<b>Phase vapeur</b>			
$Z_V$	PRCG	0.9527	0.9320
	PR	0.9535	0.9327
	Ecart (%)	0.08	0.1
$(H-H^0)_V$	PRCG	-3055.3	-4378.8
	PR	-2988.5	-4369.9
	Ecart (%)	2.2	0.2
$(S-S^0)_V$	PRCG	-6.39	-9.21
	PR	-6.23	-9.23
	Ecart (%)	2.6	0.3
$(G-G^0)_V$	PRCG	-1149.6	-1643.1
	PR	-1131.0	-1618.0
	Ecart (%)	1.6	1.0
<b>Phase liquide</b>			
$Z_L$	PRCG	0.0062	0.0047
	PR	0.0063	0.0052
	Ecart (%)	1.6	10.6
$(H-H^0)_L$	PRCG	-216.1	-372220.7
	PR	-209.1	-338137.3
	Ecart (%)	3.3	10.1
$(S-S^0)_L$	PRCG	-739.3	-998.2
	PR	-724.0	-946.9
	Ecart (%)	2.1	5.4
$(G-G^0)_L$	PRCG	4373.8	-74599.5
	PR	6792.9	-55812.9
	Ecart (%)	35.6	33.7

Tableau A2.1 : Valeurs du terme  $Z^{(0)}$  de l'équation (1.16)

$T_r$	$P_r$									
	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10
0.30	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2604	0.2748	0.2892	0.3037	0.3181
0.35	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2344	0.2474	0.2604	0.2734	0.2863
0.40	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2142	0.2261	0.2379	0.2498	0.2616
0.45	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.1981	0.2091	0.2200	0.2310	0.2420
0.50	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.1851	0.1954	0.2056	0.2158	0.2261
0.55	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1746	0.1842	0.1939	0.2035	0.2131
0.60	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1475	0.1660	0.1751	0.1842	0.1934	0.2025
0.65	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1590	0.1677	0.1765	0.1852	0.1939
0.70	0.0170	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1535	0.1619	0.1703	0.1787	0.1871
0.75	0.0165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1493	0.1575	0.1656	0.1738	0.1819
0.80	0.0161	0.0331	0.0661	0.0985	0.1307	0.1467	0.1546	0.1626	0.1705	0.1784
0.85	0.0158	0.0326	0.0653	0.0973	0.1301	0.1458	0.1535	0.1614	0.1692	0.1769
0.90	0.0155	0.0321	0.0646	0.0966	0.1291	0.1446	0.1523	0.1603	0.1681	0.1758
0.93	0.0153	0.0318	0.0642	0.0962	0.1285	0.1442	0.1519	0.1598	0.1677	0.1754
0.95	0.0152	0.0317	0.0641	0.0961	0.1284	0.1441	0.1518	0.1597	0.1676	0.1753
0.96	0.0151	0.0316	0.0640	0.0960	0.1283	0.1440	0.1517	0.1596	0.1675	0.1752
0.97	0.0151	0.0316	0.0640	0.0960	0.1283	0.1440	0.1517	0.1596	0.1675	0.1752
0.98	0.0150	0.0315	0.0639	0.0959	0.1282	0.1439	0.1516	0.1595	0.1674	0.1751
0.99	0.0150	0.0315	0.0639	0.0959	0.1282	0.1439	0.1516	0.1595	0.1674	0.1751
1.00	0.0150	0.0315	0.0639	0.0959	0.1282	0.1439	0.1516	0.1595	0.1674	0.1751
1.02	0.0149	0.0314	0.0638	0.0958	0.1281	0.1438	0.1515	0.1594	0.1673	0.1750
1.03	0.0149	0.0314	0.0638	0.0958	0.1281	0.1438	0.1515	0.1594	0.1673	0.1750
1.04	0.0148	0.0313	0.0637	0.0957	0.1280	0.1437	0.1514	0.1593	0.1672	0.1749
1.05	0.0148	0.0313	0.0637	0.0957	0.1280	0.1437	0.1514	0.1593	0.1672	0.1749
1.07	0.0147	0.0312	0.0636	0.0956	0.1279	0.1436	0.1513	0.1592	0.1671	0.1748
1.10	0.0146	0.0311	0.0635	0.0955	0.1278	0.1435	0.1512	0.1591	0.1670	0.1747
1.15	0.0145	0.0310	0.0634	0.0954	0.1277	0.1434	0.1511	0.1590	0.1669	0.1746
1.20	0.0144	0.0309	0.0633	0.0953	0.1276	0.1433	0.1510	0.1589	0.1668	0.1745
1.25	0.0143	0.0308	0.0632	0.0952	0.1275	0.1432	0.1509	0.1588	0.1667	0.1744
1.30	0.0142	0.0307	0.0631	0.0951	0.1274	0.1431	0.1508	0.1587	0.1666	0.1743
1.35	0.0141	0.0306	0.0630	0.0950	0.1273	0.1430	0.1507	0.1586	0.1665	0.1742
1.40	0.0140	0.0305	0.0629	0.0949	0.1272	0.1429	0.1506	0.1585	0.1664	0.1741
1.50	0.0139	0.0304	0.0628	0.0948	0.1271	0.1428	0.1505	0.1584	0.1663	0.1740
1.60	0.0138	0.0303	0.0627	0.0947	0.1270	0.1427	0.1504	0.1583	0.1662	0.1739
1.70	0.0137	0.0302	0.0626	0.0946	0.1269	0.1426	0.1503	0.1582	0.1661	0.1738
1.80	0.0136	0.0301	0.0625	0.0945	0.1268	0.1425	0.1502	0.1581	0.1660	0.1737
1.90	0.0135	0.0300	0.0624	0.0944	0.1267	0.1424	0.1501	0.1580	0.1659	0.1736
2.00	0.0134	0.0299	0.0623	0.0943	0.1266	0.1423	0.1500	0.1579	0.1658	0.1735
2.20	0.0133	0.0298	0.0622	0.0942	0.1265	0.1422	0.1499	0.1578	0.1657	0.1734
2.40	0.0132	0.0297	0.0621	0.0941	0.1264	0.1421	0.1498	0.1577	0.1656	0.1733
2.60	0.0131	0.0296	0.0620	0.0940	0.1263	0.1420	0.1497	0.1576	0.1655	0.1732
2.80	0.0130	0.0295	0.0619	0.0939	0.1262	0.1419	0.1496	0.1575	0.1654	0.1731
3.00	0.0129	0.0294	0.0618	0.0938	0.1261	0.1418	0.1495	0.1574	0.1653	0.1730
3.50	0.0127	0.0292	0.0616	0.0936	0.1259	0.1416	0.1493	0.1572	0.1651	0.1728
4.00	0.0125	0.0290	0.0614	0.0934	0.1257	0.1414	0.1491	0.1570	0.1649	0.1726

Tableau A2.2 : Valeurs du terme  $Z^{(1)}$  de l'équation (1.16)

$7_i$	$p_i$									
	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10
0.30	-0.0001	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0725	-0.0766	-0.0806	-0.0846	-0.0886
0.35	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0830	-0.0875	-0.0921	-0.0967	-0.1013
0.40	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0852	-0.0899	-0.0946	-0.0993	-0.1040
0.45	-0.0094	-0.0197	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0837	-0.0883	-0.0929	-0.0975	-0.1021
0.50	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0805	-0.0849	-0.0893	-0.0937	-0.0981
0.55	-0.0086	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0766	-0.0807	-0.0849	-0.0891	-0.0932
0.60	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0725	-0.0764	-0.0803	-0.0843	-0.0882
0.65	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0685	-0.0722	-0.0759	-0.0796	-0.0833
0.70	-0.1161	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0649	-0.0693	-0.0718	-0.0752	-0.0787
0.75	-0.0744	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0616	-0.0648	-0.0681	-0.0713	-0.0745
0.80	-0.0487	-0.1160	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0588	-0.0618	-0.0648	-0.0678	-0.0708
0.85	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0566	-0.0594	-0.0622	-0.0649	-0.0677
0.90	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503	-0.0554	-0.0580	-0.0604	-0.0629	-0.0653
0.93	-0.0154	-0.0326	-0.0763	-0.1662	-0.0514	-0.0558	-0.0580	-0.0602	-0.0623	-0.0645
0.95	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540	-0.0572	-0.0589	-0.0607	-0.0624	-0.0642
0.96	-0.0113	-0.0234	-0.0516	-0.0923	-0.0571	-0.0587	-0.0599	-0.0613	-0.0627	-0.0642
0.97	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647	-0.0616	-0.0617	-0.0623	-0.0632	-0.0643
0.98	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100	-0.0690	-0.0653	-0.0641	-0.0640	-0.0644
0.99	-0.0079	-0.0161	-0.0335	-0.0531	-0.0796	-0.1143	-0.0796	-0.0680	-0.0650	-0.0641
1.00	-0.0069	-0.0140	-0.0285	-0.0435	-0.0568	-0.0665	-0.0708	-0.0879	-0.0626	-0.0607
1.02	-0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303	-0.0256	-0.0191	-0.0062	0.0226	0.0895
1.03	-0.0043	-0.0085	-0.0160	-0.0211	-0.0198	-0.0130	-0.0061	0.0053	0.0246	0.0588
1.04	-0.0036	-0.0069	-0.0125	-0.0151	-0.0109	-0.0029	0.0041	0.0144	0.0297	0.0527
1.05	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032	0.0056	0.0125	0.0220	0.0349	0.0528
1.07	-0.0015	-0.0027	-0.0034	-0.0005	0.0094	0.0191	0.0258	0.0341	0.0445	0.0575
1.10	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236	0.0338	0.0402	0.0476	0.0561	0.0659
1.15	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0500	0.0560	0.0625	0.0695	0.0772
1.20	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0603	0.0659	0.0719	0.0782	0.0848
1.25	0.0052	0.0108	0.0235	0.0387	0.0557	0.0669	0.0723	0.0780	0.0838	0.0899
1.30	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0713	0.0765	0.0819	0.0874	0.0931
1.35	0.0067	0.0138	0.0290	0.0458	0.0642	0.0741	0.0791	0.0843	0.0896	0.0949
1.40	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0757	0.0807	0.0857	0.0908	0.0959
1.50	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0770	0.0817	0.0864	0.0911	0.0959
1.60	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0766	0.0810	0.0855	0.0900	0.0945
1.70	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0752	0.0795	0.0838	0.0880	0.0923
1.80	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0734	0.0775	0.0816	0.0856	0.0897
1.90	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0714	0.0753	0.0792	0.0831	0.0870
2.00	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0692	0.0730	0.0767	0.0805	0.0842
2.20	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0580	0.0650	0.0685	0.0719	0.0754	0.0788
2.40	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0610	0.0642	0.0675	0.0707	0.0739
2.60	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0573	0.0604	0.0634	0.0664	0.0695
2.80	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0541	0.0569	0.0598	0.0626	0.0655
3.00	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0511	0.0532	0.0565	0.0592	0.0619
3.50	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0449	0.0473	0.0497	0.0520	0.0544
4.00	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0400	0.0422	0.0443	0.0464	0.0485

Tableau A3.1: Références utilisées pour le recueil des données des propriétés physiques.

Propriétés	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphthènes	aromatiques	références
$T_b$	$C_7$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977) par extrapolation
$T_{ce}$	$C_7$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977) par extrapolation
$H_v$	$C_6$ à $C_{11}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_5$ $C_{10}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{16}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_9$ $C_{10}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{14}$ $C_{15}$ à $C_{30}$	API (1977) Basarova et coll. (1995)
PCS	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{11}$ $C_{12}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	API (1977) Cardozo (1986)
$d_{20}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977) Constantinou et coll. (1995)
$V_M$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	par la formule M/d
$\sigma$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_9$ $C_{10}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{18}$ $C_{19}$ à $C_{30}$	$C_6$ et $C_8$ $C_9$ $C_7$ et $C_{10}$ à $C_{30}$	$C_6$ et $C_8$ $C_7$ et $C_9$ à $C_{30}$	API (1977) Yaws et coll. (1989) Riazi et EL-Sahhaf (1995) MacLeod et Sugden (19 )
$\eta_{160^\circ F}$	$C_7$ à $C_{17}$ $C_{18}$ à $C_{30}$	- -	$C_7$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	API (1977) Van Velzen et coll. (1972)
$\eta_{210^\circ F}$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	- -	$C_7$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_7$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	API (1977) Van Velzen et coll. (1972)
$\eta_T$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	- -	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	API (1977) Van Velzen et coll. (19 )
$n_{20}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977) Lipkin et Martin
$T_c$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_8$ $C_9$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	API (1977) Yaws et coll. (1989) Joback et Reid (1984)
$P_c$	$C_6$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_8$ $C_9$ à $C_{22}$ $C_{23}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{15}$ $C_{16}$ à $C_{30}$	API (1977) Yaws et coll. (1989) Joback et Reid (1984)
$V_c$	$C_6$ à $C_{17}$ $C_{18}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_7$ $C_8$ $C_9$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_7$ $C_8$ $C_8$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{15}$ $C_{16}$ à $C_{30}$	API (1977) Reid et coll. (1987) Joback et Reid (1984)
$Z_c$	$C_6$ à $C_{19}$ $C_{21}$ à $C_{30}$  $C_{20}$	$C_9$ à $C_{30}$  $C_6$ à $C_8$	$C_6$ à $C_{13}$ $C_{21}$ à $C_{30}$  $C_{14}$ - $C_{20}$	$C_6$ à $C_7$ $C_{11}$ à $C_{30}$ $C_8$ à $C_{10}$  $C_{15}$	$C_{17}$ à $C_{30}$  $C_6$ à $C_{10}$ $C_{12}$ et $C_{14}$ à $C_{16}$	Définition Définition LEE et Edmister (1984) LEE et Edmister (1984) API (1977) Yaws et coll. (1989)
$\omega$	$C_6$ à $C_{12}$ - $C_{13}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_8$ $C_9$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{15}$ - $C_{16}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_8$ - $C_9$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ - $C_{11}$ à $C_{30}$	D.I.P.P.R (1983) Yaws et coll. (1989) Constantinou et coll. (1995)
$C_p^\circ$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977)
$H_f^\circ$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977)
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977)
$S^\circ$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	API (1977)
Kuop	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	Définition
I	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{30}$	Définition
PA	$C_6$ à $C_{16}$  $C_{17}$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	-	$C_6$ à $C_9$ $C_{10}$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ à $C_{10}$ $C_{11}$ à $C_{20}$ $C_{21}$ à $C_{30}$	$C_6$ $C_7, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$  $C_{21}$ à $C_{30}$	Wuithier (1972) Expérience ASTM (1972) Dali (1990) Bouamra (1991)

Annexe 3

Tableau A3.2: Propriétés physiques des n-paraffines.

N	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /kmole)	Tb (K)	d <sub>20</sub>	n <sub>20</sub>	V <sub>20</sub> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /kmole)	H <sub>v</sub> (KJ/mol)	ω	Kuop	Tcg (K)
6	507.30	30.12	370.0	341.74	0.6594	1.3749	130.7	28.9	0.2957	12.80	177.8
7	540.10	27.36	432.0	371.43	0.6838	1.3876	146.5	31.7	0.3506	12.69	182.5
8	568.76	24.87	492.0	398.67	0.7025	1.3974	162.6	34.4	0.3978	12.66	216.4
9	594.56	22.88	548.0	423.80	0.7176	1.4054	178.7	36.9	0.4437	12.65	219.6
10	617.50	21.04	603.0	447.12	0.7301	1.4119	194.9	39.3	0.4902	12.66	243.5
11	638.73	19.66	657.0	468.89	0.7402	1.4173	211.2	41.1	0.5349	12.68	247.6
12	658.20	18.24	713.0	489.28	0.7487	1.4216	227.5	43.0	0.5622	12.72	263.6
13	675.80	17.23	770.0	508.43	0.7562	1.4256	243.8	44.7	0.5974	12.76	267.8
14	691.80	16.21	820.0	526.52	0.7628	1.4289	260.1	46.2	0.6399	12.80	279.0
15	706.80	15.20	880.0	543.61	0.7683	1.4319	276.5	47.6	0.6820	12.84	283.1
16	720.60	14.19	930.0	559.79	0.7734	1.4345	292.8	48.9	0.7237	12.88	291.3
17	733.40	13.17	980.0	575.15	0.7779	1.4368	309.1	50.0	0.7650	12.93	295.1
18	745.20	12.16	1040.0	589.71	0.7818	1.4389	325.5	51.0	0.8059	12.97	301.3
19	756.00	11.15	1100.0	603.60	0.7854	1.4408	341.9	51.9	0.8463	13.01	305.1
20	766.00	11.15	1150.0	616.80	0.7886	1.4425	358.3	52.6	0.8863	13.05	309.6
21	779.32	9.57	1211.5	629.50	0.7916	1.4440	374.7	53.7	0.9258	13.09	313.7
22	791.09	9.02	1267.5	641.60	0.7943	1.4454	391.0	54.6	0.9649	13.13	317.3
23	802.78	8.52	1323.5	653.20	0.7968	1.4467	407.4	55.6	1.0035	13.17	320.2
24	814.43	8.07	1379.5	664.30	0.7990	1.4479	423.9	56.5	1.0417	13.21	324.1
25	826.75	7.64	1435.5	674.90	0.8011	1.4490	440.3	57.5	1.0794	13.25	326.9
26	838.68	7.24	1491.5	685.20	0.8031	1.4501	456.6	58.4	1.1168	13.28	329.6
27	851.50	6.89	1547.5	695.10	0.8049	1.4510	473.0	59.6	1.1537	13.31	332.2
28	863.84	6.56	1603.5	704.60	0.8066	1.4519	489.4	60.6	1.1901	13.35	334.6
29	877.26	6.24	1659.5	713.80	0.8082	1.4528	505.8	61.9	1.2262	13.38	336.9
30	891.09	5.96	1715.5	722.70	0.8092	1.4535	522.5	63.2	1.2619	13.42	339.0

N	Zc	I	σ (dyne/cm)	η <sub>100°F</sub> (cP)	η <sub>210°F</sub> (cP)	H <sup>o</sup> <sub>C<sub>298</sub></sub> (KJ/mol)	S <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	PA (K)	PCS (KJ/mol)	Cp <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	H <sup>o</sup> <sub>298</sub> -H <sup>o</sup> <sub>0</sub> (J/mol)
6	0.264	0.229	17.88	0.266	0.162	-167.20	388.41	341.15	4163.18	143.10	27707.1
7	0.263	0.236	19.65	0.348	0.210	-187.82	427.78	342.25	4816.99	165.98	31861.5
8	0.259	0.241	21.14	0.445	0.257	-208.45	466.74	344.35	5470.84	188.87	36015.9
9	0.254	0.245	22.38	0.568	0.310	-229.04	505.69	345.35	6124.69	211.72	40170.3
10	0.247	0.249	23.37	0.718	0.371	-249.67	544.64	349.85	6778.49	234.60	44324.7
11	0.243	0.252	24.21	0.896	0.439	-270.29	583.60	352.95	7432.30	257.45	48479.1
12	0.238	0.254	24.91	1.109	0.516	-290.88	622.51	355.65	8086.15	280.33	52633.5
13	0.236	0.256	25.55	1.355	0.599	-311.51	661.46	357.55	8739.92	303.22	56787.9
14	0.231	0.258	26.13	1.645	0.695	-332.13	700.42	359.35	9431.38	326.07	60942.3
15	0.228	0.259	26.64	1.970	0.794	-352.76	739.37	365.15	10047.49	350.63	65096.7
16	0.220	0.261	27.04	2.339	0.901	-373.35	778.33	366.95	10701.30	371.80	69251.0
17	0.212	0.262	27.48	2.760	1.016	-393.93	817.28	370.65	11354.98	394.69	73405.4
18	0.204	0.263	27.87	3.035	1.138	-414.56	856.19	372.15	12009.12	417.57	77559.8
19	0.195	0.264	28.17	3.437	1.266	-435.15	895.19	375.15	12662.89	440.42	81714.2
20	0.190	0.265	28.46	3.856	1.407	-455.77	934.14	377.15	13316.61	463.31	85868.6
21	0.179	0.266	28.79	4.333	1.600	-476.38	973.09	378.65	13995.75	486.18	90023.0
22	0.174	0.266	29.03	4.865	1.766	-497.00	1012.04	381.15	14650.72	509.05	94177.4
23	0.169	0.267	29.25	5.460	1.950	-517.61	1050.99	383.15	15305.69	531.92	98331.8
24	0.164	0.268	29.46	6.124	2.151	-538.22	1089.94	385.65	15960.66	554.79	102486.2
25	0.160	0.268	29.65	6.866	2.371	-558.83	1128.89	387.15	16615.63	577.66	106640.6
26	0.155	0.269	29.82	7.695	2.613	-579.44	1167.84	389.15	17270.59	600.53	110795.0
27	0.151	0.269	29.99	8.620	2.879	-600.05	1206.79	390.65	17925.56	623.40	114949.4
28	0.146	0.270	30.14	9.651	3.170	-620.66	1245.74	392.15	18580.53	646.27	119103.8
29	0.142	0.270	30.28	10.802	3.489	-641.27	1284.69	395.15	19235.50	669.14	123258.2
30	0.138	0.271	30.41	12.086	3.839	-661.88	1323.64	398.15	19890.47	692.01	127412.6

Annexe 3

Tableau A3.3: Propriétés physiques des i-paraffines.

Nc	Tc(K)	Pc(bar)	Vc (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mole)	Tb(K)	d <sub>21</sub>	n <sub>20</sub>	V <sub>M</sub> (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mole)	Hv (KJ/mol)	Teg (K)
6	497.45	30.10	367.00	333.42	0.65315	1.37145	131.94	27.79	119.49
7	530.31	26.53	421.00	363.20	0.67859	1.38485	147.67	30.67	154.88
8	559.57	24.84	480.00	396.80	0.69792	1.39494	163.67	33.81	164.11
9	586.60	22.90	541.00	416.31	0.71350	1.40310	179.76	36.65	192.75
10	610.30	20.97	596.00	440.15	0.72640	1.41000	195.88	37.92	198.50
11	622.68	19.47	645.50	462.34	0.73680	1.41540	212.15	39.33	224.29
12	642.11	17.92	701.50	483.15	0.74580	1.41990	228.40	41.13	226.34
13	659.93	16.55	757.50	502.65	0.75330	1.42400	244.75	42.79	247.15
14	676.53	15.33	813.50	521.05	0.75990	1.42750	261.08	44.33	248.15
15	691.94	14.24	869.50	538.35	0.76580	1.43050	277.38	45.74	264.85
16	706.59	13.26	925.50	554.75	0.77070	1.43220	293.82	47.05	266.15
17	720.38	12.38	981.50	570.15	0.77540	1.43550	310.13	48.28	277.15
18	734.07	11.58	1037.50	585.15	0.77950	1.43770	326.49	49.42	279.15
19	747.02	10.86	1093.50	599.15	0.78320	1.43960	342.86	50.51	288.15
20	759.19	10.20	1149.50	612.15	0.78650	1.44140	359.26	51.55	291.45
21	771.63	9.61	1205.50	624.90	0.78870	1.44220	376.04	52.56	295.90
22	783.89	9.06	1261.50	637.00	0.79160	1.44370	392.38	53.56	299.30
23	796.09	8.56	1317.50	648.60	0.79430	1.44510	408.71	54.56	303.26
24	808.40	8.10	1373.50	659.70	0.79680	1.44630	425.03	55.58	307.19
25	820.82	7.67	1429.50	670.40	0.79910	1.44750	441.36	56.62	311.25
26	833.33	7.28	1485.50	680.60	0.80090	1.44850	457.88	57.71	315.51
27	846.28	6.92	1541.50	690.50	0.80295	1.44950	474.18	58.86	320.05
28	859.34	6.58	1597.50	699.90	0.80480	1.45050	490.52	60.07	324.93
29	873.04	6.27	1653.50	709.10	0.80655	1.45135	506.85	61.38	330.19
30	887.04	5.98	1709.50	717.90	0.80817	1.45220	523.19	62.77	335.90

Nc	Kuop	Zc	I	ω	σ (dyne/cm)	H <sup>c</sup> <sub>298</sub> (KJ/mol)	S <sup>c</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	FCS (KJ/mol)	Cp <sup>c</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	H <sup>c</sup> <sub>298</sub> -H <sup>o</sup> (J/mol)
6	12.81	0.267	0.227	0.279	16.87	-174.31	380.54	4157.78	144.18	25510.46
7	12.69	0.261	0.234	0.330	18.80	-194.98	419.87	4811.59	165.97	29803.35
8	12.65	0.259	0.240	0.378	20.14	-215.48	455.27	5465.61	188.84	34079.50
9	12.64	0.254	0.244	0.423	21.41	-235.65	494.22	6119.41	211.71	38233.89
10	12.65	0.246	0.248	0.459	22.71	-256.28	533.17	6773.14	234.58	42388.28
11	12.68	0.243	0.251	0.496	23.54	-276.89	572.12	7426.69	257.45	46542.68
12	12.71	0.236	0.253	0.540	24.26	-297.50	611.07	8100.31	280.32	50697.07
13	12.76	0.228	0.255	0.583	24.90	-318.11	650.02	8755.87	303.19	54851.46
14	12.80	0.222	0.257	0.625	25.47	-338.72	688.97	9411.38	326.06	59005.86
15	12.84	0.215	0.259	0.667	26.53	-359.33	727.92	10066.85	348.93	63160.25
16	12.89	0.209	0.259	0.709	27.02	-379.94	766.87	10722.30	371.80	67314.64
17	12.93	0.203	0.261	0.751	27.46	-400.55	805.82	11377.71	394.67	71469.04
18	12.97	0.197	0.262	0.792	27.86	-421.16	844.77	12033.10	417.54	75623.43
19	13.01	0.191	0.263	0.832	28.23	-441.77	883.72	12688.46	440.41	79777.82
20	13.05	0.186	0.264	0.872	28.56	-462.38	922.67	13343.81	463.28	83932.22
21	13.11	0.180	0.265	0.912	28.88	-483.00	961.62	13999.13	486.15	88086.61
22	13.14	0.175	0.265	0.951	29.16	-503.61	1000.57	14654.44	509.02	92241.00
23	13.18	0.170	0.266	0.990	29.43	-524.22	1039.52	15309.74	531.89	96395.40
24	13.21	0.165	0.267	1.029	29.67	-544.83	1078.47	15965.02	554.76	100549.79
25	13.24	0.161	0.267	1.066	29.90	-565.44	1117.42	16620.28	577.63	104704.18
26	13.29	0.156	0.268	1.104	30.12	-586.05	1156.37	17275.54	600.50	108858.58
27	13.32	0.152	0.268	1.141	30.32	-606.66	1195.32	17930.78	623.37	113012.97
28	13.34	0.147	0.269	1.178	30.51	-627.27	1234.27	18586.02	646.24	117167.36
29	13.37	0.143	0.269	1.214	30.69	-647.88	1273.22	19241.25	669.11	121321.76
30	13.40	0.139	0.270	1.250	30.85	-668.49	1312.17	19896.46	691.98	125476.15



Annexe 3

Tableau A3.4: Propriétés physiques des 1-oléfines.

Nc	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /mole)	T <sub>b</sub> (K)	d <sub>20</sub>	n <sub>D</sub>	V <sub>M</sub> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /mole)	Hv (KJ/mol)	Tcg (K)	Kuop	Zc
6	503.98	31.41	370.00	336.63	0.6732	1.3879	125.01	28.28	133.33	12.47	0.2774
7	537.23	28.37	440.00	366.79	0.6970	1.3998	140.87	31.09	154.12	12.40	0.2795
8	566.60	26.34	464.00	394.43	0.7150	1.4087	156.95	33.77	171.41	12.39	0.2595
9	592.00	23.30	520.50	420.02	0.7293	1.4157	173.11	36.32	191.78	12.41	0.2465
11	615.00	22.29	576.50	443.72	0.7409	1.4215	189.33	38.66	206.84	12.44	0.2513
11	637.00	19.90	632.80	465.82	0.7504	1.4261	205.63	40.15	223.97	12.48	0.2378
12	659.00	18.50	688.50	486.51	0.7584	1.4300	221.94	42.23	237.92	12.53	0.2325
13	674.90	17.00	744.50	505.93	0.7653	1.4334	238.27	43.85	250.08	12.59	0.2256
14	689.00	15.60	800.50	524.25	0.7713	1.4363	254.60	45.27	260.30	12.64	0.2200
15	704.00	14.50	856.50	541.54	0.7764	1.4388	270.99	46.72	269.42	12.69	0.2140
16	717.00	13.30	912.50	558.02	0.7812	1.4412	287.30	47.93	277.27	12.74	0.2080
17	732.40	12.59	990.50	573.48	0.7851	1.4431	303.72	49.37	284.35	12.79	0.2050
18	739.00	11.30	1024.50	587.97	0.7888	1.4449	320.08	49.88	290.75	12.84	0.1970
19	755.10	11.10	1106.50	601.71	0.7920	1.4465	336.49	51.39	296.55	12.89	0.1950
20	763.40	10.40	1164.50	615.54	0.7951	1.4480	352.85	51.88	301.75	12.94	0.1900
21	779.35	9.82	1192.50	628.15	0.7978	1.4493	369.23	53.37	306.45	12.98	0.1807
22	790.99	9.25	1248.50	640.37	0.8002	1.4505	385.65	54.30	310.95	13.03	0.1756
23	802.59	8.73	1304.50	652.04	0.8023	1.4516	402.13	55.23	314.75	13.07	0.1707
24	814.08	8.26	1360.50	663.15	0.8045	1.4527	418.44	56.16	318.45	13.11	0.1660
25	826.31	7.82	1416.50	674.26	0.8063	1.4536	434.93	57.12	321.85	13.16	0.1613
26	837.82	7.42	1472.50	684.26	0.8082	1.4545	451.25	58.10	324.95	13.19	0.1568
27	850.06	7.04	1528.50	694.26	0.8098	1.4552	467.68	59.14	327.85	13.23	0.1523
28	861.71	6.70	1584.50	703.15	0.8114	1.4560	484.04	60.24	330.65	13.26	0.1481
29	875.46	6.37	1640.50	713.15	0.8127	1.4567	500.54	61.40	333.15	13.30	0.1436
30	887.36	6.08	1696.50	720.93	0.8141	1.4573	516.88	62.66	335.55	13.32	0.1398

Nc	I	ω	σ (dyne/cm)	PCS (KJ/mol)	η <sub>100°F</sub> (cP)	η <sub>210°F</sub> (cP)	PA (K)	H <sup>o</sup> <sub>298</sub> (Kj/mol)	S <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	Cp <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	H <sup>o</sup> <sub>298</sub> -H <sup>o</sup> <sub>0</sub> (J/mol)
6	0.2359	0.2848	17.90	4003.85	0.223	0.160	295.95	-41.67	384.64	132.34	26058.58
7	0.2423	0.3580	19.80	4657.70	0.300	0.190	300.35	-62.30	423.60	155.23	30212.97
8	0.2471	0.3858	21.28	5311.51	0.390	0.236	305.65	-82.93	462.55	178.08	34367.36
9	0.2508	0.4299	22.54	5965.31	0.503	0.284	311.15	-103.51	501.51	200.96	38521.76
10	0.2538	0.4912	23.54	6619.12	0.636	0.340	317.15	-124.14	540.46	223.81	42676.15
11	0.2563	0.5180	24.41	7272.97	0.798	0.403	322.15	-144.77	579.41	246.69	46830.54
12	0.2583	0.5575	25.15	7926.78	0.989	0.472	327.15	-165.36	618.33	269.58	50984.94
13	0.2601	0.5981	25.80	8580.59	1.209	0.554	329.65	-185.98	657.28	292.43	55139.33
14	0.2616	0.6441	26.36	9234.44	1.454	0.638	335.15	-206.53	696.23	315.31	59293.72
15	0.2629	0.6822	26.87	9888.24	1.753	0.733	338.15	-227.24	735.19	338.16	63448.12
16	0.2642	0.7157	27.32	10542.05	2.094	0.835	342.15	-247.82	774.14	361.05	67602.51
17	0.2652	0.7571	27.71	11195.90	2.475	0.946	345.15	-268.41	813.10	383.93	71756.90
18	0.2661	0.7980	28.10	11849.71	2.913	1.074	348.15	-289.04	852.05	406.78	75911.30
19	0.2669	0.8385	28.90	12503.51	3.399	1.210	352.65	-309.62	891.00	429.67	80065.69
20	0.2677	0.8786	29.22	13157.32	3.935	1.339	354.65	-330.25	929.96	452.51	84220.08
21	0.2684	0.9182	29.51	13836.08	4.268	1.484	357.65	-350.86	968.91	475.38	88374.48
22	0.2690	0.9574	29.78	14491.05	4.850	1.650	360.15	-371.47	1007.86	498.25	92528.87
23	0.2696	0.9961	30.03	15146.02	5.512	1.834	363.15	-392.08	1046.81	521.12	96683.26
24	0.2701	1.0343	30.26	15800.99	6.267	2.039	365.65	-412.69	1085.76	543.99	100837.66
25	0.2706	1.0722	30.48	16455.96	7.128	2.268	368.15	-433.31	1124.71	566.86	104992.05
26	0.2711	1.1096	30.68	17110.93	8.108	2.523	370.15	-453.92	1163.66	589.73	109146.44
27	0.2714	1.1466	30.87	17765.90	9.225	2.807	372.15	-474.53	1202.61	612.60	113300.84
28	0.2718	1.1831	31.04	18420.86	10.499	3.124	374.15	-495.14	1241.56	635.47	117455.23
29	0.2722	1.2192	31.20	19075.83	11.952	3.478	376.15	-515.76	1280.51	658.34	121609.62
30	0.2725	1.2550	31.36	19730.80	13.608	3.873	378.15	-536.36	1319.46	681.21	125764.02

Tableau A3.5: Propriétés physiques des n-alkylcyclohexanes.

Nc	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /mole)	T <sub>k</sub> (K)	d <sub>20</sub>	n <sub>20</sub>	V <sub>M</sub> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /K.mole)	Hv (K.J/mol)	kuop	Tcg (K)	Zc
6	553.40	40.73	308.00	353.89	0.7786	1.4262	108.09	29.96	10.98	279.71	272.674
7	572.12	34.71	368.00	374.08	0.7694	1.4231	127.61	31.13	11.32	146.56	268.568
8	609.00	29.99	416.00	404.93	0.7880	1.4330	142.41	34.31	11.35	161.83	0.260
9	639.00	28.00	472.50	429.87	0.7937	1.4371	159.06	36.07	11.50	178.25	0.254
10	667.00	25.69	528.50	454.09	0.7992	1.4408	175.50	39.31	11.63	198.43	0.249
11	674.00	23.40	584.50	476.82	0.8037	1.4437	191.98	40.48	11.76	215.59	244.036
12	691.80	21.30	640.50	497.87	0.8077	1.4462	208.39	42.20	11.87	230.09	237.179
13	708.60	19.60	696.50	518.04	0.8109	1.4484	224.87	43.77	11.98	242.59	231.676
14	723.60	18.00	752.50	536.76	0.8138	1.4504	241.31	45.18	12.08	253.48	225.090
15	737.80	15.80	808.50	554.65	0.8164	1.4520	257.73	46.47	12.17	262.98	0.219
16	750.00	15.40	864.50	570.74	0.8186	1.4534	274.15	47.63	12.26	271.41	213.527
17	761.70	14.30	920.50	586.37	0.8205	1.4547	290.61	48.66	12.34	278.93	207.813
18	772.80	13.30	976.50	601.04	0.8225	1.4559	306.99	49.60	12.41	285.65	202.197
19	783.40	12.40	1032.50	615.04	0.8241	1.4570	323.41	50.45	12.48	291.71	196.604
20	792.80	11.60	1088.50	628.15	0.8254	1.4579	339.90	51.15	12.55	297.15	191.591
21	803.50	10.90	1144.50	640.93	0.8266	1.4588	356.35	51.94	12.62	302.21	186.787
22	813.40	10.20	1200.50	653.15	0.8279	1.4596	372.74	52.60	12.68	306.76	181.131
23	824.08	9.64	1256.50	664.26	0.8290	1.4603	389.15	53.45	12.73	310.93	176.717
24	834.22	9.09	1312.50	675.37	0.8300	1.4610	405.60	54.13	12.79	313.65	171.995
25	843.56	8.58	1368.50	685.37	0.8310	1.4616	422.01	54.82	12.84	318.37	167.463
26	853.64	8.12	1424.50	695.37	0.8319	1.4622	438.39	55.53	12.88	321.65	162.902
27	864.43	7.69	1480.50	705.37	0.8327	1.4627	454.81	56.29	12.93	324.65	158.425
28	874.55	7.30	1536.50	714.26	0.8334	1.4632	471.29	57.09	12.98	327.54	154.165
29	884.08	6.93	1592.50	722.04	0.8340	1.4637	487.75	57.95	13.01	330.15	150.159
30	895.75	6.60	1648.50	730.93	0.8348	1.4641	504.08	58.89	13.05	332.65	146.012

Nc	I	PA (K)	H <sup>c</sup> <sub>298</sub> (KJ/mol)	S <sup>c</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	σ (dyne/cm)	PCS (KJ/mol)	η <sub>100°F</sub> (cP)	η <sub>210°F</sub> (cP)	Cp <sup>c</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	ω	H <sup>c</sup> <sub>298</sub> -H <sup>c</sup> <sub>0</sub> (J/mol)
6	0.256	304.15	-123.14	298.24	24.38	3919.92	0.728	0.297	106.28	0.214	17728.03
7	0.255	314.15	-154.77	343.35	24.93	4565.40	0.579	0.304	135.02	0.233	21895.40
8	0.260	316.95	-171.76	382.59	25.12	5222.72	0.666	0.370	158.83	0.243	25510.46
9	0.262	322.95	-193.31	419.54	26.08	5875.90	0.779	0.424	184.23	0.274	28866.11
10	0.264	327.55	-213.18	458.49	26.59	6530.46	0.982	0.508	207.11	0.317	33020.92
11	0.265	332.65	-233.81	497.45	27.04	7184.27	1.230	0.573	229.96	0.361	37175.73
12	0.267	339.15	-254.39	536.40	27.44	7838.12	1.541	0.671	252.85	0.404	41330.54
13	0.268	346.65	-275.02	575.36	27.80	8491.92	1.898	0.774	275.69	0.448	45485.36
14	0.269	349.15	-295.61	614.31	28.12	9145.73	2.321	0.883	298.58	0.492	49639.75
15	0.270	354.15	-316.23	653.22	28.41	9799.58	2.795	1.000	321.46	0.535	53794.98
16	0.270	357.15	-336.86	692.18	28.67	10453.39	3.334	1.132	344.31	0.578	57945.61
17	0.271	361.15	-357.45	731.13	28.91	11107.20	3.931	1.264	367.20	0.621	62100.00
18	0.272	365.15	-378.08	770.08	29.12	11761.00	4.588	1.397	390.04	0.663	66254.39
19	0.272	369.15	-398.66	809.04	29.31	12414.85	5.335	1.553	412.93	0.705	70408.79
20	0.273	371.15	-419.29	847.99	29.48	13068.66	6.155	1.709	435.82	0.746	74563.18
21	0.273	373.15	-439.92	886.95	29.63	13722.47	7.051	1.880	458.66	0.787	78717.57
22	0.274	375.15	-460.50	925.90	29.77	14376.32	8.040	2.053	481.55	0.828	82871.97
23	0.274	377.15	-481.11	964.85	29.90	15045.24	8.853	2.253	504.42	0.868	87026.36
24	0.274	378.65	-501.72	1003.80	30.01	15699.61	10.131	2.496	527.29	0.908	91180.75
25	0.275	380.15	-522.33	1042.75	30.11	16353.98	11.611	2.769	550.16	0.947	95335.15
26	0.275	381.15	-542.95	1081.70	30.20	17008.35	13.330	3.077	573.03	0.986	99489.54
27	0.275	382.15	-563.56	1120.65	30.28	17662.72	15.326	3.425	595.90	1.024	103643.93
28	0.276	382.65	-584.17	1159.60	30.35	18317.09	17.646	3.817	618.77	1.062	107798.33
29	0.276	383.15	-604.78	1198.55	30.42	18971.46	20.346	4.260	641.64	1.100	111952.72
30	0.276	383.65	-625.39	1237.50	30.48	19625.83	23.492	4.762	664.51	1.137	116107.11

Annexe 3

Tableau A3.6: Propriétés physiques des n-alkylbenzènes.

Nc	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /Kmole)	T <sub>b</sub> (K)	d <sub>20</sub>	n <sub>D</sub>	V <sub>M</sub> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /Kmole)	Hv (KJ/mol)	kuop	Tcg (K)	Zc
6	562.09	48.98	259.00	353.25	0.8790	1.5011	88.87	30.76	9.74	278.68	0.271
7	591.72	41.09	316.00	384.78	0.8670	1.4969	105.16	33.18	10.16	178.16	0.264
8	617.09	36.09	374.00	409.34	0.8670	1.4959	121.22	35.56	10.37	178.18	0.263
9	638.30	32.00	440.00	432.37	0.8620	1.4920	139.44	38.24	10.62	173.65	0.261
10	660.40	28.87	497.00	456.42	0.8601	1.4898	156.05	39.25	10.84	185.18	0.258
11	679.90	26.04	550.00	478.61	0.8585	1.4878	172.68	41.21	11.03	198.15	253.371
12	697.50	23.81	620.00	499.25	0.8575	1.4864	189.24	43.10	11.20	212.15	0.245
13	713.50	21.99	660.00	519.25	0.8567	1.4854	205.79	45.19	11.36	225.15	244.633
14	728.00	20.37	720.00	537.55	0.8562	1.4845	222.30	47.04	11.50	237.15	0.240
15	741.00	18.95	790.00	555.15	0.8558	1.4838	238.79	48.39	11.63	249.15	0.235
16	753.00	17.03	823.50	571.04	0.8555	1.4832	255.27	49.67	11.74	258.77	0.231
17	764.00	15.76	879.50	586.35	0.8553	1.4828	271.73	50.78	11.85	268.15	218.162
18	774.00	14.62	935.50	600.75	0.8551	1.4824	288.20	51.75	11.95	276.15	212.557
19	783.00	13.61	991.50	614.45	0.8550	1.4821	304.64	52.56	12.04	283.15	207.259
20	792.00	12.69	1047.50	627.15	0.8548	1.4818	321.12	53.36	12.12	289.15	201.808
21	800.00	11.87	1103.50	639.15	0.8547	1.4815	337.57	54.02	12.20	295.15	196.854
22	808.00	11.12	1159.50	651.15	0.8547	1.4813	353.98	54.53	12.28	300.15	191.854
23	822.99	10.44	1215.50	662.15	0.8546	1.4811	370.43	56.01	12.35	305.15	185.398
24	832.69	9.82	1271.50	673.15	0.8546	1.4809	386.85	56.72	12.42	309.15	180.328
25	841.85	9.25	1327.50	683.15	0.8545	1.4807	403.31	57.44	12.48	313.15	175.460
26	851.67	8.73	1383.50	693.15	0.8545	1.4805	419.72	58.18	12.54	317.15	170.655
27	860.91	8.26	1439.50	702.15	0.8545	1.4804	436.14	58.93	12.59	321.15	166.081
28	870.95	7.82	1495.50	711.15	0.8544	1.4802	452.61	59.75	12.65	324.15	161.554
29	880.46	7.42	1551.50	719.15	0.8544	1.4801	469.03	60.61	12.70	327.15	157.203
30	890.74	7.04	1607.50	727.15	0.8544	1.4800	485.44	61.55	12.74	330.15	152.858

Nc	l	H <sup>o</sup> <sub>298</sub> (KJ/mol)	S <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	σ (dyne/cm)	PCS (KJ/mol)	η <sub>100 F</sub> (cP)	η <sub>210 F</sub> (cP)	Cp <sup>o</sup> <sub>298</sub> (J/mol.K)	ω	PA (K)	H <sup>o</sup> <sub>298</sub> -H <sup>o</sup> <sub>0</sub> (J/mol)
6	0.295	82.93	269.21	28.18	3267.70	0.509	0.226	81.67	0.210	243.15	14230.13
7	0.293	50.00	319.75	28.44	3910.04	0.478	0.278	103.77	0.257	244.15	18016.74
8	0.292	29.79	360.46	28.48	4564.98	0.550	0.318	128.41	0.301	-	22322.18
9	0.290	7.82	400.67	29.08	5218.37	0.676	0.369	152.34	0.344	-	27058.58
10	0.289	-13.81	439.50	29.32	5872.22	0.804	0.419	175.10	0.392	-	31175.73
11	0.288	-34.44	478.95	29.52	6526.03	1.006	0.501	197.99	0.431	-	35330.54
12	0.287	-55.05	517.90	29.67	7179.87	1.237	0.585	220.88	0.474	258.15	39484.94
13	0.287	-75.66	556.85	29.81	7833.68	1.503	0.674	243.68	0.518	-	43639.33
14	0.286	-96.27	595.80	29.91	8487.49	1.808	0.773	266.61	0.561	264.15	47793.72
15	0.286	-116.88	634.75	30.00	9141.34	2.161	0.879	289.46	0.604	-	51948.12
16	0.286	-137.49	673.70	30.07	9795.15	2.566	0.992	312.34	0.646	282.15	56102.51
17	0.285	-158.10	712.65	30.13	10448.95	3.021	1.114	335.23	0.688	-	60256.90
18	0.285	-178.71	751.60	30.18	11102.76	3.534	1.244	358.08	0.730	292.65	64411.30
19	0.285	-199.32	790.55	30.22	11756.61	4.108	1.383	380.96	0.771	-	68565.69
20	0.285	-219.93	829.50	30.25	12410.42	4.739	1.530	403.81	0.812	309.65	72720.08
21	0.285	-240.54	868.45	30.28	13064.23	5.455	1.679	426.69	0.852	315.15	76874.48
22	0.285	-261.15	907.40	30.30	13718.08	6.256	1.848	449.58	0.892	321.15	81028.87
23	0.285	-281.77	946.35	30.32	14386.58	7.043	2.067	472.45	0.932	327.65	85183.26
24	0.285	-302.38	985.30	30.33	15040.95	8.061	2.301	495.32	0.971	334.65	89337.66
25	0.284	-322.99	1024.25	30.35	15695.32	9.238	2.563	518.19	1.009	342.15	93492.05
26	0.284	-343.60	1063.20	30.36	16349.69	10.598	2.859	541.06	1.047	350.15	97646.44
27	0.284	-364.21	1102.15	30.36	17004.06	12.171	3.192	563.93	1.085	359.15	101800.84
28	0.284	-384.82	1141.10	30.37	17658.43	13.992	3.567	586.80	1.122	368.15	105955.23
29	0.284	-405.43	1180.05	30.38	18312.80	16.100	3.991	609.67	1.159	378.15	110109.62
30	0.284	-426.04	1219.00	30.38	18967.17	18.542	4.468	632.54	1.196	389.15	114264.02

Tableau A4.1: Principales caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures.

N	T <sub>éb</sub> (K)	SpGr	n-Paraffines		n-alkyleyclohexanes		n-Alkylbenzènes	
			Ni	Xi	Ni	Xi	Ni	Xi
M1	361.50	0.7266	6	0.3	7	0.3	6	0.1
			7	0.3				
M2	394.36	0.8036	8	0.2	7	0.2	7	0.2
					8	0.2	8	0.2
M3	358.88	0.7590	6	0.2	6	0.2	6	0.2
			7	0.2	7	0.2		
M4	366.15	0.7820	7	0.3	6	0.2	6	0.2
					7	0.2	7	0.1
M5	381.60	0.7690	7	0.2	6	0.1	6	0.1
			8	0.2	7	0.1	7	0.1
M6	390.30	0.7766	7	0.2	7	0.1	7	0.2
			8	0.2	8	0.2	8	0.1
M7	444.37	0.7873	9	0.1	9	0.2	9	0.1
			10	0.2	10	0.2	10	0.1
M8	548.23	0.8129	14	0.2	14	0.1	14	0.1
			15	0.1	15	0.1	15	0.1
M9	460.85	0.7969	10	0.2	10	0.2	10	0.2
			11	0.2	11	0.1	11	0.1
M10	466.41	0.7927	10	0.2	10	0.1	10	0.2
			11	0.1	11	0.1	11	0.1
M11	476.69	0.8065	11	0.2	10	0.1	10	0.1
			12	0.1	11	0.2	11	0.1
M12	486.27	0.7972	11	0.2	11	0.2	11	0.1
			12	0.1	12	0.2	12	0.1
M13	508.33	0.8058	12	0.2	12	0.2	12	0.1
			13	0.1	13	0.1	13	0.1
M14	515.00	0.8131	13	0.2	12	0.2	12	0.1
			14	0.1	13	0.1	13	0.1
M15	526.42	0.8152	13	0.1	13	0.2	13	0.2
			14	0.1	14	0.2	14	0.1
M16	539.49	0.8128	14	0.1	13	0.1	13	0.1
			15	0.2	14	0.1	14	0.1
M17	497.47	0.8102	12	0.2	11	0.1	11	0.1
			13	0.1	12	0.2	12	0.1
M18	598.93	0.8212	17	0.1	17	0.1	17	0.1
			18	0.1	18	0.1	18	0.1
M19	645.63	0.8301	19	0.1	19	0.1	19	0.1
			20	0.1				
M20	604.93	0.8242	21	0.1	20	0.05	20	0.1
			22	0.1	21	0.1	21	0.1
M21	620.27	0.8263	23	0.1	22	0.1	22	0.05
			24	0.05	23	0.05	23	0.05
M22	633.17	0.8226	18	0.1	17	0.1	17	0.1
			19	0.1	18	0.1	18	0.1
M23	640.14	0.8310	20	0.05	19	0.05	19	0.05
			21	0.05	20	0.1	20	0.05

Annexe 4

Tableau A4.1: Principales caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures (Suite).

N°	Teb:K°	SpGr	n-Paraffines		n-alkylcyclohexanes		n-Alkyibenzènes	
			Ni	Xi	Ni	Xi	Ni	Xi
M24	701.70	0.8367	25	0.05	24	0.05	24	0.05
			26	0.05	25	0.05	25	0.05
			27	0.05	26	0.05	26	0.05
			28	0.05	27	0.05	27	0.05
			29	0.05	28	0.05	28	0.05
			30	0.05	29	0.05	29	0.05
M25	658.17	0.8342	22	0.1	21	0.05	21	0.1
			23	0.1	22	0.05	22	0.1
			24	0.05	23	0.1	23	0.1
			25	0.05	24	0.1	24	0.05
					25	0.05	25	0.05
M26	674.04	0.8306	23	0.05	22	0.05	22	0.1
			24	0.05	23	0.05	23	0.05
			25	0.1	24	0.1	24	0.05
			26	0.1	25	0.1	25	0.05
			27	0.1			26	0.05
M27	679.80	0.8295	23	0.05	22	0.05	23	0.05
			24	0.05	23	0.05	24	0.05
			25	0.1	24	0.05	25	0.05
			26	0.1	25	0.1	26	0.05
			27	0.1	26	0.1	27	0.05
M28	685.28	0.8327	24	0.05	23	0.1	24	0.1
			25	0.05	24	0.1	25	0.05
			26	0.1	25	0.05	26	0.05
			27	0.1	26	0.05	27	0.05
			28	0.05	27	0.05	28	0.05
M29	379.08	0.7745	6	0.1	6	0.1	6	0.1
			7	0.1	7	0.1	7	0.1
			8	0.2	8	0.1	8	0.1
M30	479.13	0.7981	9	0.05	9	0.05	9	0.05
			10	0.05	10	0.05	10	0.05
			11	0.1	11	0.05	11	0.05
			12	0.1	12	0.1	12	0.05
			13	0.1	13	0.1	13	0.05
M31	523.38	0.8090	12	0.1	11	0.05	11	0.05
			13	0.1	12	0.05	12	0.05
			14	0.1	13	0.05	13	0.05
			15	0.05	14	0.05	14	0.05
			16	0.05	15	0.05	15	0.05
					16	0.05	16	0.05
M32	628.52	0.8260	17	0.05	17	0.025	17	0.05
			18	0.05	18	0.025	18	0.025
			19	0.05	19	0.025	19	0.05
			20	0.05	20	0.025	20	0.05
			21	0.05	21	0.05	21	0.05
			22	0.05	22	0.05	22	0.05
			23	0.05	23	0.05	23	0.025
			24	0.05			24	0.05
M33	678.43	0.8283	21	0.05	20	0.025	20	0.025
			22	0.05	21	0.025	21	0.025
			23	0.05	22	0.025	22	0.025
			24	0.05	23	0.025	23	0.025
			25	0.05	24	0.025	24	0.025
			26	0.05	25	0.025	25	0.025
			27	0.05	26	0.025	26	0.025
			28	0.05	27	0.025	27	0.025
			29	0.025	28	0.025	28	0.025
			30	0.025	29	0.025	29	0.025
					30	0.025	30	0.025

Tableau A4.2: Principales caractéristiques des fractions pétrolières.

FP	Références	Tb(K)	SpGr 60:60°F	$n_{20}$	$N_D$	$N_S$	$N_A$
FP1	1	352.15	0.6935	1.3870	70.98	23.90	5.12
FP2	1	373.15	0.7160	1.3991	65.17	25.93	8.90
FP3	1	385.15	0.7440	1.4138	56.24	28.77	14.99
FP4	1	421.15	0.7725	1.4301	50.45	29.53	20.02
FP5	2	335.15	0.6832	1.3812	72.45	23.53	4.02
FP6	2	339.15	0.7032	1.3909	65.08	26.68	8.24
FP7	2	391.15	0.7304	1.4116	62.11	26.76	11.13
FP8	2	419.15	0.7539	1.4239	56.88	27.96	15.16
FP9	3	350.65	0.6887	1.3902	72.70	23.18	4.12
FP10	3	365.65	0.7077	1.3995	67.34	25.21	7.45
FP11	3	385.65	0.7309	1.4118	61.18	27.15	11.67
FP12	3	400.73	0.7404	1.4165	59.59	27.44	12.97
FP13	3	405.65	0.7625	1.4288	52.15	29.47	18.38
FP14	4	340.65	0.6816	1.3880	74.02	22.72	3.26
FP15	4	365.65	0.7055	1.3984	68.21	24.86	6.93
FP16	4	385.65	0.7277	1.4100	62.40	26.74	10.86
FP17	4	395.65	0.7373	1.4155	60.09	27.35	12.56
FP18	4	400.65	0.7404	1.4170	59.58	27.44	12.98
FP19	4	415.65	0.7519	1.4250	57.19	27.93	14.88
FP20	1	426.15	0.7667	1.4271	53.07	28.82	18.11
FP21	1	469.15	0.7896	1.4401	49.62	28.85	21.53
FP22	1	473.15	0.7970	1.4442	42.09	34.80	23.11
FP23	2	459.15	0.7760	1.4354	53.39	28.33	18.28
FP24	2	483.15	0.7874	1.4412	47.31	29.62	23.07
FP25	2	498.15	0.7978	1.4461	46.20	30.19	23.61
FP26	2	518.15	0.8072	1.4508	46.27	29.29	24.44
FP27	3	450.65	0.7839	1.4404	49.70	29.11	21.19
FP28	3	490.65	0.8018	1.4493	43.46	33.07	23.47
FP29	3	498.15	0.8121	1.4545	41.15	34.90	23.95
FP30	4	425.65	0.7631	1.4300	54.30	28.53	17.17
FP31	4	440.65	0.7769	1.4376	51.08	29.01	19.91
FP32	4	470.65	0.7948	1.4465	47.97	29.07	22.96
FP33	4	480.65	0.8030	1.4503	41.32	35.27	23.41
FP34	4	485.65	0.8177	1.4565	37.19	38.43	24.38
FP35	2	538.15	0.8157	1.4568	60.29	25.89	13.82
FP36	2	558.15	0.8230	1.4598	61.78	23.97	14.25
FP37	3	538.15	0.8323	1.4685	55.27	32.65	12.08
FP38	3	548.15	0.8419	1.4730	54.38	34.07	11.55
FP39	4	539.65	0.8369	1.4703	54.18	34.04	11.78
FP40	1	552.59	0.8475	1.4715	53.61	35.19	11.20
FP41	2	628.15	0.8478	1.4729	66.71	17.56	15.73
FP42	2	648.15	0.8520	1.4748	68.47	13.67	17.86
FP43	3	618.15	0.8612	1.4830	61.83	26.47	11.70
FP44	3	648.15	0.8701	1.4878	62.67	17.74	19.59
FP45	4	587.15	0.8528	1.4780	58.62	29.87	11.51
FP46	4	598.15	0.8618	1.4836	58.21	31.18	10.61
FP47	4	638.15	0.8761	1.4913	61.63	28.72	9.65
FP48	4	648.15	0.8801	1.4940	62.39	28.37	9.24
FP49	5	648.15	0.8453	1.4683	70.55	11.66	17.79
FP50	5	668.15	0.8527	1.4719	71.67	10.11	18.22

1 Fractions pétrolières recueillies par Riazi et Daubert (1986).

2 Fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut de Hassi R'mel HRS 162 (Goual et Skander, 1993)

3 Fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut de Guellala (Centre de Recherche et Développement, 1995)

4 Fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut de Hassi-Messaoud (Centre de Recherche et Développement, 1988)

5 Fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut de Gassi Touil (Centre de Recherche et Développement, 1987)

Tableau A5.1: Calcul des températures d'ébullition des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev(%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev(%)
M1	361.5	363.1	-0.45	367.1	-1.6
M2	394.4	394.7	-0.09	400.9	-1.7
M3	358.9	359.5	-0.17	364.1	-1.5
M4	366.2	366.4	-0.08	371.2	-1.4
M5	381.6	381.6	-0.01	387.2	-1.5
M6	390.3	390.3	0.01	395.0	-1.2
M7	444.4	444.5	-0.03	450.8	-1.4
M8	548.2	547.9	0.05	550.6	-0.4
M9	460.8	460.8	0.00	465.6	-1.0
M10	466.4	466.4	0.00	469.7	-0.7
M11	476.7	476.6	0.02	482.4	-1.2
M12	486.3	486.1	0.04	491.5	-1.1
M13	508.3	508.1	0.04	512.0	-0.7
M14	515.0	514.7	0.05	519.5	-0.9
M15	526.4	526.1	0.07	530.4	-0.8
M16	539.5	539.2	0.06	542.2	-0.5
M17	497.5	497.3	0.04	502.5	-1.0
M18	598.9	599.0	-0.01	600.4	-0.2
M19	645.6	645.9	-0.04	646.4	-0.1
M20	604.9	605.0	-0.02	606.6	-0.3
M21	620.3	620.5	-0.03	621.7	-0.2
M22	633.2	633.4	-0.04	634.1	-0.1
M23	640.1	640.4	-0.05	641.2	-0.2
M24	701.7	701.6	0.01	702.0	0.0
M25	658.2	658.4	-0.04	658.8	-0.1
M26	674.0	674.2	-0.03	674.6	-0.1
M27	679.8	680.0	-0.02	680.4	-0.1
M28	685.3	685.4	-0.01	685.8	-0.1
M29	379.1	379.1	0.00	383.1	-1.1
M30	479.1	479.1	0.02	483.9	-1.0
M31	523.4	523.2	0.04	526.5	-0.6
M32	628.5	628.7	-0.03	629.3	-0.1
M33	678.4	678.5	-0.01	678.9	-0.1
AAD (%)			0.05		0.69

Tableau A5.2: Calcul des températures d'ébullition moyennes des fractions pétrolières.

N°	Expérience	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et EL-Sahaff	Dev (%)
FP1	352.15	373.6	-6.1	373.1	-5.9
FP2	373.15	392.4	-5.2	392.2	-5.1
FP3	385.15	401.2	-4.2	401.2	-4.2
FP4	421.15	433.7	-3.0	434.1	-3.1
FP5	335.15	357.7	-6.7	356.7	-6.4
FP6	339.15	359.96	-6.1	358.8	-5.8
FP7	391.15	408.9	-4.5	409.0	-4.6
FP8	419.15	434.3	-3.6	434.6	-3.7
FP9	350.65	372.6	-6.3	372.1	-6.1
FP10	365.65	385.7	-5.5	385.4	-5.4
FP11	385.65	403.2	-4.6	403.3	-4.6
FP12	400.73	417.3	-4.1	417.5	-4.2
FP13	405.65	419.4	-3.4	419.7	-3.5
FP14	340.65	363.3	-6.6	362.5	-6.4
FP15	365.65	385.9	-5.5	385.7	-5.5
FP16	385.65	403.6	-4.7	403.7	-4.7
FP17	395.65	412.6	-4.3	412.7	-4.3
FP18	400.65	417.2	-4.1	417.5	-4.2
FP19	415.65	430.98	-3.7	431.3	-3.8
FP20	426.15	439.6	-3.2	440.1	-3.3
FP21	469.15	480.6	-2.4	480.5	-2.4
FP22	473.15	483.6	-2.2	484.0	-2.3
FP23	459.15	472	-2.8	472.4	-2.9
FP24	483.15	495.7	-2.6	496.0	-2.7
FP25	498.15	509.1	-2.2	509.2	-2.2
FP26	518.15	527.8	-1.9	527.6	-1.8
FP27	450.65	462.1	-2.5	462.6	-2.7
FP28	490.65	500.6	-2.0	500.8	-2.1
FP29	498.15	506.3	-1.6	506.4	-1.7
FP30	425.65	439.6	-3.3	440.1	-3.4
FP31	440.65	452.9	-2.8	453.4	-2.9
FP32	470.65	480.9	-2.2	481.2	-2.2
FP33	480.65	490.1	-2.0	490.4	-2.0
FP34	485.65	492.4	-1.4	492.7	-1.5
FP35	538.15	543.8	-1.0	543.3	-1.0
FP36	558.15	562.4	-0.8	561.8	-0.7
FP37	538.15	540.1	-0.4	539.6	-0.3
FP38	548.15	548	0.03	547.4	0.1
FP39	539.65	540.6	-0.2	540.13	-0.1
FP40	552.59	551.2	0.3	550.6	0.4
FP41	628.15	626	0.3	625.2	0.5
FP42	648.15	644.3	0.6	643.6	0.7
FP43	618.15	613	0.8	611.98	1.0
FP44	648.15	640.4	1.2	639.5	1.3
FP45	587.15	584.5	0.5	583.6	0.6
FP46	598.15	593.3	0.8	592.2	1.0
FP47	638.15	628.8	1.5	627.6	1.7
FP48	648.15	637.4	1.7	636.3	1.8
FP49	648.15	645.8	0.4	645.2	0.5
FP50	668.15	663	0.8	662.6	0.8
AAD (%)			2.7		2.8



Tableau A5.3: Calcul des températures de congélation des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi- et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-sahhaf	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)
M1	179.9	-	-	163.7	9.0	-		174.5	3.0	172.5	4.1
M2	176.2	172.4	2.2	196.1	-11.3	157.6	10.6	175.4	0.5	243.9	-38.4
M3	213.1	-	-	172.8	18.9	-	-	175.3	17.7	191.0	10.3
M4	213.6	-	-	181.7	14.9	-	-	173.4	18.8	217.1	-1.6
M5	200.5	-	-	182.5	9.0	-	-	172.9	13.7	201.6	-0.6
M6	180.2	177.9	1.3	187.3	-3.9	169.5	6.0	174.3	3.3	210.5	-16.8
M7	206.6	208.8	-1.0	206.9	-0.1	208.1	-0.7	200.9	2.8	223.8	-8.3
M8	266.5	265.3	0.5	243	8.8	265.3	0.5	261.6	1.9	254.7	4.4
M9	216.3	217.3	-0.5	214.5	0.8	217.2	-0.4	211.9	2.0	235.8	-9.0
M10	224.4	224.5	-0.1	215.3	4.1	223.9	0.2	215.7	3.9	230.5	-2.7
M11	221.4	222.1	-0.3	221.6	-0.1	222.6	-0.5	222.6	-0.5	247.4	-11.7
M12	232.8	233.0	-0.1	222.8	4.3	233.8	-0.4	228.9	1.7	236.1	-1.4
M13	245.1	243.6	0.6	231.8	5.4	244.7	0.2	242.4	1.1	246.6	-0.6
M14	244.5	243.6	0.4	235.4	3.7	244.8	-0.1	246.1	-0.7	254.9	-4.3
M15	250.9	249.8	0.4	239.5	4.6	250.9	0.0	252.0	-0.4	257.2	-2.5
M16	260.7	259.6	0.4	242.9	6.8	260.0	0.3	258.1	1.0	254.6	2.3
M17	234.9	233.9	0.4	229.1	2.5	235.0	0.0	236.0	-0.5	251.6	-7.1
M18	289.5	289.7	-0.1	266.2	8.0	288.2	0.5	275.5	4.8	263.2	9.1
M19	306.8	307.9	-0.4	285.1	7.1	305.9	0.3	284.1	7.4	271.1	11.6
M20	290.8	291.1	-0.1	268.7	7.6	289.6	0.4	276.6	4.9	266.1	8.5
M21	297.0	297.6	-0.2	274.8	7.5	295.9	0.4	279.3	6.0	267.9	9.8
M22	304.2	305.1	-0.3	280.1	7.9	303.1	0.4	281.6	7.4	264.6	13.0
M23	304.0	305.1	-0.4	282.8	7.0	303.2	0.3	282.9	6.9	271.8	10.6
M24	325.5	325.2	0.1	310	4.8	325.0	0.1	309.5	4.9	275.6	15.3
M25	310.4	311.7	-0.4	290.2	6.5	309.8	0.2	287.4	7.4	274.0	11.7
M26	317.4	318.2	-0.3	297.7	6.2	316.8	0.2	293.1	7.7	271.4	14.5
M27	319.9	320.4	-0.1	300.5	6.1	319.3	0.2	295.7	7.6	270.6	15.4
M28	320.8	321.2	-0.1	302.7	5.7	320.4	0.1	298.6	6.9	273.0	14.9
M29	201.6	-	-	182	9.7	-	-	172.7	14.3	207.9	-3.1
M30	227.6	228.4	-0.3	220.6	3.1	228.3	-0.3	224.2	1.5	237.2	-4.2
M31	252.6	251.6	0.4	236.7	6.3	252.0	0.2	250.5	0.8	250.2	0.9
M32	300.9	301.7	-0.3	278.1	7.6	299.8	0.4	280.7	6.7	267.7	11.0
M33	319.7	319.9	-0.1	300	6.2	318.9	0.3	295.0	7.7	269.6	15.7
AAD (%)			0.4		6.5		0.8		54		9.0

## ANNEXE 5

Tableau A5.4: Calcul des températures de congélation des fractions pétrolières.

FP	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)
FP1	150.5	175.7	-16.7	181.5	-20.6	178.1	-18.3	194.8	-29.4
FP2	164.1	187	-14.0	189.1	-15.2	172.7	-5.2	174.1	-6.1
FP3	176.3	189.1	-7.3	188.2	-6.7	173.3	1.7	178.8	-1.4
FP4	195.7	206.8	-5.7	204.8	-4.6	186.8	4.5	205.6	-5.1
FP5	142.1	163.6	-15.1	172.1	-21.1	190.3	-33.9	213.6	-50.3
FP6	149.6	162.8	-8.8	167.4	-11.9	186.7	-24.8	182.7	-22.1
FP7	174.2	196.8	-13.0	197.3	-13.3	174.5	-0.2	173.0	0.7
FP8	189.99	210.4	-10.7	209.2	-10.1	185.7	2.2	186.3	1.9
FP9	148.6	175.6	-18.2	182.2	-22.6	178.9	-20.4	202.8	-36.5
FP10	159.2	183.2	-15.1	186.5	-17.1	173.5	-9.0	178.8	-12.3
FP11	172.6	192.7	-11.6	193.1	-11.9	173.4	-0.5	173.2	-0.3
FP12	180.2	201.1	-11.6	200.7	-11.4	177.4	1.5	176.8	1.9
FP13	188.1	198.8	-5.7	197.0	-4.7	179.3	4.7	194.6	-3.4
FP14	143.3	168.7	-17.7	177.2	-23.7	185.5	-29.5	217.1	-51.5
FP15	158.5	183.7	-15.9	187.3	-18.2	173.5	-9.5	180.6	-13.9
FP16	171.6	193.5	-12.8	194.2	-13.2	173.4	-1.1	172.6	-0.6
FP17	177.7	198.3	-11.6	198.2	-11.5	175.8	1.1	175.3	1.4
FP18	180.2	201.1	-11.6	200.7	-11.4	177.4	1.6	176.8	1.9
FP19	188.3	208.5	-10.7	207.5	-10.2	183.9	2.3	184.6	1.9
FP20	195.7	211.7	-8.2	210	-7.3	189.6	3.1	199.0	-1.7
FP21	215.5	233.3	-8.3	231.3	-7.3	217.5	-0.9	226.6	-5.1
FP22	218.5	232.0	-6.2	229.5	-5.0	220.2	-0.8	235.9	-7.9
FP23	208.9	230.8	-10.5	228.8	-9.5	210.7	-0.9	209.8	-0.4
FP24	219.6	240.9	-9.7	238.6	-8.7	226.9	-3.3	223.8	-1.9
FP25	226.9	247.8	-9.2	245.2	-8.1	236.4	-4.2	236.8	-4.4
FP26	235.4	257.7	-9.5	254.7	-8.2	247.8	-5.3	248.2	-5.4
FP27	208.1	223.1	-7.2	221.2	-6.3	205.0	1.5	219.4	-5.4
FP28	225.2	242.2	-7.5	239.5	-6.3	231.7	-2.9	241.7	-7.3
FP29	229.7	244.4	-6.4	241.5	-5.1	236.4	-2.9	253.8	-10.5
FP30	194.6	212.1	-9.0	210.8	-8.3	189.3	2.7	195.2	-0.3
FP31	203.1	218.5	-7.6	216.7	-6.7	198.5	2.3	210.9	-3.8
FP32	217.1	232.1	-6.9	230.8	-6.3	218.5	-0.7	233.1	-7.4
FP33	222.2	235.5	-6.0	232.8	-4.8	225.2	-1.4	243.2	-9.4
FP34	226.8	235.0	-3.6	232.1	-2.3	228.5	-0.7	259.8	-14.5
FP35	243.6	271.8	-11.6	267.7	-9.9	257.5	-5.7	257.7	-5.8
FP36	251.4	280.8	-11.7	276.4	-9.9	265.2	-5.5	265.0	-5.4
FP37	245.8	268.9	-9.4	264.2	-7.5	257.5	-4.8	272.7	-11.0
FP38	250.2	272.5	-8.9	267.6	-7.0	261.6	-4.5	278.4	-11.3
FP39	246.9	268.8	-8.9	264.1	-7.0	258.1	-4.5	275.8	-11.7
FP40	252.1	273.9	-8.6	268.8	-6.6	263.2	-4.4	280.4	-11.2
FP41	277.5	307.1	-10.7	303	-9.2	280.7	-1.1	280.5	-1.1
FP42	284.7	313.4	-10.1	310	-8.9	284.7	0.0	281.3	1.2
FP43	273.6	301.8	-10.3	297.0	-8.5	278.9	-1.9	280.6	-2.5
FP44	282.9	311.2	-10.0	307.4	-8.7	284.7	-0.6	276.5	2.3
FP45	263.4	290.0	-10.1	284.8	-8.1	273.1	-3.7	281.3	-6.8
FP46	267.1	293.6	-9.9	288.2	-7.9	275.4	-3.1	280.4	-5.0
FP47	279.1	307.6	-10.2	302.8	-8.5	282.5	-1.2	271.6	2.7
FP48	281.7	310.6	-10.3	306.1	-8.7	284.7	-1.1	267.3	5.1
FP49	285.2	314.2	-10.2	310.9	-9.0	284.7	0.2	279.7	1.9
FP50	292.3	319.6	-9.3	317.0	-8.4	290.7	0.5	281.3	3.8
	AAD (%)		10.1		9.7		4.6		7.8

Tableau A5.5: Calcul des chaleurs de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	corrélation proposée	Dev(%)	Riazi et Daubert	Dev(%)	Nerst et Bingham	Dev(%)
M1	30.6	31.0	-1.4	30.8	-0.7	31.7	-3.7
M2	33.7	34.0	-0.9	34.1	-1.0	35.2	-4.4
M3	30.5	30.6	-0.4	30.6	-0.3	31.5	-3.2
M4	31.2	31.3	-0.3	31.3	-0.3	32.2	-3.3
M5	32.6	32.7	-0.4	32.8	-0.6	33.8	-3.9
M6	33.4	33.6	-0.8	33.6	-0.8	34.8	-4.1
M7	38.5	38.4	0.1	39.0	-1.4	40.7	-5.7
M8	47.3	46.9	0.8	49.6	-4.8	52.8	-11.6
M9	40.0	39.9	0.1	40.7	-1.8	42.6	-6.5
M10	40.5	40.5	0.02	41.2	-1.8	43.2	-6.6
M11	41.1	41.1	0.0	42.3	-2.8	44.4	-7.9
M12	42.0	41.9	0.2	43.2	-3.1	45.5	-8.4
M13	44.0	43.8	0.5	45.5	-3.3	48.0	-9.1
M14	44.4	44.2	0.5	46.2	-4.0	48.8	-9.9
M15	45.4	45.1	0.7	47.4	-4.3	50.2	-10.6
M16	46.6	46.3	0.7	48.7	-4.4	51.8	-11.0
M17	42.9	42.8	0.2	44.4	-3.5	46.8	-9.1
M18	50.9	50.9	0.1	54.9	-7.7	59.1	-16.0
M19	54.0	54.4	-0.8	59.8	-10.7	65.1	-20.6
M20	51.2	51.2	-0.04	55.5	-8.4	59.9	-16.9
M21	52.2	52.4	-0.4	57.1	-9.4	61.8	-18.4
M22	53.1	53.5	-0.7	58.5	-10.0	63.5	-19.5
M23	53.5	53.9	-0.7	59.2	-10.7	64.4	-20.4
M24	58.5	58.4	0.1	65.7	-12.5	72.6	-24.1
M25	54.9	55.3	-0.8	61.1	-11.4	66.7	-21.7
M26	56.2	56.6	-0.7	62.8	-11.7	68.9	-22.5
M27	56.6	56.9	-0.6	63.4	-12.1	69.6	-23.1
M28	57.0	57.3	-0.4	64.0	-12.3	70.4	-23.4
M29	32.4	32.6	-0.4	32.5	-0.3	33.6	-3.5
M30	41.4	41.3	0.2	42.5	-2.6	44.6	-7.8
M31	45.2	45.0	0.6	47.0	-4.0	49.8	-10.2
M32	53.0	53.2	-0.5	58.0	-9.4	62.9	-18.7
M33	56.8	57.0	-0.3	63.3	-11.3	69.4	-22.2
AAD (%)			0.5		5.6		12.4

Tableau A5.6: Calcul des chaleurs de vaporisation des fractions pétrolières.

N°	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	Nerst et Bingham	Dev (%)
FP1	29.9	32.1	-7.4	30.8	-2.9
FP2	31.9	33.8	-5.8	32.9	-3.2
FP3	33.1	34.6	-4.5	34.2	-3.3
FP4	36.7	37.6	-2.5	38.1	-3.9
FP5	28.2	30.5	-8.0	29.0	-2.7
FP6	28.6	30.7	-7.2	29.4	-2.7
FP7	33.7	35.4	-5.0	34.9	-3.4
FP8	36.5	37.6	-3.1	37.9	-3.9
FP9	29.7	32.0	-7.5	30.6	-2.9
FP10	31.2	33.2	-6.4	32.2	-3.1
FP11	33.2	34.8	-4.9	34.3	-3.3
FP12	34.7	36.1	-4.2	35.9	-3.6
FP13	35.2	36.3	-3.3	36.4	-3.6
FP14	28.8	31.1	-8.1	29.6	-2.8
FP15	31.2	33.2	-6.4	32.2	-3.1
FP16	33.2	34.9	-5.2	34.3	-3.3
FP17	34.2	35.7	-4.5	35.3	-3.5
FP18	34.6	36.1	-4.2	35.9	-3.6
FP19	36.1	37.3	-3.2	37.5	-3.8
FP20	37.2	38.1	-2.5	38.7	-4.0
FP21	41.5	41.5	0.0	43.5	-4.8
FP22	41.9	41.7	0.5	44.0	-4.9
FP23	40.5	40.8	-0.8	42.4	-4.6
FP24	42.9	42.8	0.3	45.1	-5.1
FP25	44.5	43.9	1.2	46.9	-5.4
FP26	46.5	45.4	2.4	49.2	-5.8
FP27	39.6	40.8	-2.9	41.4	-4.4
FP28	43.7	43.1	1.4	46.0	-5.2
FP29	44.5	43.6	1.9	46.9	-5.4
FP30	37.1	38.1	-2.6	38.6	-4.0
FP31	38.6	39.2	-1.4	40.3	-4.2
FP32	41.7	41.6	0.2	43.7	-4.8
FP33	42.7	42.3	0.9	44.8	-5.0
FP34	43.2	42.4	1.8	45.4	-5.1
FP35	48.6	46.7	3.8	51.6	-6.3
FP36	50.6	48.2	4.8	54.0	-6.7
FP37	48.6	46.3	4.7	51.6	-6.2
FP38	49.6	46.9	5.5	52.8	-6.5
FP39	48.7	46.3	5.0	51.8	-6.3
FP40	50.1	47.1	5.9	53.4	-6.6
FP41	58.0	53.3	8.0	62.8	-8.4
FP42	60.1	54.9	8.6	65.4	-8.9
FP43	56.9	52.1	8.4	61.6	-8.2
FP44	60.1	54.4	9.4	65.4	-8.9
FP45	53.7	49.8	7.2	57.6	-7.4
FP46	54.8	50.5	7.9	59.0	-7.7
FP47	59.0	53.3	9.7	64.1	-8.7
FP48	60.1	53.9	10.3	65.4	-8.9
FP49	60.1	55.1	8.3	65.4	-8.9
FP50	62.2	56.5	9.1	68.1	-9.5
AAD (%)			4.7		5.2

## ANNEXE 5

Tableau A5.7: Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)	Wuithier	Dev (%)	Armstrong et coll.	Dev (%)
M1	4390.4	4395.0	-0.10	3958.9	9.8	4142.1	5.7	4768.4	-8.6	4789.6	-9.1
M2	4746.8	4750.8	-0.08	4889.2	-3.0	4937.41	-4.0	4994.3	-5.2	5055.6	-6.5
M3	4146.6	4149.6	-0.07	3735.7	9.9	4375.3	-5.5	4451.8	-7.4	4490.1	-8.5
M4	4186.7	4189.5	-0.07	3940.8	5.9	4425.6	-5.7	4459.2	-6.5	4509.2	-7.7
M5	4668.4	4671.0	-0.06	4584.8	1.8	4864.6	-4.2	4946.7	-6.0	4986.6	-6.8
M6	4797.2	4800.8	-0.08	4872.3	-1.6	5028.3	-4.8	5112.5	-6.6	5155.8	-7.5
M7	6301.7	6302.2	-0.01	6643.9	-5.4	6388.4	-1.4	6585.3	-4.5	6627.9	-5.2
M8	9643.4	9638.1	0.06	9977.3	-3.5	9652.1	-0.1	10112.8	-4.9	10170.9	-5.5
M9	6693.7	6693.6	0.002	7102.6	-6.1	6789.3	-1.4	7010.9	-4.7	7059.7	-5.5
M10	6914.7	6914.5	0.002	7308.4	-5.7	6998.2	-1.2	7248.5	-4.8	7292.6	-5.5
M11	7126.6	7126.3	0.004	7532.9	-5.7	7190.1	-0.9	7429.9	-4.3	7486	-5.0
M12	7544.1	7543.9	0.003	7948.5	-5.4	7640.4	-1.3	7953.5	-5.4	7994.5	-6.0
M13	8201.3	8197.6	0.04	8573.6	-4.5	8247.2	-0.6	8592.4	-4.8	8644.7	-5.4
M14	8372.6	8369.1	0.04	8740.3	-4.4	8410.7	-0.5	8743	-4.4	8803.1	-5.1
M15	8764.9	8761.9	0.03	9126.5	-4.1	8798.5	-0.4	9162.7	-4.5	9224.7	-5.2
M16	9312.7	9310.8	0.02	9636.3	-3.5	9314.3	0.0	9740	-4.6	9798.4	-5.2
M17	7780.4	7780.2	0.002	8172.9	-5.0	7831.6	-0.7	8121.5	-4.4	8179.6	-5.1
M18	11793.5	11801.7	-0.07	12120.7	-2.8	11706	0.7	12335.8	-4.6	12406.3	-5.2
M19	14113.6	14118.9	-0.04	14249.8	-1.0	13867.3	1.7	14665.5	-3.9	14757.2	-4.6
M20	12043.9	12051.7	-0.06	12371.8	-2.7	11941.9	0.8	12577.9	-4.4	12653.4	-5.1
M21	12799.7	12806.3	-0.05	13090.4	-2.3	12640.2	1.2	13338.2	-4.2	13418.9	-4.8
M22	13579.4	13586.3	-0.05	13767.6	-1.4	13334.5	1.8	14137.5	-4.1	14214.6	-4.7
M23	13770.8	13778.1	-0.05	13982.5	-1.5	13562.4	1.5	14327.2	-4.0	14419.1	-4.7
M24	17609.3	17619.3	-0.06	15873.2	9.9	16924.2	3.9	18031.8	-2.4	18156.2	-3.1
M25	14757.6	14762.8	-0.04	14739.9	0.1	14458.1	2.0	15300.6	-3.7	15402.7	-4.4
M26	15866.4	15871.4	-0.03	15393.2	3.0	15405.8	2.9	16380.6	-3.2	16481.9	-3.9
M27	16260.6	16265.6	-0.03	15589.2	4.1	15755.7	3.1	16782.7	-3.2	16884.4	-3.8
M28	16542.7	16548.4	-0.03	15684.5	5.2	16021.6	3.1	17047.4	-3.1	17156.9	-3.7
M29	4537.3	4540.2	-0.06	4466.1	1.6	4770.6	-5.1	4837	-6.6	4880.7	-7.6
M30	7315.0	7315.1	-0.001	7673.9	-4.9	7347.4	-0.4	7621.7	-4.2	7669.3	-4.8
M31	8757.0	8754.3	0.03	9073	-3.6	8751.5	0.1	9136.7	-4.3	9191.4	-5.0
M32	13288.0	13294.7	-0.05	13496.1	-1.6	13052.9	1.8	13795.6	-3.8	13877.1	-4.4
M33	16304.9	16311.0	-0.04	15567.6	4.5	15699.1	3.7	16728.6	-2.6	16827.7	-3.2
AAD (%)			0.04		4.1		2.2		4.7		5.4

## ANNEXE 5

Tableau A5.8: Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions pétrolières.

FP	Wuithier	Corrélation proposée	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Armstrong et coll.	Dev (%)
FP1	4793.6	4713.4	1.7	2151.3	55.1	3672.3	23.4	4804.5	-0.2
FP2	5173.5	5110.5	1.2	4016.2	22.4	4478.6	13.4	5186.6	-0.3
FP3	5256.6	5247.5	0.2	4959.8	5.6	4830.5	8.1	5280.9	-0.5
FP4	6024.2	6039.6	-0.3	5860.8	2.7	5972.7	0.9	6059.1	-0.6
FP5	4431	4362.8	1.5	930.2	79.0	2933.2	33.8	4443.9	-0.3
FP6	4379.9	4351.6	0.6	2731.2	37.6	3063.7	30.1	4397.9	-0.4
FP7	5552.9	5495.5	1.0	4904.3	11.7	5122.0	7.8	5568.1	-0.3
FP8	6156.1	6118.8	0.6	5884.9	4.4	6011.1	2.4	6178.3	-0.4
FP9	4793.5	4703.4	1.9	1651.4	65.5	3621.6	24.4	4803.3	-0.2
FP10	5039.1	4968.4	1.4	3433.9	31.9	4202.1	16.6	5050.9	-0.2
FP11	5389.9	5344.6	0.8	4784.8	11.2	4909.1	8.9	5406.9	-0.3
FP12	5736.8	5691.1	0.8	5316.4	7.3	5429.9	5.3	5755.0	-0.3
FP13	5665.8	5674.9	-0.2	5501.8	2.9	5492.6	3.1	5696.9	-0.5
FP14	4586	4500.5	1.9	761.8	83.4	3191.2	30.4	4596.9	-0.2
FP15	5058.4	4981.5	1.5	3293.6	34.9	4210.5	16.8	5069.3	-0.2
FP16	5419.8	5365.2	1.0	4706.2	13.2	4923.7	9.2	5435	-0.3
FP17	5617.7	5572.2	0.8	5146.5	8.4	5257.9	6.4	5635.5	-0.3
FP18	5734.4	5688.8	0.8	5314.4	7.3	5427.0	5.4	5752.7	-0.3
FP19	6069.4	6032	0.6	5786.5	4.7	5901.1	2.8	6091.1	-0.4
FP20	6237.1	6228.3	0.1	6039.6	3.2	6175.2	1.0	6266.6	-0.5
FP21	7381	7384.4	0.0	7117.6	3.6	7418.1	-0.5	7421.8	-0.6
FP22	7426.6	7443.9	-0.2	7168.1	3.5	7491.3	-0.9	7473.9	-0.6
FP23	7205.8	7175.2	0.4	6942.9	3.6	7194.4	0.2	7236.1	-0.4
FP24	7907.3	7860.9	0.6	7593.5	4.0	7886.0	0.3	7943.7	-0.5
FP25	8319.7	8299.2	0.2	7981.4	4.1	8297.1	0.3	8364.6	-0.5
FP26	8955.3	8949.3	0.1	8581.7	4.2	8902.8	0.6	9008.3	-0.6
FP27	6826.7	6836.7	-0.1	6608.2	3.2	6867.9	-0.6	6865.3	-0.6
FP28	7986.1	7999.3	-0.2	7686.6	3.7	8017.4	-0.4	8036.1	-0.6
FP29	8120.5	8172.6	-0.6	7838.6	3.5	8180.0	-0.7	8180.7	-0.7
FP30	6259.9	6240.7	0.3	6044.7	3.4	6179.3	1.3	6287.1	-0.4
FP31	6582.4	6584	0.0	6377.3	3.1	6590.6	-0.1	6617	-0.5
FP32	7367.8	7387.7	-0.3	7111.7	3.5	7428.2	-0.8	7413.3	-0.6
FP33	7621.1	7645.8	-0.3	7348.6	3.6	7685.5	-0.8	7664.5	-0.6
FP34	7599.3	7690.6	-1.2	7380.9	2.9	7731.7	-1.7	7666.4	-0.9
FP35	9635.9	9707.4	-0.7	9233.2	4.2	9557.4	0.8	9698.0	-0.6
FP36	10371.1	10454.6	-0.8	9937.4	4.2	10277.3	0.9	10442.4	-0.7
FP37	9369.4	9545.7	-1.9	9062.9	3.3	9399.0	-0.3	9452.8	-0.9
FP38	9625.9	9848.4	-2.3	9314.2	3.2	9686.7	-0.6	9722.6	-1.0
FP39	9357.9	9559.5	-2.2	9064.4	3.1	9411.4	-0.6	9447.4	-1.0
FP40	9719.1	9970.7	-2.6	9386.2	3.4	9804.5	-0.9	9823.9	-1.1
FP41	13271.7	13418.3	-1.1	12624.7	4.9	13184.2	0.7	13389	-0.9
FP42	14268.3	14408.6	-1.0	13487.5	5.5	14049.1	1.5	14398.4	-0.9
FP43	12464.2	12745.5	-2.3	11689.4	6.2	12534.3	-0.6	12605.1	-1.1
FP44	13839.3	14127.6	-2.1	12560.9	9.2	13790.4	0.4	14016.6	-1.3
FP45	11138.2	11391.6	-2.3	10643.3	4.4	11202.3	-0.6	11255.5	-1.1
FP46	11479.9	11786.9	-2.7	10792.4	6.0	11595.1	-1.0	11617.3	-1.2
FP47	13169.9	13554.2	-2.9	11624.1	11.7	13263.0	-0.7	13359.8	-1.4
FP48	13609.9	14020.4	-3.0	11679.3	14.2	13648.2	-0.3	13815.9	-1.5
FP49	14431.8	14510.8	-0.5	13687.5	5.2	14145.5	2.0	14550.0	-0.8
FP50	15414	15521.5	-0.7	14510.0	5.9	14851.0	3.7	15552.3	-0.9
AAD (%)			1.0		11.8		5.2		0.6

Tableau A5.9: Calcul des densités à 20°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
M1	0.7217	0.7248	0.43	0.7283	0.9
M2	0.7988	0.8004	0.20	0.8021	0.4
M3	0.7540	0.7549	0.11	0.7570	0.4
M4	0.7772	0.7782	0.12	0.7797	0.3
M5	0.7643	0.7644	0.02	0.7671	0.4
M6	0.7719	0.7727	0.10	0.7754	0.4
M7	0.7826	0.7817	-0.11	0.7848	0.3
M8	0.8084	0.8085	0.01	0.8101	0.2
M9	0.7922	0.7914	-0.09	0.7941	0.2
M10	0.7879	0.7874	-0.07	0.7904	0.3
M11	0.8020	0.8013	-0.08	0.8034	0.2
M12	0.7924	0.7919	-0.06	0.7944	0.2
M13	0.8013	0.8011	-0.03	0.8032	0.2
M14	0.8086	0.8083	-0.03	0.8100	0.2
M15	0.8106	0.8106	-0.01	0.8120	0.2
M16	0.8083	0.8083	0.00	0.8100	0.2
M17	0.8056	0.8053	-0.05	0.8071	0.2
M18	0.8166	0.8169	0.03	0.8182	0.2
M19	0.8255	0.8258	0.03	0.8268	0.2
M20	0.8197	0.8200	0.03	0.8210	0.2
M21	0.8217	0.8220	0.03	0.8230	0.2
M22	0.8180	0.8183	0.03	0.8197	0.2
M23	0.8265	0.8267	0.03	0.8276	0.1
M24	0.8321	0.8320	-0.01	0.8329	0.1
M25	0.8296	0.8298	0.02	0.8306	0.1
M26	0.8260	0.8261	0.01	0.8273	0.2
M27	0.8250	0.8250	0.00	0.8262	0.2
M28	0.8282	0.8282	0.00	0.8292	0.1
M29	0.7697	0.7699	0.02	0.7721	0.3
M30	0.7933	0.7929	-0.06	0.7953	0.3
M31	0.8044	0.8043	-0.01	0.8063	0.2
M32	0.8215	0.8217	0.03	0.8230	0.2
M33	0.8237	0.8237	0.00	0.8252	0.2
AAD (%)			0.1		0.2

Tableau A5.10: Calcul des densités à 20°C des fractions pétrolières

N°	Expérience	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0.6889	0.7151	-3.8	0.7160	-3.9
FP2	0.7114	0.7332	-3.1	0.7342	-3.2
FP3	0.7395	0.7490	-1.3	0.7494	-1.3
FP4	0.7682	0.7691	-0.1	0.7698	-0.2
FP5	0.6780	0.7030	-3.7	0.7030	-3.7
FP6	0.6980	0.7152	-2.5	0.7143	-2.3
FP7	0.7255	0.7450	-2.7	0.7462	-2.9
FP8	0.7490	0.7617	-1.7	0.7629	-1.9
FP9	0.6836	0.7121	-4.2	0.7132	-4.3
FP10	0.7027	0.7268	-3.4	0.7279	-3.6
FP11	0.7261	0.7436	-2.4	0.7446	-2.5
FP12	0.7357	0.7517	-2.2	0.7529	-2.3
FP13	0.7580	0.7618	-0.5	0.7623	-0.6
FP14	0.6764	0.7044	-4.1	0.7051	-4.2
FP15	0.7006	0.7258	-3.6	0.7270	-3.8
FP16	0.7228	0.7422	-2.7	0.7433	-2.8
FP17	0.7324	0.7491	-2.3	0.7502	-2.4
FP18	0.7355	0.7517	-2.2	0.7529	-2.4
FP19	0.7470	0.7601	-1.8	0.7613	-1.9
FP20	0.7623	0.7681	-0.8	0.7690	-0.9
FP21	0.7854	0.7845	0.1	0.7853	0.0
FP22	0.7928	0.7907	0.3	0.7907	0.3
FP23	0.7713	0.7783	-0.9	0.7793	-1.0
FP24	0.7826	0.7907	-1.0	0.7912	-1.1
FP25	0.7930	0.7947	-0.2	0.7951	-0.3
FP26	0.8027	0.7991	0.4	0.7995	0.4
FP27	0.7794	0.7792	0.02	0.7800	-0.1
FP28	0.7975	0.7942	0.4	0.7943	0.4
FP29	0.8078	0.7969	1.3	0.7968	1.4
FP30	0.7584	0.7667	-1.1	0.7677	-1.2
FP31	0.7722	0.7748	-0.3	0.7757	-0.5
FP32	0.7900	0.7864	0.5	0.7871	0.4
FP33	0.7985	0.7929	0.7	0.7928	0.7
FP34	0.8132	0.7962	2.1	0.7958	2.1
FP35	0.8112	0.7917	2.4	0.7928	2.3
FP36	0.8185	0.7955	2.8	0.7966	2.7
FP37	0.8281	0.7926	4.3	0.7930	4.2
FP38	0.8378	0.7946	5.2	0.7949	5.1
FP39	0.8324	0.7931	4.7	0.7934	4.7
FP40	0.8436	0.7955	5.7	0.7957	5.7
FP41	0.8433	0.8064	4.4	0.8080	4.2
FP42	0.8480	0.8095	4.5	0.8113	4.3
FP43	0.8571	0.8047	6.1	0.8057	6.0
FP44	0.8660	0.8112	6.3	0.8126	6.2
FP45	0.8488	0.8005	5.7	0.8011	5.6
FP46	0.8578	0.8021	6.5	0.8026	6.4
FP47	0.8721	0.8070	7.5	0.8078	7.4
FP48	0.8761	0.8081	7.8	0.8090	7.7
FP49	0.8408	0.8090	3.8	0.8110	3.5
FP50	0.8487	0.8115	4.4	0.8136	4.1
AAD (%)			2.8		2.8



Tableau A5.11: Calcul des volumes molaires à 20°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	M/d	Dev (%)	M(RD)/d	Dev (%)	M(API)/d	Dev (%)
M1	130.3	129.5	0.63	132.7	-1.8	129.1	0.9	132.1	-1.4	148.1	-13.6
M2	131.8	132.0	-0.15	132.3	-0.4	131.2	0.5	130.5	1.0	146.7	-11.3
M3	120.4	120.3	0.09	120.5	-0.1	118.5	1.5	119.1	1.1	137.8	-14.5
M4	119.4	119.5	-0.12	118.9	0.4	117.7	1.4	117.1	1.9	135.9	-13.8
M5	133.3	133.4	-0.06	134.0	-0.5	131.8	1.2	132.7	0.5	148.8	-11.6
M6	136.2	136.3	-0.07	138.0	-1.3	135.2	0.7	136.6	-0.3	152.1	-11.6
M7	174.4	174.4	0.01	177.2	-1.6	173.3	0.6	176.7	-1.3	187.0	-7.2
M8	257.9	257.9	0.02	260.9	-1.2	257.3	0.2	262.7	-1.9	273.8	-6.2
M9	184.0	183.9	0.03	187.2	-1.7	182.9	0.6	186.8	-1.5	196.6	-6.8
M10	190.8	190.8	0.01	193.9	-1.6	189.5	0.7	193.9	-1.6	202.9	-6.3
M11	193.6	193.5	0.04	196.7	-1.6	192.6	0.5	196.3	-1.4	206.0	-6.4
M12	205.6	205.6	0.01	209.7	-2.0	204.8	0.4	210.0	-2.1	218.5	-6.2
M13	221.8	221.7	0.03	225.8	-1.8	221.1	0.3	226.5	-2.1	235.3	-6.1
M14	224.8	224.7	0.04	228.3	-1.6	224.0	0.3	228.9	-1.8	238.5	-6.1
M15	234.7	234.6	0.04	238.1	-1.5	233.8	0.4	238.9	-1.8	249.0	-6.1
M16	249.7	249.6	0.02	252.2	-1.0	248.7	0.4	253.6	-1.6	264.2	-5.8
M17	210.0	209.9	0.05	213.5	-1.7	209.2	0.4	213.7	-1.7	223.0	-6.2
M18	312.0	312.0	0.01	309.0	1.0	311.4	0.2	312.5	-0.2	332.1	-6.4
M19	369.3	369.3	0.01	355.2	3.8	368.7	0.2	360.6	2.4	395.2	-7.0
M20	317.7	317.6	0.01	313.4	1.3	317.0	0.2	317.1	0.2	338.3	-6.5
M21	336.6	336.5	0.01	329.0	2.2	335.8	0.2	333.3	1.0	358.9	-6.6
M22	357.4	357.4	0.00	346.7	3.0	356.8	0.2	351.9	1.5	381.3	-6.7
M23	360.2	360.1	0.01	348.1	3.4	359.7	0.1	353.1	2.0	385.7	-7.1
M24	456.2	456.3	-0.01	417.8	8.4	455.9	0.1	426.1	6.6	490.8	-7.6
M25	384.7	384.7	0.00	366.7	4.7	384.2	0.1	372.5	3.2	412.7	-7.3
M26	413.8	413.8	0.01	388.9	6.0	413.1	0.2	395.9	4.3	443.7	-7.2
M27	423.8	423.8	0.00	396.9	6.3	423.4	0.1	404.4	4.6	455.2	-7.4
M28	430.2	430.2	-0.01	400.8	6.8	429.7	0.1	408.4	5.1	462.6	-7.5
M29	129.6	129.7	-0.13	130.3	-0.6	128.2	1.1	128.9	0.5	145.6	-12.4
M30	199.7	199.7	0.02	202.8	-1.5	198.9	0.4	202.9	-1.6	211.7	-6.0
M31	235.7	235.7	0.02	238.6	-1.2	235.0	0.3	239.6	-1.6	249.0	-5.6
M32	349.3	349.3	0.00	338.6	3.1	348.9	0.1	343.4	1.7	371.5	-6.3
M33	425.5	425.5	0.00	396.3	6.9	425.2	0.1	403.9	5.1	453.8	-6.7
AAD (%)			0.1		2.5		0.4		2.0		7.9

## ANNEXE 5

Tableau A5.12: Calcul des volumes molaires à 20°C des fractions pétrolières

N°	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	M(RD)/d	Dev (%)	M(API)/d	Dev (%)
FP1	137.0	139.2	-1.6	137.0	0.0	151.2	-10.4
FP2	146.0	148.3	-1.6	145.9	0.1	158.6	-8.7
FP3	145.3	150.3	-3.4	144.7	0.4	158.4	-9.0
FP4	163.8	169.3	-3.3	163.1	0.4	174.5	-6.5
FP5	126.8	130.6	-3.0	126.8	0.0	143.4	-13.1
FP6	123.2	129.2	-4.8	122.8	0.4	140.7	-14.2
FP7	155.5	157.4	-1.3	155.5	0.0	166.8	-7.3
FP8	169.7	172.3	-1.5	169.7	0.0	179.5	-5.8
FP9	137.5	139.2	-1.2	137.8	-0.2	151.7	-10.3
FP10	142.9	145.0	-1.5	142.9	0.0	156.1	-9.3
FP11	150.6	153.5	-1.9	150.5	0.1	162.7	-8.0
FP12	159.5	162.0	-1.5	159.5	0.1	170.3	-6.8
FP13	155.0	160.4	-3.5	154.3	0.4	166.7	-7.6
FP14	131.9	134.3	-1.9	132.1	-0.1	147.2	-11.6
FP15	143.7	145.5	-1.2	143.8	-0.1	156.8	-9.1
FP16	151.9	154.2	-1.5	151.8	0.0	163.8	-7.8
FP17	156.5	159.0	-1.6	156.4	0.0	167.8	-7.2
FP18	159.5	161.9	-1.5	159.4	0.0	170.3	-6.8
FP19	167.5	170.1	-1.5	167.5	0.0	177.5	-6.0
FP20	170.4	174.4	-2.4	170.0	0.2	180.2	-5.8
FP21	197.8	202.9	-2.6	197.8	0.0	206.3	-4.3
FP22	197.9	203.3	-2.7	197.8	0.1	206.8	-4.5
FP23	195.2	198.2	-1.6	195.5	-0.2	203.3	-4.2
FP24	211.7	214.5	-1.3	212.4	-0.3	219.9	-3.9
FP25	220.4	225.3	-2.2	221.2	-0.3	229.3	-4.0
FP26	234.5	241.6	-3.0	235.4	-0.4	244.5	-4.3
FP27	184.1	189.1	-2.7	183.8	0.1	193.2	-4.9
FP28	211.5	217.4	-2.8	211.6	-0.1	220.4	-4.2
FP29	213.2	221.4	-3.9	213.2	0.0	222.7	-4.5
FP30	171.4	174.9	-2.0	171.3	0.1	181.2	-5.7
FP31	178.4	183.0	-2.6	178.2	0.1	187.9	-5.3
FP32	196.7	202.7	-3.0	196.7	0.0	205.7	-4.5
FP33	201.8	208.3	-3.2	201.7	0.1	210.9	-4.5
FP34	199.4	208.8	-4.7	198.9	0.3	209.2	-4.9
FP35	249.2	262.7	-5.4	250.5	-0.5	261.2	-4.8
FP36	264.9	281.5	-6.3	266.5	-0.6	279.6	-5.6
FP37	240.0	258.0	-7.5	240.4	-0.1	252.5	-5.2
FP38	244.3	265.5	-8.7	244.5	-0.1	258.1	-5.6
FP39	238.9	258.2	-8.1	239.2	-0.1	251.8	-5.4
FP40	245.5	268.5	-9.4	245.5	0.0	259.8	-5.9
FP41	322.1	356.1	-10.6	325.3	-1.0	354.9	-10.2
FP42	341.1	381.0	-11.7	344.8	-1.1	381.8	-11.9
FP43	302.3	338.8	-12.1	304.1	-0.6	331.2	-9.6
FP44	328.0	373.3	-13.8	330.5	-0.8	367.8	-12.2
FP45	276.0	304.6	-10.4	277.0	-0.4	296.5	-7.4
FP46	281.5	314.5	-11.7	282.5	-0.3	304.6	-8.2
FP47	313.3	359.0	-14.6	315.0	-0.5	348.7	-11.3
FP48	321.1	370.8	-15.5	322.9	-0.6	360.3	-12.2
FP49	346.2	383.8	-10.9	350.6	-1.3	387.2	-11.8
FP50	363.4	409.2	-12.6	368.0	-1.3	413.8	-13.9
AAD (%)			5.0		0.3		7.5

Tableau A5.13: Calcul des tensions superficielles à 25°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Boundi	Dev (%)	Brock et Bird	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
M1	21.6	21.6	0.02	21.1	2.0	20.5	4.8	21.6	0.0
M2	25.6	25.7	-0.35	25.6	0.1	24.7	3.5	25.8	-0.6
M3	23.0	23.0	0.10	22.4	2.6	21.9	5.0	23.0	0.2
M4	24.2	24.2	0.11	23.7	2.4	23.1	4.6	24.2	0.2
M5	23.8	23.8	-0.21	23.7	0.5	22.9	3.9	23.8	-0.3
M6	24.2	24.3	-0.32	24.2	-0.1	23.5	3.0	24.3	-0.6
M7	25.7	25.6	0.25	26.3	-2.3	24.2	5.8	25.7	0.0
M8	28.1	28.1	-0.07	28.6	-1.8	26.2	6.8	28.1	-0.1
M9	26.4	26.3	0.20	26.9	-2.1	25.1	4.8	26.4	-0.1
M10	26.3	26.2	0.14	26.7	-1.7	25.2	4.2	26.3	-0.1
M11	27.0	27.0	0.14	27.6	-2.2	25.6	5.0	27.0	-0.1
M12	26.7	26.7	0.09	27.3	-2.1	25.4	5.0	26.7	-0.1
M13	27.4	27.4	-0.01	27.9	-2.0	25.9	5.2	27.4	-0.1
M14	27.7	27.7	0.00	28.3	-2.2	26.2	5.6	27.8	-0.1
M15	28.0	28.0	-0.02	28.6	-2.1	26.3	6.0	28.0	-0.1
M16	28.0	28.1	-0.05	28.5	-1.8	26.2	6.6	28.1	-0.1
M17	27.4	27.4	0.04	28.0	-2.2	26.0	5.0	27.4	-0.1
M18	29.0	29.0	-0.05	29.3	-1.2	26.1	9.8	29.0	-0.1
M19	29.7	29.7	0.02	30.0	-1.1	25.3	14.9	29.7	0.0
M20	29.2	29.2	-0.04	29.5	-1.2	26.2	10.3	29.2	-0.1
M21	29.4	29.4	-0.02	29.7	-1.1	25.9	11.8	29.4	0.0
M22	29.4	29.4	0.00	29.6	-0.7	25.3	14.0	29.4	0.0
M23	29.6	29.6	0.00	30.0	-1.3	25.6	13.7	29.6	0.0
M24	30.2	30.2	0.02	30.9	-2.2	21.3	29.4	30.2	0.0
M25	29.9	29.9	0.02	30.3	-1.5	24.9	16.6	29.9	0.0
M26	30.0	30.0	0.02	30.3	-1.2	23.3	22.2	30.0	0.0
M27	30.0	30.0	0.02	30.4	-1.2	22.7	24.1	30.0	0.0
M28	30.1	30.1	0.02	30.5	-1.6	22.6	25.0	30.1	0.0
M29	23.9	24.0	-0.15	23.7	0.8	23.2	3.2	24.0	-0.2
M30	26.6	26.6	0.11	27.2	-2.1	25.3	4.9	26.7	-0.1
M31	27.7	27.7	-0.03	28.2	-1.9	26.1	5.8	27.7	-0.1
M32	29.4	29.4	-0.01	29.7	-1.1	25.6	13.1	29.4	0.0
M33	29.9	29.9	0.02	30.3	-1.3	22.4	25.0	29.9	0.0
AAD (%)			0.1		1.6		10.0		0.1

## ANNEXE 5

Tableau A5.14: Calcul des tensions superficielles à 20°C des fractions pétrolières

N°	Boundi	Corrélation proposée	Dev (%)	Brock et Bird	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	19.2	21.3	-10.8	18.4	4.3	21.0	-8.9
FP2	21.0	22.5	-7.4	19.9	5.0	22.3	-6.2
FP3	22.6	23.4	-3.7	21.4	5.2	23.2	-2.7
FP4	24.8	24.9	-0.1	23.3	6.1	24.8	0.2
FP5	18.1	20.4	-12.9	17.5	3.6	19.9	-10.1
FP6	19.1	21.1	-10.3	18.4	3.7	20.5	-7.4
FP7	22.2	23.4	-5.4	20.9	5.5	23.2	-4.7
FP8	24.0	24.5	-2.5	22.5	6.3	24.5	-2.3
FP9	19.0	21.1	-11.4	18.2	4.2	20.8	-9.6
FP10	20.3	22.1	-8.6	19.4	4.8	21.8	-7.2
FP11	22.0	23.2	-5.3	20.8	5.3	23.0	-4.5
FP12	22.9	23.8	-4.1	21.6	5.8	23.7	-3.6
FP13	24.0	24.3	-1.3	22.6	5.7	24.2	-0.8
FP14	18.3	20.6	-12.7	17.6	3.8	20.2	-10.4
FP15	20.3	22.0	-8.9	19.3	4.8	21.8	-7.5
FP16	21.9	23.1	-5.7	20.7	5.4	23.0	-4.9
FP17	22.6	23.6	-4.5	21.3	5.6	23.5	-3.9
FP18	22.9	23.8	-4.1	21.6	5.8	23.7	-3.6
FP19	23.8	24.4	-2.7	22.3	6.2	24.4	-2.4
FP20	24.7	24.9	-0.9	23.1	6.3	24.9	-0.7
FP21	26.6	26.3	1.2	24.6	7.5	26.3	1.1
FP22	27.0	26.6	1.5	24.9	7.6	26.6	1.5
FP23	25.8	25.9	-0.4	23.9	7.4	25.9	-0.4
FP24	26.7	26.8	-0.3	24.5	8.1	26.8	-0.3
FP25	27.4	27.1	1.0	25.0	8.5	27.1	1.0
FP26	28.1	27.5	1.9	25.5	9.2	27.5	1.9
FP27	26.0	25.8	0.8	24.2	7.0	25.8	0.9
FP28	27.5	27.0	1.8	25.2	8.2	27.0	1.8
FP29	28.1	27.2	3.2	25.7	8.3	27.2	3.2
FP30	24.5	24.9	-1.4	23.0	6.4	24.8	-1.2
FP31	25.5	25.4	0.2	23.8	6.7	25.4	0.2
FP32	26.8	26.4	1.8	24.8	7.5	26.4	1.8
FP33	27.4	26.8	2.3	25.3	7.8	26.8	2.2
FP34	28.1	26.9	4.3	26.0	7.7	26.9	4.3
FP35	28.7	27.5	4.2	25.8	9.9	27.5	4.1
FP36	29.2	27.8	4.5	26.1	10.6	27.8	4.5
FP37	29.4	27.4	6.9	26.6	9.7	27.4	6.9
FP38	30.0	27.6	7.9	27.0	10.0	27.6	8.0
FP39	29.7	27.5	7.5	26.8	9.7	27.5	7.5
FP40	30.3	27.7	8.6	27.2	10.1	27.7	8.7
FP41	30.7	29.0	5.6	26.5	13.8	29.0	5.7
FP42	31.0	29.3	5.4	26.4	14.8	29.3	5.5
FP43	31.3	28.8	8.1	27.2	13.2	28.7	8.3
FP44	31.9	29.3	8.1	27.2	14.8	29.2	8.3
FP45	30.8	28.3	8.1	27.2	11.7	28.3	8.2
FP46	31.3	28.5	9.0	27.5	12.2	28.4	9.2
FP47	32.1	29.1	9.6	27.6	14.2	34.8	-8.1
FP48	32.4	29.2	9.8	27.6	14.8	29.1	10.1
FP49	30.7	29.3	4.3	26.1	14.7	29.3	4.4
FP50	31.1	29.6	4.7	26.2	15.7	29.6	4.8
	AAD (%)		5.2		8.2		4.7

Tableau A5.15: Calcul des viscosités à 100°F des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Beg. Amin et Hussein	Dev (%)	API	Dev (%)	Abbott et coll.	Dev (%)	Corrélation proposée (2)	Dev (%)
M1	0.409	0.404	-1.2	0.322	-21.4	0.388	-5.1	0.350	-14.4	0.356	-13.0
M2	0.544	0.543	-0.1	0.518	-4.8	0.545	0.2	0.580	6.6	0.501	-7.8
M3	0.486	0.440	-9.4	0.350	-28.1	0.396	-18.6	0.409	-15.9	0.349	-28.2
M4	0.516	0.468	-9.2	0.395	-23.4	0.429	-16.8	0.463	-10.2	0.373	-27.7
M5	0.521	0.496	-4.9	0.423	-18.8	0.473	-9.4	0.472	-9.4	0.442	-15.2
M6	0.500	0.499	-0.3	0.462	-7.7	0.510	1.8	0.511	2.2	0.470	-6.1
M7	0.790	0.792	0.3	0.719	-8.9	0.806	2.0	0.767	-2.9	0.830	5.0
M8	2.258	2.258	0.0	1.937	-14.2	2.524	11.8	2.271	0.6	2.313	2.4
M9	0.904	0.906	0.2	0.850	-6.0	0.951	5.2	0.915	1.2	0.957	6.0
M10	0.938	0.940	0.2	0.876	-6.6	0.995	6.1	0.939	0.1	0.988	5.4
M11	1.093	1.093	0.0	1.004	-8.1	1.124	2.8	1.095	0.2	1.158	6.0
M12	1.204	1.203	-0.1	1.051	-12.7	1.217	1.1	1.140	-5.3	1.269	5.4
M13	1.475	1.473	-0.1	1.316	-10.7	1.558	5.7	1.462	-0.9	1.544	4.7
M14	1.620	1.619	-0.1	1.440	-11.1	1.701	5.0	1.619	-0.1	1.694	4.6
M15	1.822	1.822	0.0	1.611	-11.6	1.947	6.9	1.835	0.7	1.894	3.9
M16	2.041	2.042		1.791	-12.2	2.264	10.9	2.072	1.5	2.094	2.6
M17	1.353	1.351	-0.1	1.218	-9.9	1.398	3.4	1.347	-0.4	1.425	5.3
M18	3.760	3.796	0.9	3.092	-17.8	5.232	39.1	4.191	11.4	3.796	0.9
M19	6.119	6.088	-0.5	3.808	-37.8	12.060	97.1	7.844	28.2	6.165	0.8
M20	4.040	4.080	1.0	3.297	-18.4	5.801	43.6	4.588	13.6	4.090	1.2
M21	4.712	4.734	0.5	3.645	-22.6	7.519	59.6	5.587	18.6	4.758	1.0
M22	5.340	5.317	-0.4	3.572	-33.1	9.303	74.2	6.352	18.9	5.373	0.6
M23	5.878	5.847	-0.5	3.952	-32.8	10.906	85.5	7.380	25.5	5.911	0.6
M24	12.815	12.821	0.0	-	-	-	-	17.171	34.0	11.875	-7.3
M25	7.075	7.060	-0.2	-	-	-	-	9.499	34.3	7.154	1.1
M26	8.289	8.280	-0.1	-	-	-	-	11.287	36.2	8.340	0.6
M27	9.098	9.098	0.0	-	-	-	-	12.042	32.4	9.141	0.5
M28	9.781	9.797	0.2	-	-	-	-	13.238	35.3	9.825	0.4
M29	0.502	0.478	-4.7	0.423	-15.6	0.467	-6.9	0.478	-4.8	0.423	-15.6
M30	1.155	1.155	0.0	0.993	-14.0	1.135	-1.7	1.075	-6.9	1.212	5.0
M31	1.796	1.796	0.0	1.524	-15.2	1.856	3.3	1.722	-4.1	1.857	3.4
M32	5.237	5.232	-0.1	-	-	-	-	6.159	17.6	5.281	0.8
M33	9.607	9.602	-0.1	-	-	-	-	11.703	21.8	9.151	-4.7
AAD (%)			1.1		16.3		20.1		12.6		5.9

## ANNEXE 5

Tableau A5.16: Calcul des viscosités à 210°F des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Beg. Amin et Hussein	Dev (%)	API	Dev (%)	Abbott et coll.	Dev (%)	Corrélation proposée (2)	Dev (%)
M1	0.225	0.233	-3.3	0.197	12.5	0.315	-39.8	0.200	11.4	0.224	0.5
M2	0.305	0.304	0.3	0.303	0.7	0.404	-32.3	0.277	9.3	0.293	4.0
M3	0.240	0.241	-0.4	0.216	10.0	0.327	-36.3	0.209	12.9	0.226	5.8
M4	0.256	0.255	0.4	0.241	5.8	0.347	-35.6	0.225	12.2	0.238	7.0
M5	0.278	0.276	0.6	0.252	9.1	0.364	-31.1	0.237	14.6	0.265	4.6
M6	0.285	0.284	0.3	0.272	4.7	0.382	-34.0	0.253	11.3	0.275	3.4
M7	0.414	0.414	0.0	0.384	7.2	0.501	-21.0	0.356	14.0	0.413	0.2
M8	0.874	0.874	0.0	0.812	7.2	0.980	-12.1	0.805	7.9	0.869	0.6
M9	0.455	0.456	-0.2	0.439	3.4	0.554	-21.8	0.410	9.8	0.456	-0.3
M10	0.463	0.465	-0.4	0.447	3.4	0.567	-22.5	0.417	9.9	0.467	-0.8
M11	0.522	0.524	-0.3	0.502	3.8	0.613	-17.4	0.474	9.2	0.523	-0.1
M12	0.557	0.558	-0.3	0.514	7.6	0.639	-14.8	0.484	13.0	0.559	-0.4
M13	0.647	0.647	0.0	0.612	5.5	0.740	-14.3	0.585	9.6	0.646	0.2
M14	0.692	0.692	0.1	0.659	4.8	0.781	-12.8	0.636	8.1	0.689	0.5
M15	0.752	0.751	0.2	0.716	4.9	0.845	-12.3	0.697	7.3	0.748	0.6
M16	0.817	0.816	0.1	0.769	5.9	0.921	-12.8	0.756	7.4	0.814	0.3
M17	0.608	0.608	-0.1	0.582	4.3	0.697	-14.6	0.555	8.7	0.607	0.2
M18	1.278	1.282	-0.3	1.110	13.1	1.497	-17.1	1.236	3.3	1.282	-0.3
M19	1.862	1.858	0.2	1.156	37.9	2.426	-30.3	1.901	-2.1	1.877	-0.8
M20	1.349	1.352	-0.2	1.160	14.0	1.590	-17.8	1.321	2.1	1.351	-0.2
M21	1.524	1.522	0.1	1.216	20.2	1.847	-21.2	1.511	0.8	1.527	-0.2
M22	1.683	1.681	0.1	1.136	32.5	2.088	-24.1	1.630	3.2	1.697	-0.8
M23	1.785	1.783	0.1	1.225	31.4	2.290	-28.3	1.831	-2.6	1.798	-0.8
M24	3.295	3.295	0.0	-	-	-	-	3.193	3.1	3.071	6.8
M25	2.072	2.073	-0.04	-	-	-	-	2.171	-4.8	2.094	-1.1
M26	2.407	2.410	-0.1	-	-	-	-	2.408	0.0	2.424	-0.7
M27	2.565	2.566	-0.02	-	-	-	-	2.505	2.3	2.578	-0.5
M28	2.711	2.713	-0.1	-	-	-	-	2.675	1.3	2.722	-0.4
M29	0.268	0.267	0.1	0.253	5.4	0.363	-35.5	0.237	11.4	0.256	4.5
M30	0.536	0.537	-0.1	0.494	7.9	0.614	-14.5	0.464	13.5	0.536	0.0
M31	0.737	0.738	0.04	0.682	7.5	0.820	-11.1	0.660	10.5	0.735	0.3
M32	1.648	1.648	0.0	-	-	-	-	1.610	2.3	1.661	-0.8
M33	2.672	2.671	0.0	-	-	-	-	2.452	8.2	2.566	4.0
AAD (%)			0.3		10.4		22.5		7.5		1.6

## ANNEXE 5

Tableau A5.17: Calcul des viscosités à 100°F des fractions pétrolières.

N°	API	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Beg. Amin et Hussein	Dev (%)	Abbott et coll.	Dev (%)	Corrélation proposée (2)	Dev (%)
FP1	0.347	0.409	-17.9	0.269	22.7	0.276	20.5	0.383	-10.2
FP2	0.414	0.476	-15.0	0.334	19.2	0.341	17.5	0.467	-12.9
FP3	0.467	0.519	-11.1	0.398	14.8	0.422	9.6	0.517	-10.5
FP4	0.644	0.692	-7.4	0.569	11.6	0.602	6.5	0.723	-12.2
FP5	0.306	0.369	-20.6	0.231	24.4	0.250	18.5	0.325	-6.1
FP6	0.322	0.387	-20.2	0.254	21.0	0.285	11.3	0.336	-4.5
FP7	0.481	0.547	-13.7	0.397	17.4	0.403	16.2	0.555	-15.4
FP8	0.617	0.691	-12.0	0.526	14.8	0.539	12.6	0.723	-17.1
FP9	0.342	0.404	-18.2	0.262	23.5	0.266	22.1	0.378	-10.5
FP10	0.388	0.450	-16.0	0.309	20.4	0.315	18.8	0.435	-12.1
FP11	0.462	0.523	-13.2	0.383	17.0	0.393	14.7	0.524	-13.6
FP12	0.524	0.590	-12.7	0.440	16.1	0.449	14.3	0.606	-15.8
FP13	0.560	0.607	-8.4	0.490	12.5	0.519	7.3	0.624	-11.5
FP14	0.317	0.379	-19.5	0.239	24.7	0.249	21.5	0.343	-8.2
FP15	0.387	0.450	-16.2	0.307	20.8	0.311	19.7	0.436	-12.5
FP16	0.460	0.523	-13.8	0.379	17.6	0.386	16.0	0.526	-14.4
FP17	0.502	0.566	-12.8	0.420	16.4	0.429	14.5	0.577	-15.1
FP18	0.523	0.590	-12.7	0.439	16.1	0.449	14.3	0.606	-15.8
FP19	0.598	0.670	-12.0	0.509	14.9	0.522	12.7	0.699	-16.8
FP20	0.666	0.729	-9.5	0.580	13.0	0.605	9.2	0.766	-15.0
FP21	1.012	1.094	-8.2	0.881	12.9	0.942	6.9	1.157	-14.3
FP22	1.064	1.150	-8.1	0.937	12.0	1.011	5.0	1.217	-14.4
FP23	0.902	1.005	-11.5	0.773	14.3	0.810	10.2	1.063	-17.9
FP24	1.155	1.289	-11.6	0.980	15.1	1.049	9.1	1.357	-17.5
FP25	1.371	1.486	-8.4	1.160	15.4	1.268	7.5	1.554	-13.4
FP26	1.737	1.804	-3.8	1.439	17.2	1.615	7.0	1.868	-7.5
FP27	0.845	0.911	-7.8	0.744	12.0	0.788	6.7	0.964	-14.2
FP28	1.277	1.368	-7.1	1.106	13.4	1.208	5.4	1.439	-12.6
FP29	1.409	1.458	-3.5	1.232	12.6	1.365	3.2	1.530	-8.6
FP30	0.659	0.728	-10.5	0.570	13.6	0.591	10.3	0.765	-16.1
FP31	0.765	0.831	-8.6	0.671	12.3	0.706	7.7	0.878	-14.7
FP32	1.035	1.103	-6.6	0.910	12.1	0.978	5.4	1.166	-12.7
FP33	1.157	1.232	-6.5	1.020	11.8	1.111	4.0	1.302	-12.6
FP34	1.250	1.271	-1.6	1.129	9.7	1.246	0.4	1.344	-7.5
FP35	2.235	2.124	5.0	1.790	19.9	2.070	7.4	2.159	3.4
FP36	2.929	2.570	12.3	2.226	24.0	2.671	8.8	2.577	12.0
FP37	2.319	2.079	10.3	1.937	16.5	2.263	2.4	2.122	8.5
FP38	2.691	2.270	15.6	2.233	17.0	2.655	1.3	2.305	14.3
FP39	2.388	2.098	12.1	2.008	15.9	2.355	1.4	2.141	10.3
FP40	2.891	2.355	18.5	2.398	17.1	2.874	0.6	2.387	17.4
FP41	9.291	4.653	49.9	4.667	49.8	7.206	22.4	4.695	49.5
FP42	13.820	5.496	60.2	5.219	62.2	9.665	30.1	5.569	59.7
FP43	8.186	4.253	48.0	4.910	40.0	7.018	14.3	4.254	48.0
FP44	14.984	5.383	64.1	6.578	56.1	11.310	24.5	5.454	63.6
FP45	4.797	3.295	31.3	3.479	27.5	4.476	6.7	3.255	32.1
FP46	5.860	3.599	38.6	4.102	30.0	5.439	7.2	3.559	39.3
FP47	12.580	4.960	60.6	6.587	47.6	10.337	17.8	5.005	60.2
FP48	15.668	5.381	65.7	7.368	53.0	12.342	21.2	5.448	65.2
FP49	13.473	5.532	58.9	4.760	64.7	9.164	32.0	5.605	58.4
FP50	21.168	6.613	68.8	4.589	78.3	12.743	39.8	6.668	68.5
AAD (%)			20.1		23.3		12.5		20.9

## ANNEXE 5

Tableau A5.18: Calcul des viscosités à 210°F des fractions pétrolières

N°	API	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Beg. amin et Hussein	Dev (%)	Abbott et coll.	Dev (%)	Corrélation proposée (2)	Dev (%)
FP1	0.279	0.237	15.1	0.162	41.9	0.179	35.9	0.234	16.2
FP2	0.317	0.272	14.0	0.197	37.8	0.197	37.8	0.271	14.6
FP3	0.348	0.294	15.4	0.231	33.5	0.221	36.5	0.292	16.0
FP4	0.430	0.372	13.5	0.313	27.1	0.290	32.5	0.372	13.5
FP5	0.257	0.213	17.4	0.143	44.4	0.175	32.1	0.208	19.1
FP6	0.270	0.220	18.2	0.156	42.0	0.177	34.2	0.215	20.4
FP7	0.350	0.307	12.2	0.228	34.8	0.217	37.8	0.306	12.4
FP8	0.411	0.370	10.0	0.289	29.8	0.266	35.3	0.371	9.8
FP9	0.275	0.234	15.0	0.158	42.6	0.178	35.6	0.232	15.9
FP10	0.303	0.259	14.5	0.184	39.3	0.190	37.5	0.257	15.3
FP11	0.342	0.296	13.4	0.222	35.1	0.213	37.5	0.295	13.8
FP12	0.370	0.327	11.7	0.249	32.8	0.233	37.0	0.327	11.8
FP13	0.391	0.336	14.3	0.276	29.6	0.257	34.4	0.335	14.5
FP14	0.262	0.219	16.3	0.146	44.1	0.175	33.2	0.216	17.6
FP15	0.302	0.259	14.3	0.183	39.5	0.189	37.6	0.257	15.0
FP16	0.340	0.296	13.0	0.219	35.5	0.211	37.8	0.295	13.3
FP17	0.360	0.316	12.3	0.239	33.6	0.226	37.3	0.316	12.4
FP18	0.370	0.327	11.7	0.249	32.8	0.233	37.0	0.327	11.8
FP19	0.403	0.361	10.4	0.281	30.3	0.260	35.6	0.362	10.3
FP20	0.436	0.386	11.4	0.316	27.6	0.291	33.2	0.387	11.3
FP21	0.563	0.520	7.6	0.442	21.6	0.412	27.0	0.522	7.4
FP22	0.583	0.541	7.1	0.466	20.0	0.437	25.1	0.541	7.1
FP23	0.523	0.489	6.5	0.395	24.4	0.364	30.4	0.490	6.2
FP24	0.607	0.586	3.6	0.477	21.5	0.444	26.9	0.586	3.5
FP25	0.675	0.648	3.9	0.545	19.2	0.516	23.5	0.648	4.0
FP26	0.781	0.745	4.7	0.647	17.1	0.624	20.1	0.743	4.9
FP27	0.506	0.456	9.9	0.387	23.5	0.358	29.1	0.457	9.7
FP28	0.649	0.612	5.7	0.529	18.5	0.501	22.9	0.611	5.8
FP29	0.694	0.640	7.7	0.582	16.1	0.556	19.8	0.639	7.9
FP30	0.430	0.386	10.3	0.309	28.1	0.285	33.8	0.387	10.1
FP31	0.476	0.426	10.4	0.356	25.1	0.329	30.9	0.427	10.2
FP32	0.573	0.524	8.5	0.455	20.6	0.425	25.7	0.525	8.4
FP33	0.613	0.569	7.3	0.500	18.6	0.471	23.2	0.568	7.3
FP34	0.649	0.582	10.4	0.549	15.4	0.523	19.5	0.581	10.5
FP35	0.906	0.834	8.0	0.765	15.6	0.752	17.0	0.835	7.8
FP36	1.062	0.959	9.7	0.900	15.3	0.908	14.5	0.961	9.5
FP37	0.932	0.819	12.1	0.829	11.1	0.821	11.9	0.820	12.0
FP38	1.018	0.872	14.3	0.930	8.6	0.929	8.7	0.872	14.3
FP39	0.949	0.824	13.1	0.856	9.8	0.849	10.5	0.824	13.1
FP40	1.062	0.895	15.7	0.986	7.1	0.989	6.9	0.895	15.7
FP41	2.069	1.554	24.9	1.503	27.4	1.835	11.3	1.576	23.8
FP42	2.595	1.806	30.4	1.558	40.0	2.233	13.9	1.831	29.4
FP43	1.942	1.415	27.1	1.654	14.8	1.843	5.1	1.430	26.3
FP44	2.731	1.750	35.9	1.981	27.5	2.522	7.7	1.774	35.1
FP45	1.432	1.143	20.2	1.301	9.2	1.357	5.2	1.147	19.9
FP46	1.606	1.223	23.8	1.480	7.9	1.559	2.9	1.229	23.5
FP47	2.472	1.606	35.0	2.063	16.5	2.384	3.5	1.628	34.1
FP48	2.793	1.723	38.3	2.221	20.5	2.668	4.5	1.747	37.5
FP49	2.583	1.827	29.3	1.432	44.6	2.159	16.4	1.852	28.3
FP50	3.338	2.132	36.1	1.273	61.9	2.695	19.3	2.151	35.6
AAD (%)			15.0		26.8		24.7		15.1



Tableau A5.19: Calcul des températures critiques des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Riazi- et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)
M1	542.1	548.8	-1.2	538.95	-0.6	544.12	0.4	538.3	-0.7
M2	591.7	594.3	-0.4	587.82	-0.7	593.81	0.4	589.0	-0.5
M3	547.0	552.3	-1.0	543.3	-0.7	550.36	0.6	541.4	-1.0
M4	558.7	563.0	-0.8	555.49	-0.6	562.90	0.7	553.5	-0.9
M5	571.5	573.8	-0.4	567.57	-0.7	573.30	0.3	568.3	-0.6
M6	580.8	582.8	-0.3	577.55	-0.6	583.02	0.4	579.3	-0.3
M7	637.9	632.2	0.9	628.27	-1.5	632.38	-0.9	635.9	-0.3
M8	724.4	722.0	0.3	718.07	-0.9	723.85	-0.1	730.4	0.8
M9	652.1	646.9	0.8	644.75	-1.1	648.90	-0.5	654.0	0.3
M10	653.2	648.7	0.7	648.11	-0.8	652.24	-0.1	657.6	0.7
M11	668.0	663.9	0.6	660.53	-1.1	664.78	-0.5	671.2	0.5
M12	672.0	668.8	0.5	665.47	-1.0	669.81	-0.3	676.2	0.6
M13	691.5	687.9	0.5	685.47	-0.9	690.20	-0.2	697.4	0.9
M14	699.8	696.6	0.5	692.92	-1.0	697.76	-0.3	705.6	0.8
M15	709.4	706.3	0.4	702.36	-1.0	707.47	-0.3	715.4	0.8
M16	717.9	715.1	0.4	711.5	-0.9	717.01	-0.1	724.0	0.9
M17	684.9	681.7	0.5	678.29	-1.0	682.80	-0.3	690.3	0.8
M18	764.0	766.5	-0.3	757.74	-0.8	765.30	0.2	767.4	0.5
M19	803.0	808.6	-0.7	793.62	-1.2	802.99	0.0	798.3	-0.6
M20	769.7	772.9	-0.4	763.09	-0.9	770.83	0.2	772.7	0.4
M21	781.8	786.5	-0.6	774.63	-0.9	782.98	0.1	782.6	0.1
M22	790.5	796.2	-0.7	782.27	-1.0	791.25	0.1	786.8	-0.5
M23	798.6	804.3	-0.7	790.18	-1.1	799.29	0.1	796.3	-0.3
M24	861.4	859.6	0.2	834.01	-3.2	845.72	-1.8	827.2	-4.0
M25	814.9	820.1	-0.6	803.73	-1.4	813.56	-0.2	807.4	-0.9
M26	830.5	834.0	-0.4	813.14	-2.1	823.77	-0.8	811.3	-2.3
M27	836.4	839.0	-0.3	816.62	-2.4	827.53	-1.1	812.7	-2.8
M28	842.7	844.3	-0.2	821.53	-2.5	832.61	-1.2	817.7	-3.0
M29	569.0	571.8	-0.5	566.42	-0.5	572.52	0.6	566.7	-0.4
M30	666.4	662.5	0.6	660.02	-1.0	664.28	-0.3	670.4	0.6
M31	703.9	700.9	0.4	698.05	-0.8	703.13	-0.1	710.3	0.9
M32	788.1	792.5	-0.6	780.29	-1.0	789.00	0.1	786.7	-0.2
M33	836.0	837.5	-0.2	815.22	-2.5	826.10	-1.2	810.8	-3.0
AAD (%)			0.5		1.1		0.4		1.0

## ANNEXE 5

Tableau A5.20: Calcul des températures critiques des fractions pétrolières.

FP	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Riazi et El- Sahhaf	Dev (%)
FP1	526.9	554.8	-5.2	523.0	0.7	520.0	1.3	549.21	-4.2
FP2	551.4	574.9	-4.2	547.6	0.7	546.8	0.8	571	-3.5
FP3	569.6	586.5	-2.9	565.1	0.8	565.8	0.7	582.9	-2.3
FP4	608.5	618.6	-1.6	604.3	0.7	609.0	-0.1	617.1	-1.4
FP5	509.0	538.6	-5.8	504.5	0.9	499.7	1.8	531.1	-4.3
FP6	517.9	543.5	-4.9	512.3	1.1	508.1	1.9	535.8	-3.5
FP7	571.0	591.5	-3.6	567.3	0.7	568.4	0.5	588.9	-3.1
FP8	601.6	616.8	-2.5	597.8	0.6	601.8	0.0	615.7	-2.4
FP9	524.2	553.1	-5.5	520.6	0.7	517.3	1.3	547.5	-4.4
FP10	542.6	567.7	-4.6	538.8	0.7	537.2	1.0	563.3	-3.8
FP11	566.4	586.6	-3.5	562.4	0.7	563.1	0.6	583.5	-3.0
FP12	582.1	600.3	-3.1	578.3	0.7	580.4	0.3	598.2	-2.8
FP13	592.5	604.9	-2.1	588.1	0.7	591.1	0.2	602.6	-1.7
FP14	513.5	543.6	-5.8	509.6	0.8	505.2	1.6	536.9	-4.6
FP15	542.0	567.6	-4.7	538.3	0.7	536.7	1.0	563.3	-3.9
FP16	565.5	586.5	-3.7	561.7	0.7	562.3	0.6	583.5	-3.2
FP17	576.8	595.7	-3.3	573.0	0.7	574.7	0.4	593.3	-2.9
FP18	582.0	600.2	-3.1	578.2	0.7	580.4	0.3	598.2	-2.8
FP19	598.0	613.7	-2.6	594.2	0.6	597.9	0.0	612.4	-2.4
FP20	611.1	623.0	-1.9	607.1	0.7	612.1	-0.2	622.0	-1.8
FP21	653.6	660.3	-1.0	649.4	0.6	658.2	-0.7	660.4	-1.0
FP22	659.1	665.6	-1.0	654.9	0.6	664.2	-0.8	664.8	-0.9
FP23	641.3	651.9	-1.6	637.4	0.6	644.8	-0.5	652.0	-1.7
FP24	664.3	674.7	-1.6	660.0	0.6	669.1	-0.7	674.6	-1.6
FP25	679.6	686.7	-1.0	675.0	0.7	685.3	-0.8	686.4	-1.0
FP26	698.4	702.9	-0.6	693.5	0.7	704.8	-0.9	702.1	-0.5
FP27	636.6	644.3	-1.2	632.6	0.6	639.9	-0.5	644.0	-1.2
FP28	674.7	680.1	-0.8	670.3	0.7	680.8	-0.9	679.4	-0.7
FP29	683.9	685.6	-0.2	679.4	0.7	690.9	-1.0	684.6	-0.1
FP30	609.7	622.6	-2.1	605.8	0.6	610.6	-0.1	621.6	-2.0
FP31	626.3	635.7	-1.5	622.3	0.6	628.7	-0.4	635.1	-1.4
FP32	656.3	661.5	-0.8	652.2	0.6	661.3	-0.8	661.4	-0.8
FP33	667.0	671.6	-0.7	662.7	0.6	672.8	-0.9	670.6	-0.5
FP34	675.4	674.7	0.1	671.1	0.6	682.3	-1.0	673.3	0.3
FP35	716.9	713.2	0.5	711.4	0.8	723.6	-0.9	712.3	0.6
FP36	734.8	729.5	0.7	728.8	0.8	741.4	-0.9	727.5	1.0
FP37	722.1	714.3	1.1	716.9	0.7	731.2	-1.3	712.4	1.3
FP38	733.0	718.2	2.0	727.6	0.7	743.2	-1.4	716.0	2.3
FP39	724.7	715.0	1.3	719.5	0.7	734.4	-1.3	713.0	1.6
FP40	738.2	721.2	2.3	732.8	0.7	749.1	-1.5	718.6	2.7
FP41	796.2	786.1	1.3	788.0	1.0	800.6	-0.6	776.8	2.4
FP42	812.4	802.8	1.2	803.5	1.1	814.9	-0.3	790.4	2.7
FP43	793.1	774.7	2.3	785.7	0.9	802.8	-1.2	766.6	3.3
FP44	818.6	799.3	2.3	810.2	1.0	827.3	-1.1	787.2	3.8
FP45	766.8	749.6	2.2	760.3	0.8	777.1	-1.3	744.8	2.9
FP46	778.1	757.5	2.6	771.5	0.8	789.6	-1.5	751.5	3.4
FP47	813.1	789.6	2.9	805.4	1.0	824.8	-1.4	779.2	4.2
FP48	822.0	797.4	3.0	813.9	1.0	833.8	-1.4	785.6	4.4
FP49	810.1	797.4	1.68	801.0	1.1	810.0	0.0	785.6	3.0
FP50	827.3	797.4	3.6	817.5	1.2	826.0	0.2	785.6	5.0
AAD (%)			2.4		0.7		0.8		2.4

Tableau A5.21: Calcul des pressions critiques des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)
M1	32.6	32.6	0.0	32.1	1.4	32.0	1.7	31.2	4.2
M2	33.4	33.9	-1.7	33.9	-1.7	33.1	0.9	32.1	3.7
M3	36.4	36.2	0.6	35.9	1.3	36.0	1.0	33.8	7.1
M4	37.2	37.1	0.4	36.9	0.9	36.9	0.9	34.5	7.3
M5	35.0	33.2	-0.7	32.8	0.6	32.2	2.4	31.3	5.2
M6	31.7	32.2	-1.5	32.0	-1.0	31.3	1.4	30.8	3.0
M7	25.3	25.3	-0.1	25.1	0.9	23.9	5.4	24.9	1.5
M8	16.7	16.5	1.3	16.2	3.1	15.9	5.3	16.4	1.7
M9	24.0	24.0	0.1	23.8	0.9	22.6	5.7	23.8	0.8
M10	23.1	23.1	-0.1	22.8	1.3	21.7	5.9	22.9	0.8
M11	23.0	22.9	0.6	22.7	1.4	21.5	6.5	22.7	1.2
M12	21.4	21.3	0.7	20.9	2.2	20.0	6.6	21.2	0.9
M13	19.8	19.6	1.1	19.3	2.6	18.5	6.7	19.6	1.0
M14	19.7	19.4	1.3	19.2	2.7	18.3	6.9	19.4	1.5
M15	18.8	18.5	1.6	18.2	3.1	17.5	6.8	18.5	1.7
M16	17.5	17.3	1.5	16.9	3.5	16.5	6.3	17.2	2.3
M17	21.1	20.9	0.8	20.7	2.0	19.7	6.7	20.9	1.0
M18	13.2	13.1	0.3	13.0	1.4	13.2	-0.5	12.7	3.3
M19	10.3	10.5	-1.8	10.6	-3.3	11.4	-10.6	9.8	5.4
M20	12.9	12.9	-0.1	12.8	0.8	13.0	-1.4	12.4	3.5
M21	11.9	11.9	-0.7	11.9	-0.4	12.4	-4.4	11.4	4.2
M22	10.8	11.0	-1.1	11.0	-1.2	11.7	-7.8	10.3	5.3
M23	10.7	10.9	-1.2	11.0	-2.3	11.7	-8.5	10.2	5.2
M24	7.7	7.6	0.2	8.2	-7.5	9.6	-25.1	6.5	14.9
M25	9.8	9.9	-1.5	10.2	-4.2	11.0	-13.0	9.1	6.8
M26	8.8	8.9	-1.0	9.2	-5.0	10.3	-17.6	7.9	9.9
M27	8.4	8.5	-1.0	8.9	-5.5	10.1	-19.6	7.5	10.7
M28	8.3	8.4	-0.6	8.8	-5.9	10.0	-20.5	7.3	11.6
M29	33.9	34.0	-0.4	33.8	0.4	33.3	1.8	32.1	5.3
M30	22.3	22.2	0.4	21.8	2.3	20.7	6.9	21.9	1.9
M31	18.7	18.5	1.0	18.1	3.3	17.5	6.8	18.3	2.3
M32	11.3	11.4	-0.7	11.4	-0.6	12.0	-5.8	10.7	5.9
M33	8.5	8.6	-1.0	8.9	-4.9	10.1	-18.9	7.5	12.4
AAD (%)			0.8		2.4		7.5		4.6

## ANNEXE 5

Tableau A5.22: Calcul des pressions critiques des fractions pétrolières.

FP	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	30.5	29.9	2.2	30.4	0.5	27.6	9.4	29.7	2.7
FP2	28.8	28.5	0.9	29.0	-1.0	26.5	7.7	28.2	1.9
FP3	29.2	28.5	2.5	29.8	-1.9	26.9	7.8	28.1	3.7
FP4	25.9	25.6	1.2	26.9	-3.9	24.9	4.0	25.2	2.9
FP5	33.1	31.5	4.8	32.5	1.8	29.1	12.0	31.4	4.9
FP6	34.4	32.2	6.4	33.9	1.5	29.7	13.7	32.1	6.6
FP7	27.0	27.1	-0.3	27.5	-2.0	25.4	5.9	26.7	1.1
FP8	24.8	25.0	-0.9	25.6	-3.3	23.9	3.5	24.6	0.8
FP9	30.3	29.8	1.9	30.1	0.6	27.6	9.1	29.6	2.3
FP10	29.3	29.0	1.3	29.5	-0.5	26.9	8.3	28.7	2.1
FP11	27.9	27.8	0.7	28.4	-1.8	26.0	6.8	27.4	2.0
FP12	26.4	26.5	-0.4	27.0	-2.5	25.0	5.1	26.1	1.1
FP13	27.4	26.9	1.8	28.3	-3.2	25.9	5.6	26.5	3.4
FP14	31.7	30.6	3.3	31.2	1.3	28.4	10.4	30.6	3.5
FP15	29.1	28.8	0.9	29.2	-0.4	26.8	8.1	28.6	1.7
FP16	27.7	27.6	0.3	28.1	-1.7	25.9	6.5	27.2	1.5
FP17	26.9	26.9	0.0	27.5	-2.3	25.4	5.7	26.5	1.4
FP18	26.4	26.5	-0.3	27.0	-2.5	25.0	5.1	26.1	1.2
FP19	25.1	25.3	-0.8	25.9	-3.2	24.1	3.8	24.9	0.9
FP20	24.8	24.8	-0.1	25.7	-3.8	24.0	3.3	24.4	1.7
FP21	21.2	21.3	-0.4	22.2	-4.7	21.1	0.7	20.9	1.4
FP22	21.3	21.4	-0.4	22.4	-5.0	21.2	0.6	20.9	1.9
FP23	21.5	21.8	-1.6	22.3	-4.1	21.2	1.0	21.4	0.3
FP24	19.7	20.2	-2.2	20.5	-4.1	19.6	0.5	19.8	-0.3
FP25	18.9	19.1	-0.9	19.7	-4.2	18.9	0.5	18.8	0.9
FP26	17.8	17.7	0.5	18.5	-3.9	17.6	0.9	17.4	1.9
FP27	22.9	22.9	-0.1	24.0	-4.6	22.6	1.6	22.5	1.8
FP28	19.8	19.9	-0.2	20.8	-4.8	19.8	0.3	19.5	1.9
FP29	19.7	19.5	1.2	20.8	-5.2	19.7	0.1	19.1	3.3
FP30	24.6	24.7	-0.5	25.5	-3.7	23.8	3.2	24.3	1.3
FP31	23.7	23.7	-0.1	24.7	-4.3	23.1	2.2	23.2	1.8
FP32	21.4	21.4	0.1	22.5	-4.9	21.3	0.7	21.0	2.0
FP33	20.9	20.8	0.2	22.0	-5.2	20.8	0.3	20.4	2.4
FP34	21.3	20.8	2.1	22.5	-5.9	21.3	0.0	20.3	4.5
FP35	16.7	16.0	4.1	17.2	-3.3	16.4	1.8	15.8	5.5
FP36	15.7	14.7	5.9	16.0	-2.4	15.1	3.3	14.6	6.7
FP37	17.5	16.5	5.4	18.3	-4.7	17.3	0.9	16.2	7.1
FP38	17.2	15.8	8.2	18.1	-4.9	17.0	1.1	15.5	10.1
FP39	17.6	16.5	6.0	18.5	-5.0	17.5	0.7	16.2	7.8
FP40	17.1	15.6	9.0	18.0	-5.1	17.0	1.1	15.3	11.0
FP41	12.8	10.9	14.5	12.5	1.9	11.2	12.2	11.2	12.5
FP42	12.0	9.9	17.5	11.6	3.8	10.1	16.0	10.3	14.0
FP43	13.7	11.7	15.1	13.9	-0.9	12.5	8.7	11.7	14.7
FP44	12.6	10.2	19.2	12.4	1.3	10.9	13.5	10.5	16.8
FP45	15.1	13.4	11.5	15.6	-3.0	14.4	4.6	13.2	12.4
FP46	14.8	12.9	13.4	15.3	-3.0	14.1	5.3	12.7	14.2
FP47	13.3	10.8	18.4	13.4	-0.6	11.9	10.6	11.0	17.0
FP48	12.9	10.4	20.0	12.9	0.0	11.4	12.1	10.6	18.1
FP49	11.8	10.4	12.1	11.2	4.7	9.8	17.0	10.6	10.1
FP50	11.2	10.4	7.6	10.5	6.4	8.9	20.8	10.6	5.5
AAD (%)			4.5		3.1		5.6		5.1

Tableau A5.23: Calcul des volumes critiques des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi- et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)
M1	376.9	378.0	-0.3	364.9	3.2	383.0	1.6
M2	393.2	394.7	-0.4	389.6	0.9	400.7	1.9
M3	347.4	349.1	-0.5	337.7	2.8	354.7	2.1
M4	348.2	349.6	-0.4	339.8	2.4	354.4	1.8
M5	393.1	393.8	-0.2	383.5	2.4	400.0	1.8
M6	405.4	406.8	-0.3	397.2	2.0	412.6	1.8
M7	535.0	533.2	0.3	530.3	0.9	543.4	1.6
M8	820.9	819.6	0.2	843.1	-2.7	842.1	2.6
M9	570.6	568.6	0.3	567.0	0.6	577.2	1.2
M10	594.6	592.2	0.4	588.7	1.0	599.8	0.9
M11	603.2	600.7	0.4	605.0	-0.3	612.0	1.5
M12	641.7	639.2	0.4	645.0	-0.5	654.0	1.9
M13	699.4	696.8	0.4	707.2	-1.1	712.1	1.8
M14	709.0	706.7	0.3	720.9	-1.7	723.0	2.0
M15	740.8	740.2	0.1	757.8	-2.3	758.0	2.3
M16	793.8	791.7	0.3	811.0	-2.2	811.0	2.2
M17	658.8	656.5	0.4	665.8	-1.1	670.3	1.7
M18	1000.6	1003.6	-0.3	1049.3	-4.9	1039.3	3.9
M19	1198.4	1199.1	-0.1	1273.0	-6.2	1252.1	4.5
M20	1020.4	1022.6	-0.2	1072.1	-5.1	1059.9	3.9
M21	1085.1	1086.7	-0.1	1144.8	-5.5	1129.5	4.1
M22	1155.5	1156.8	-0.1	1222.3	-5.8	1207.4	4.5
M23	1166.8	1167.9	-0.1	1239.1	-6.2	1218.4	4.4
M24	1494.7	1494.3	0.03	1615.4	-8.1	1581.6	5.8
M25	1251.8	1252.4	-0.05	1335.4	-6.7	1310.0	4.7
M26	1349.4	1349.5	0.0	1444.5	-7.0	1419.1	5.2
M27	1382.3	1382.1	0.01	1483.5	-7.3	1457.9	5.5
M28	1404.9	1404.7	0.01	1510.7	-7.5	1482.0	5.5
M29	382.7	384.5	-0.5	373.1	2.5	388.8	1.6
M30	622.9	620.7	0.4	623.9	-0.2	633.3	1.7
M31	746.3	744.3	0.3	758.9	-1.7	762.0	2.1
M32	1129.6	1131.4	-0.2	1193.9	-5.7	1178.1	4.3
M33	1388.8	1388.7	0.01	1488.6	-7.2	1464.9	5.5
AAD (%)			0.2		3.5		2.9

## ANNEXE 5

Tableau A5.24: Calcul des volumes critiques des fractions pétrolières.

FP	Riazi et Daubert	Corrélation proposée	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	399.9	415.2	-3.8	418.7	-4.7	416.9	-4.3
FP2	432.9	451.0	-4.2	455.6	-5.2	450.4	-4.0
FP3	438.9	466.1	-6.2	462.1	-5.3	459.9	-4.8
FP4	506.4	537.3	-6.1	526.4	-3.9	527.1	-4.1
FP5	367.9	384.5	-4.5	384.2	-4.4	386.1	-4.9
FP6	362.4	385.3	-6.3	383.2	-5.7	383.4	-5.8
FP7	466.4	485.3	-4.0	490.0	-5.1	483.3	-3.6
FP8	519.6	541.0	-4.1	542.3	-4.4	536.1	-3.2
FP9	400.1	413.9	-3.4	417.7	-4.4	416.4	-4.1
FP10	421.3	438.1	-4.0	442.8	-5.1	438.5	-4.1
FP11	451.6	472.6	-4.6	475.2	-5.2	469.8	-4.0
FP12	482.4	503.1	-4.3	506.0	-4.9	499.7	-3.6
FP13	474.6	504.9	-6.4	496.2	-4.5	495.9	-4.5
FP14	381.8	396.1	-3.7	397.5	-4.1	398.7	-4.4
FP15	423.1	439.0	-3.8	444.3	-5.0	439.9	-4.0
FP16	454.5	473.9	-4.3	478.0	-5.2	472.0	-3.8
FP17	471.8	492.6	-4.4	495.5	-5.0	489.4	-3.7
FP18	482.2	502.9	-4.3	505.8	-4.9	499.5	-3.6
FP19	511.8	533.4	-4.2	534.8	-4.5	528.6	-3.3
FP20	526.2	552.2	-4.9	547.1	-4.0	544.3	-3.5
FP21	628.8	653.5	-3.9	644.1	-2.4	643.2	-2.3
FP22	632.3	657.4	-4.0	645.4	-2.1	646.5	-2.2
FP23	613.7	633.4	-3.2	632.6	-3.1	626.4	-2.1
FP24	677.3	659.0	2.7	692.7	-2.3	683.6	-0.9
FP25	714.4	732.6	-2.6	726.1	-1.6	720.9	-0.9
FP26	772.2	789.0	-2.2	779.5	-0.9	776.5	-0.6
FP27	578.6	606.4	-4.8	595.9	-3.0	596.0	-3.0
FP28	683.3	705.7	-3.3	694.1	-1.6	694.6	-1.7
FP29	694.7	720.2	-3.7	701.7	-1.0	708.9	-2.0
FP30	528.4	552.7	-4.6	549.9	-4.1	545.8	-3.3
FP31	556.8	583.9	-4.9	575.7	-3.4	574.5	-3.2
FP32	627.2	654.8	-4.4	641.0	-2.2	643.0	-2.5
FP33	648.9	674.6	-4.0	659.9	-1.7	663.7	-2.3
FP34	646.4	677.9	-4.9	652.5	-0.9	666.6	-3.1
FP35	834.4	846.9	-1.5	836.9	-0.3	842.7	-1.0
FP36	902.0	911.6	-1.1	899.4	0.3	905.1	-0.3
FP37	808.0	830.9	-2.8	803.8	0.5	823.9	-2.0
FP38	830.7	853.9	-2.8	821.4	1.1	853.1	-2.7
FP39	806.4	831.5	-3.1	800.2	0.8	824.7	-2.3
FP40	838.7	863.7	-3.0	826.5	1.5	863.1	-2.9
FP41	1170.9	1167.4	0.3	1145.4	2.2	1148.1	1.9
FP42	1264.3	1254.3	0.8	1232.4	2.5	1229.3	2.8
FP43	1093.1	1103.8	-1.0	1062.7	2.8	1091.7	0.1
FP44	1221.2	1227.8	-0.5	1179.2	3.4	1207.4	1.1
FP45	970.1	987.1	-1.7	949.8	2.1	981.1	-1.1
FP46	1000.8	1019.5	-1.9	974.3	2.6	1013.1	-1.2
FP47	1157.3	1174.0	-1.4	1114.7	3.7	1157.7	0.0
FP48	1198.1	1213.8	-1.3	1150.9	3.9	1195.6	0.2
FP49	1280.8	1213.8	5.2	1252.8	2.2	1195.6	6.7
FP50	1372.8	1213.8	11.6	1336.0	2.7	1195.6	12.9
AAD (%)			3.7		3.2		3.0

## ANNEXE 5

Tableau A5.25: Calcul des facteurs de compressibilité critiques des mélanges

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Edmister	Dev (%)
M1	0.266	0.264	0.8	0.258	-2.9	0.267	0.4	0.268	-0.9
M2	0.263	0.263	-0.2	0.261	-0.7	0.263	0.0	0.268	-2.0
M3	0.268	0.266	0.6	0.266	-0.8	0.266	-0.6	0.270	-0.8
M4	0.268	0.266	0.5	0.268	-0.1	0.265	-0.9	0.270	-0.8
M5	0.264	0.263	0.2	0.259	-1.8	0.265	0.3	0.268	-1.4
M6	0.262	0.262	0.0	0.256	-2.3	0.264	0.6	0.267	-1.7
M7	0.252	0.253	-0.6	0.241	-4.1	0.256	1.7	0.260	-3.3
M8	0.227	0.226	0.8	0.222	-2.3	0.228	0.3	0.242	-6.5
M9	0.249	0.250	-0.5	0.238	-4.6	0.253	1.4	0.257	-3.1
M10	0.248	0.249	-0.7	0.236	-4.7	0.251	1.6	0.255	-2.9
M11	0.245	0.247	-0.5	0.235	-4.1	0.249	1.5	0.256	-4.3
M12	0.242	0.243	-0.5	0.232	-4.3	0.247	1.9	0.254	-4.8
M13	0.238	0.238	-0.3	0.228	-4.1	0.241	1.3	0.250	-5.0
M14	0.236	0.236	0.1	0.228	-3.6	0.239	1.2	0.250	-5.7
M15	0.234	0.233	0.4	0.226	-3.4	0.236	0.9	0.248	-6.0
M16	0.230	0.228	0.8	0.224	-2.8	0.231	0.4	0.244	-6.0
M17	0.240	0.241	-0.3	0.231	-3.9	0.244	1.5	0.253	-5.2
M18	0.205	0.205	-0.2	0.218	6.7	0.207	1.3	0.231	-13.0
M19	0.183	0.184	-0.5	0.217	18.6	0.184	0.4	0.220	-19.9
M20	0.202	0.202	-0.4	0.218	8.2	0.205	1.5	0.230	-14.3
M21	0.194	0.195	-0.5	0.218	12.0	0.197	1.5	0.227	-16.7
M22	0.187	0.188	-0.5	0.217	15.8	0.189	1.1	0.222	-18.6
M23	0.187	0.187	-0.3	0.217	16.6	0.187	0.5	0.222	-19.0
M24	0.158	0.158	0.1	0.220	39.0	0.150	-5.4	0.204	-28.8
M25	0.179	0.179	-0.2	0.218	21.7	0.178	-0.8	0.217	-21.1
M26	0.170	0.170	0.1	0.218	28.4	0.167	-1.9	0.211	-24.5
M27	0.167	0.166	0.1	0.218	30.8	0.163	-2.3	0.210	-26.0
M28	0.165	0.165	0.2	0.218	32.3	0.160	-3.1	0.209	-26.4
M29	0.264	0.264	0.2	0.261	-1.4	0.265	0.2	0.268	-1.3
M30	0.244	0.245	-0.4	0.234	-4.0	0.248	1.8	0.254	-4.3
M31	0.234	0.233	0.2	0.227	-3.1	0.236	1.0	0.247	-5.5
M32	0.191	0.192	-0.3	0.218	14.1	0.192	0.4	0.223	-16.8
M33	0.167	0.167	-0.2	0.219	31.7	0.162	-2.8	0.209	-25.6
AAD (%)			0.4		10.1		1.3		10.4

Tableau A5.26: Calcul des facteurs de compressibilité critiques des fractions pétrolières.

FP	Riazi et Daubert	Corrélation n proposée	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Edmister	Dev (%)
FP1	0.279	0.262	5.9	0.268	3.9	0.267	4.3
FP2	0.271	0.260	4.1	0.266	2.1	0.264	2.8
FP3	0.271	0.260	4.0	0.264	2.3	0.263	2.8
FP4	0.259	0.255	1.7	0.259	0.3	0.259	0.3
FP5	0.287	0.264	8.2	0.269	6.4	0.269	6.4
FP6	0.289	0.264	8.7	0.269	7.0	0.269	7.0
FP7	0.265	0.258	2.6	0.264	0.6	0.264	0.6
FP8	0.257	0.255	1.1	0.259	-0.7	0.258	-0.3
FP9	0.278	0.262	5.8	0.268	3.9	0.268	3.9
FP10	0.274	0.261	4.7	0.267	2.6	0.265	3.3
FP11	0.268	0.259	3.3	0.264	1.4	0.263	2.0
FP12	0.263	0.257	2.1	0.262	0.2	0.261	0.8
FP13	0.264	0.257	2.6	0.261	1.1	0.261	1.4
FP14	0.283	0.263	7.1	0.268	5.2	0.268	5.4
FP15	0.273	0.261	4.5	0.267	2.5	0.265	3.1
FP16	0.267	0.259	3.1	0.264	1.1	0.263	1.8
FP17	0.264	0.258	2.5	0.263	0.6	0.261	1.2
FP18	0.263	0.257	2.1	0.262	0.2	0.261	0.8
FP19	0.258	0.255	1.3	0.260	-0.5	0.259	-0.1
FP20	0.257	0.254	1.1	0.258	-0.4	0.258	-0.3
FP21	0.246	0.245	0.2	0.248	-1.0	0.248	-1.0
FP22	0.246	0.245	0.5	0.247	-0.7	0.248	-0.7
FP23	0.247	0.247	0.0	0.251	-1.5	0.251	-1.5
FP24	0.242	0.241	0.2	0.244	-1.1	0.249	-2.8
FP25	0.240	0.238	0.8	0.240	-0.3	0.240	-0.4
FP26	0.236	0.232	1.8	0.234	0.8	0.243	-2.9
FP27	0.251	0.250	0.5	0.253	-0.8	0.254	-1.4
FP28	0.242	0.240	0.7	0.243	-0.4	0.243	-0.4
FP29	0.241	0.238	1.2	0.241	0.1	0.247	-2.5
FP30	0.256	0.254	1.0	0.258	-0.6	0.257	-0.4
FP31	0.253	0.251	0.7	0.255	-0.7	0.256	-1.0
FP32	0.246	0.245	0.3	0.248	-0.8	0.251	-2.1
FP33	0.244	0.243	0.6	0.246	-0.5	0.250	-2.2
FP34	0.245	0.242	1.0	0.245	0.1	0.250	-2.1
FP35	0.234	0.225	3.6	0.228	2.5	0.240	-2.7
FP36	0.231	0.218	5.7	0.221	4.5	0.221	4.5
FP37	0.235	0.227	3.7	0.229	2.6	0.241	-2.5
FP38	0.235	0.223	4.8	0.226	3.5	0.240	-2.3
FP39	0.235	0.226	3.9	0.229	2.8	0.241	-2.4
FP40	0.234	0.222	5.3	0.225	3.9	0.225	3.9
FP41	0.226	0.189	16.2	0.193	14.6	0.193	14.6
FP42	0.225	0.180	19.8	0.183	18.4	0.220	2.2
FP43	0.228	0.195	14.2	0.200	12.3	0.227	0.2
FP44	0.226	0.183	19.3	0.187	17.3	0.222	2.0
FP45	0.230	0.209	9.4	0.212	7.8	0.233	-1.2
FP46	0.230	0.205	10.9	0.209	9.1	0.232	-0.8
FP47	0.227	0.188	17.2	0.193	15.1	0.224	1.3
FP48	0.227	0.184	18.9	0.189	16.8	0.223	1.9
FP49	0.224	0.184	17.9	0.182	18.8	0.223	0.7
FP50	0.224	0.184	17.7	0.173	22.8	0.223	0.5
AAD (%)			5.4		4.5		2.2



Tableau A5.27: Calcul des indices de réfraction des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
M1	1.4058	1.4074	0.11	1.4015	-0.3	1.4071	0.1	1.4061	0.0
M2	1.4493	1.4501	0.05	1.4352	-1.0	1.4515	0.2	1.4482	-0.1
M3	1.4226	1.4231	0.03	1.4137	-0.6	1.4262	0.3	1.4212	-0.1
M4	1.4361	1.4366	0.03	1.4235	-0.9	1.4396	0.2	1.4347	-0.1
M5	1.4284	1.4285	0.01	1.4203	-0.6	1.4314	0.2	1.4270	-0.1
M6	1.4349	1.4353	0.03	1.4241	-0.8	1.4357	0.1	1.4338	-0.1
M7	1.4384	1.4380	-0.03	1.4327	-0.4	1.4405	0.1	1.4370	-0.1
M8	1.4532	1.4532	0.00	1.4482	-0.3	1.4532	0.0	1.4526	0.0
M9	1.4451	1.4448	-0.02	1.4376	-0.5	1.4458	0.0	1.4439	-0.1
M10	1.4436	1.4435	-0.01	1.4362	-0.5	1.4431	0.0	1.4427	-0.1
M11	1.4494	1.4492	-0.02	1.4425	-0.5	1.4510	0.1	1.4483	-0.1
M12	1.4436	1.4434	-0.01	1.4391	-0.3	1.4453	0.1	1.4426	-0.1
M13	1.4495	1.4494	0.00	1.4437	-0.4	1.4499	0.0	1.4488	0.0
M14	1.4528	1.4527	-0.01	1.4470	-0.4	1.4540	0.1	1.4519	-0.1
M15	1.4539	1.4539	0.00	1.4483	-0.4	1.4550	0.1	1.4532	-0.1
M16	1.4532	1.4532	0.00	1.4478	-0.4	1.4533	0.0	1.4526	0.0
M17	1.4513	1.4512	-0.01	1.4450	-0.4	1.4527	0.1	1.4504	-0.1
M18	1.4574	1.4575	0.01	1.4532	-0.3	1.4570	0.0	1.4570	0.0
M19	1.4623	1.4623	0.00	1.4581	-0.3	1.4614	-0.1	1.4619	0.0
M20	1.4588	1.4589	0.01	1.4546	-0.3	1.4587	0.0	1.4584	0.0
M21	1.4599	1.4600	0.01	1.4559	-0.3	1.4596	0.0	1.4595	0.0
M22	1.4579	1.4580	0.01	1.4547	-0.2	1.4572	-0.1	1.4576	0.0
M23	1.4625	1.4626	0.01	1.4584	-0.3	1.4620	0.0	1.4621	0.0
M24	1.4655	1.4654	0.00	1.4620	-0.2	1.4643	-0.1	1.4650	0.0
M25	1.4646	1.4646	0.00	1.4601	-0.3	1.4636	-0.1	1.4642	0.0
M26	1.4623	1.4623	0.00	1.4589	-0.2	1.4612	-0.1	1.4619	0.0
M27	1.4613	1.4614	0.00	1.4586	-0.2	1.4604	-0.1	1.4609	0.0
M28	1.4632	1.4632	0.00	1.4601	-0.2	1.4622	-0.1	1.4627	0.0
M29	1.4334	1.4335	0.01	1.4221	-0.8	1.4347	0.1	1.4318	-0.1
M30	1.4449	1.4448	-0.01	1.4391	-0.4	1.4460	0.1	1.4439	-0.1
M31	1.4512	1.4512	0.00	1.4457	-0.4	1.4514	0.0	1.4506	0.0
M32	1.4603	1.4604	0.00	1.4560	-0.3	1.4593	-0.1	1.4600	0.0
M33	1.4610	1.4610	0.00	1.4581	-0.2	1.4597	-0.1	1.4607	0.0
AAD (%)			0.01		0.4		0.08		0.05

Tableau A5.28: Calcul des indices de réfraction des fractions pétrolières.

FP	Expérience	Corrélation proposée	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
FP1	1.3870	1.4024	-1.1	1.3892	-0.2	1.3881	-0.1	1.4002	-1.0
FP2	1.3991	1.4123	-0.9	1.3999	-0.1	1.4006	-0.1	1.4103	-0.8
FP3	1.4138	1.4211	-0.5	1.4121	0.1	1.4166	-0.2	1.4189	-0.4
FP4	1.4301	1.4321	-0.1	1.4262	0.3	1.4324	-0.2	1.4304	0.0
FP5	1.3812	1.3958	-1.1	1.3833	-0.2	1.3826	-0.1	1.3931	-0.9
FP6	1.3909	1.4024	-0.8	1.3916	0.0	1.3941	-0.2	1.3993	-0.6
FP7	1.4116	1.4187	-0.5	1.4069	0.3	1.4085	0.2	1.4169	-0.4
FP8	1.4239	1.4279	-0.3	1.4182	0.4	1.4215	0.2	1.4263	-0.2
FP9	1.3902	1.4008	-0.8	1.3870	0.2	1.3854	0.3	1.3987	-0.6
FP10	1.3995	1.4088	-0.7	1.3958	0.3	1.3960	0.3	1.4068	-0.5
FP11	1.4118	1.4180	-0.4	1.4068	0.4	1.4089	0.2	1.4161	-0.3
FP12	1.4165	1.4224	-0.4	1.4117	0.3	1.4141	0.2	1.4207	-0.3
FP13	1.4288	1.4281	0.0	1.4210	0.5	1.4269	0.1	1.4262	0.2
FP14	1.3880	1.3966	-0.6	1.3832	0.3	1.3816	0.5	1.3943	-0.5
FP15	1.3984	1.4082	-0.7	1.3950	0.2	1.3947	0.3	1.4063	-0.6
FP16	1.4100	1.4172	-0.5	1.4054	0.3	1.4071	0.2	1.4154	-0.4
FP17	1.4155	1.4210	-0.4	1.4100	0.4	1.4124	0.2	1.4192	-0.3
FP18	1.4170	1.4224	-0.4	1.4116	0.4	1.4141	0.2	1.4207	-0.3
FP19	1.4250	1.4270	-0.1	1.4172	0.5	1.4204	0.3	1.4254	0.0
FP20	1.4271	1.4314	-0.3	1.4241	0.2	1.4288	-0.1	1.4298	-0.2
FP21	1.4401	1.4403	0.0	1.4358	0.3	1.4412	-0.1	1.4390	0.1
FP22	1.4442	1.4432	0.1	1.4391	0.4	1.4455	-0.1	1.4417	0.2
FP23	1.4354	1.4368	-0.1	1.4296	0.4	1.4335	0.1	1.4355	0.0
FP24	1.4412	1.4435	-0.2	1.4354	0.4	1.4396	0.1	1.4422	-0.1
FP25	1.4461	1.4456	0.0	1.4403	0.4	1.4454	0.1	1.4443	0.1
FP26	1.4508	1.4480	0.2	1.4451	0.4	1.4505	0.0	1.4468	0.3
FP27	1.4404	1.4375	0.2	1.4324	0.6	1.4383	0.1	1.4360	0.3
FP28	1.4493	1.4452	0.3	1.4418	0.5	1.4479	0.1	1.4438	0.4
FP29	1.4545	1.4465	0.5	1.4464	0.6	1.4538	0.0	1.4451	0.6
FP30	1.4300	1.4306	0.0	1.4225	0.5	1.4267	0.2	1.4290	0.1
FP31	1.4376	1.4351	0.2	1.4289	0.6	1.4345	0.2	1.4336	0.3
FP32	1.4465	1.4414	0.4	1.4378	0.6	1.4442	0.2	1.4400	0.4
FP33	1.4503	1.4444	0.4	1.4417	0.6	1.4489	0.1	1.4428	0.5
FP34	1.4565	1.4460	0.7	1.4480	0.6	1.4575	-0.1	1.4444	0.8
FP35	1.4568	1.4436	0.9	1.4493	0.5	1.4550	0.1	1.4426	1.0
FP36	1.4598	1.4457	1.0	1.4530	0.5	1.4589	0.1	1.4448	1.0
FP37	1.4685	1.4436	1.7	1.4563	0.8	1.4649	0.2	1.4423	1.8
FP38	1.4730	1.4446	1.9	1.4607	0.8	1.4704	0.2	1.4433	2.0
FP39	1.4703	1.4438	1.8	1.4582	0.8	1.4676	0.2	1.4425	1.9
FP40	1.4715	1.4450	1.8	1.4633	0.6	1.4737	-0.1	1.4437	1.9
FP41	1.4729	1.4518	1.4	1.4653	0.5	1.4723	0.0	1.4512	1.5
FP42	1.4748	1.4536	1.4	1.4678	0.5	1.4744	0.0	1.4532	1.5
FP43	1.4830	1.4504	2.2	1.4709	0.8	1.4805	0.2	1.4495	2.3
FP44	1.4878	1.4545	2.2	1.4753	0.8	1.4852	0.2	1.4539	2.3
FP45	1.4780	1.4480	2.0	1.4665	0.8	1.4761	0.1	1.4469	2.1
FP46	1.4836	1.4487	2.4	1.4706	0.9	1.4813	0.2	1.4476	2.4
FP47	1.4913	1.4433	3.2	1.4776	0.9	1.4890	0.2	1.4505	2.7
FP48	1.4940	1.4520	2.8	1.4795	1.0	1.4913	0.2	1.4512	2.9
FP49	1.4683	1.4535	1.0	1.4647	0.2	1.4704	-0.1	1.4531	1.0
FP50	1.4719	1.4548	1.2	1.4685	0.2	1.4744	-0.2	1.4545	1.2
AAD (%)			0.8		0.5		0.2		0.8

ANNEXE 5

Tableau A5.29: Calcul des indices de corrélation des mélanges d'hydrocarbures.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
M1	0.245	0.246	-0.34	0.246	-0.1	0.246	-0.4	0.246	-0.2
M2	0.268	0.268	-0.15	0.268	-0.1	0.270	-0.5	0.268	0.1
M3	0.254	0.254	-0.10	0.254	-0.1	0.256	-0.9	0.254	0.2
M4	0.261	0.261	-0.10	0.262	-0.1	0.263	-0.8	0.261	0.1
M5	0.257	0.257	-0.03	0.257	-0.1	0.259	-0.7	0.257	0.2
M6	0.261	0.261	-0.07	0.261	-0.1	0.261	-0.3	0.260	0.1
M7	0.263	0.262	0.08	0.263	-0.1	0.264	-0.5	0.262	0.2
M8	0.270	0.270	-0.01	0.270	0.0	0.270	0.0	0.270	0.1
M9	0.266	0.266	0.05	0.266	-0.1	0.267	-0.2	0.266	0.2
M10	0.265	0.265	0.03	0.265	-0.1	0.265	0.0	0.265	0.1
M11	0.268	0.268	0.04	0.268	-0.1	0.269	-0.4	0.268	0.2
M12	0.265	0.265	0.04	0.265	0.0	0.266	-0.4	0.265	0.2
M13	0.268	0.268	0.01	0.268	0.0	0.269	-0.1	0.268	0.1
M14	0.270	0.270	0.01	0.270	0.0	0.271	-0.3	0.270	0.1
M15	0.271	0.271	0.01	0.271	0.0	0.271	-0.2	0.270	0.1
M16	0.270	0.270	-0.01	0.270	0.0	0.270	-0.1	0.270	0.1
M17	0.269	0.269	0.02	0.269	0.0	0.270	-0.3	0.269	0.1
M18	0.272	0.273	-0.02	0.273	0.0	0.272	0.0	0.272	0.1
M19	0.275	0.275	-0.01	0.275	0.0	0.275	0.1	0.275	0.1
M20	0.273	0.273	-0.02	0.273	0.0	0.273	0.0	0.273	0.1
M21	0.274	0.274	-0.02	0.274	0.0	0.274	0.0	0.274	0.1
M22	0.273	0.273	-0.02	0.273	0.0	0.272	0.1	0.273	0.1
M23	0.275	0.275	-0.02	0.275	0.0	0.275	0.1	0.275	0.1
M24	0.277	0.277	0.01	0.277	0.0	0.276	0.2	0.276	0.1
M25	0.276	0.276	-0.01	0.276	0.0	0.276	0.2	0.276	0.1
M26	0.275	0.275	0.00	0.275	0.0	0.274	0.2	0.275	0.1
M27	0.275	0.275	0.00	0.275	0.0	0.274	0.2	0.274	0.1
M28	0.275	0.276	0.00	0.276	0.0	0.275	0.2	0.275	0.1
M29	0.260	0.260	-0.02	0.260	-0.1	0.261	-0.4	0.259	0.2
M30	0.266	0.266	0.03	0.266	-0.1	0.267	-0.3	0.266	0.1
M31	0.269	0.269	0.00	0.269	0.0	0.269	-0.1	0.269	0.1
M32	0.274	0.274	-0.01	0.274	0.0	0.274	0.2	0.274	0.0
M33	0.274	0.274	0.00	0.274	0.0	0.274	0.2	0.274	0.1
AAD (%)			0.04		0.05		0.3		0.1

## ANNEXE 5

Tableau A5.30: Calcul des indices de corrélation des fractions pétrolières.

FP	Définition	Corrélation proposée	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0.235	0.244	-3.4	0.237	-0.6	0.236	-0.2	0.243	-3.0
FP2	0.242	0.246	-1.8	0.242	-0.1	0.243	-0.3	0.248	-2.5
FP3	0.250	0.247	0.9	0.248	0.7	0.251	-0.6	0.252	-1.1
FP4	0.258	0.252	2.6	0.255	1.2	0.260	-0.5	0.259	0.0
FP5	0.232	0.241	-3.7	0.234	-0.5	0.233	-0.3	0.239	-2.8
FP6	0.238	0.241	-1.4	0.237	0.0	0.239	-0.7	0.242	-1.9
FP7	0.249	0.249	-0.1	0.246	1.1	0.247	0.7	0.251	-1.1
FP8	0.255	0.252	1.2	0.252	1.4	0.254	0.5	0.256	-0.5
FP9	0.237	0.243	-2.6	0.236	0.6	0.235	1.1	0.242	-1.9
FP10	0.242	0.245	-1.3	0.240	0.8	0.240	0.8	0.246	-1.6
FP11	0.249	0.248	0.3	0.246	1.2	0.247	0.6	0.251	-0.9
FP12	0.251	0.250	0.5	0.248	1.2	0.250	0.5	0.253	-0.9
FP13	0.258	0.250	3.0	0.253	2.0	0.257	0.4	0.256	0.5
FP14	0.236	0.242	-2.5	0.234	1.0	0.232	1.5	0.239	-1.4
FP15	0.242	0.245	-1.6	0.240	0.7	0.240	0.8	0.246	-1.7
FP16	0.248	0.248	-0.1	0.245	1.1	0.246	0.6	0.251	-1.1
FP17	0.251	0.249	0.6	0.247	1.3	0.249	0.7	0.253	-0.8
FP18	0.251	0.250	0.6	0.248	1.3	0.250	0.6	0.253	-0.8
FP19	0.256	0.252	1.6	0.251	1.8	0.253	0.9	0.256	-0.1
FP20	0.257	0.253	1.6	0.254	0.9	0.258	-0.4	0.258	-0.6
FP21	0.264	0.257	2.5	0.260	1.2	0.264	-0.2	0.263	0.2
FP22	0.266	0.257	3.2	0.262	1.5	0.266	-0.3	0.264	0.5
FP23	0.261	0.256	1.9	0.257	1.4	0.260	0.4	0.261	0.0
FP24	0.264	0.259	2.1	0.260	1.4	0.263	0.3	0.265	-0.2
FP25	0.267	0.260	2.6	0.263	1.5	0.266	0.1	0.266	0.3
FP26	0.269	0.261	2.9	0.265	1.5	0.269	0.1	0.267	0.8
FP27	0.264	0.255	3.3	0.259	2.0	0.263	0.4	0.261	0.9
FP28	0.268	0.259	3.5	0.263	1.9	0.268	0.3	0.266	1.1
FP29	0.271	0.259	4.3	0.265	2.1	0.271	0.1	0.266	1.8
FP30	0.258	0.253	2.2	0.254	1.8	0.257	0.7	0.258	0.2
FP31	0.262	0.254	3.1	0.257	2.1	0.261	0.6	0.260	0.8
FP32	0.267	0.257	3.7	0.261	2.1	0.266	0.4	0.264	1.3
FP33	0.269	0.258	4.1	0.263	2.1	0.268	0.3	0.265	1.4
FP34	0.272	0.258	5.1	0.266	2.3	0.273	-0.2	0.266	2.3
FP35	0.272	0.263	3.5	0.267	1.8	0.271	0.3	0.265	2.7
FP36	0.274	0.264	3.5	0.269	1.7	0.273	0.2	0.266	2.8
FP37	0.278	0.262	5.7	0.270	2.8	0.276	0.7	0.265	4.8
FP38	0.281	0.263	6.2	0.272	2.9	0.279	0.5	0.265	5.4
FP39	0.279	0.263	6.0	0.271	2.9	0.278	0.5	0.265	5.1
FP40	0.280	0.263	5.9	0.274	2.2	0.281	-0.4	0.265	5.1
FP41	0.280	0.268	4.4	0.275	1.9	0.280	0.1	0.269	4.0
FP42	0.281	0.269	4.4	0.277	1.7	0.281	0.1	0.270	3.9
FP43	0.286	0.267	6.4	0.278	2.8	0.284	0.4	0.268	6.0
FP44	0.288	0.269	6.7	0.280	2.9	0.287	0.4	0.271	6.0
FP45	0.283	0.266	6.2	0.275	2.7	0.282	0.3	0.267	5.6
FP46	0.286	0.266	6.9	0.277	3.0	0.285	0.4	0.268	6.4
FP47	0.290	0.268	7.4	0.281	3.2	0.289	0.4	0.269	7.2
FP48	0.291	0.269	7.7	0.282	3.3	0.290	0.5	0.269	7.5
FP49	0.278	0.269	3.2	0.275	1.1	0.279	-0.4	0.270	2.8
FP50	0.280	0.270	3.6	0.277	1.0	0.281	-0.5	0.271	3.2
AAD (%)			3.2		1.7		0.5		2.3

ANNEXE 5

Tableau A5.31: Calcul des facteurs de caractérisation Kuop des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Définition	Dev (%)	Whitson	Dev (%)
M1	12.0	12.0	0.26	11.9	0.8	11.9	1.1
M2	11.2	11.1	0.24	11.1	0.6	11.1	0.5
M3	11.5	11.5	0.03	11.4	1.0	11.4	1.1
M4	11.2	11.2	0.02	11.1	0.9	11.1	0.9
M5	11.6	11.6	-0.03	11.5	0.8	11.5	0.9
M6	11.5	11.5	0.11	11.4	0.8	11.4	1.0
M7	11.8	11.8	-0.07	11.8	0.4	11.8	0.7
M8	12.3	12.3	0.03	12.2	0.2	12.2	0.5
M9	11.8	11.8	-0.04	11.8	0.4	11.8	0.7
M10	12.0	12.0	-0.02	11.9	0.4	11.9	0.8
M11	11.8	11.8	-0.03	11.8	0.3	11.7	0.6
M12	12.0	12.0	-0.01	12.0	0.3	12.0	0.7
M13	12.1	12.1	0.01	12.0	0.2	12.0	0.6
M14	12.0	12.0	0.00	12.0	0.2	12.0	0.5
M15	12.1	12.1	0.02	12.0	0.2	12.0	0.5
M16	12.2	12.2	0.03	12.2	0.2	12.1	0.5
M17	11.9	11.9	-0.01	11.9	0.2	11.9	0.6
M18	12.5	12.5	-0.01	12.5	0.1	12.5	0.2
M19	12.7	12.7	-0.01	12.7	0.1	12.7	-0.2
M20	12.5	12.5	-0.01	12.5	0.1	12.5	0.1
M21	12.6	12.6	-0.01	12.6	0.1	12.6	0.0
M22	12.7	12.7	-0.02	12.7	0.1	12.7	-0.1
M23	12.6	12.6	0.00	12.6	0.1	12.7	-0.2
M24	12.9	12.9	0.00	12.9	0.1	13.1	-1.0
M25	12.7	12.7	0.00	12.7	0.1	12.7	-0.4
M26	12.9	12.9	0.02	12.8	0.1	12.9	-0.6
M27	12.9	12.9	0.01	12.9	0.1	13.0	-0.6
M28	12.9	12.9	0.01	12.9	0.1	13.0	-0.7
M29	11.5	11.5	0.02	11.4	0.9	11.4	1.0
M30	12.0	12.0	-0.02	11.9	0.3	11.9	0.6
M31	12.1	12.1	0.02	12.1	0.2	12.1	0.5
M32	12.6	12.6	-0.01	12.6	0.1	12.6	-0.1
M33	12.9	12.9	0.00	12.9	0.1	13.0	-0.7
AAD (%)			<b>0.03</b>		<b>0.32</b>		<b>0.58</b>

Tableau A5.32: Calcul des chaleurs spécifiques à 1000K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Thinh et coll.	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)	Benson	Dev (%)
M1	350.9	346.1	1.4	345.7	1.5	343.8	2.0	346.0	1.4
M2	367.3	360.6	1.8	360.2	1.9	358.1	2.5	360.2	1.9
M3	328.3	322.5	1.8	321.9	1.9	319.2	2.8	322.6	1.7
M4	326.4	320.8	1.7	320.1	1.9	317.6	2.7	320.8	1.7
M5	370.4	364.0	1.7	363.4	1.9	360.8	2.6	363.8	1.8
M6	373.6	368.6	1.3	368.1	1.5	366.3	1.9	368.1	1.5
M7	501.7	493.5	1.6	492.8	1.8	490.1	2.3	492.9	1.8
M8	760.3	751.4	1.2	749.5	1.4	748.1	1.6	750.3	1.3
M9	525.2	518.7	1.2	517.8	1.4	515.9	1.8	518.0	1.4
M10	539.3	535.2	0.8	534.2	1.0	532.9	1.2	534.6	0.9
M11	563.2	554.0	1.6	552.9	1.8	550.5	2.3	553.1	1.8
M12	601.5	591.8	1.6	590.6	1.8	588.1	2.2	590.9	1.8
M13	645.1	637.7	1.2	636.2	1.4	634.6	1.6	636.8	1.3
M14	662.8	652.2	1.6	650.8	1.8	648.5	2.1	651.2	1.7
M15	694.4	683.3	1.6	681.7	1.8	679.5	2.1	682.2	1.8
M16	733.9	725.5	1.1	723.8	1.4	722.3	1.6	724.5	1.3
M17	615.7	605.7	1.6	604.4	1.8	602.1	2.2	604.7	1.8
M18	932.5	921.8	1.1	919.4	1.4	918.3	1.5	920.7	1.3
M19	1114.5	1101.7	1.1	1098.8	1.4	1098.1	1.5	1100.6	1.2
M20	954.9	942.0	1.3	939.6	1.6	938.2	1.7	940.8	1.5
M21	1014.9	1001.4	1.3	998.8	1.6	997.5	1.7	1000.2	1.4
M22	1077.0	1064.7	1.1	1061.8	1.4	1060.9	1.5	1063.6	1.3
M23	1090.0	1075.4	1.3	1072.6	1.6	1071.6	1.7	1074.2	1.4
M24	1396.4	1377.6	1.3	1373.8	1.6	1373.4	1.7	1376.3	1.4
M25	1163.5	1149.9	1.2	1146.9	1.4	1146.4	1.5	1148.8	1.3
M26	1256.1	1242.0	1.1	1238.7	1.4	1238.2	1.4	1240.8	1.2
M27	1293.0	1275.9	1.3	1272.5	1.6	1271.7	1.6	1274.7	1.4
M28	1312.9	1295.8	1.3	1292.3	1.6	1291.6	1.6	1294.5	1.4
M29	352.3	347.8	1.3	347.2	1.4	345.3	2.0	347.6	1.3
M30	579.1	570.8	1.4	569.7	1.6	567.5	2.0	570.0	1.6
M31	689.7	681.6	1.2	680.0	1.4	678.4	1.6	680.6	1.3
M32	1046.3	1036.4	1.0	1033.6	1.2	1033.1	1.3	1035.3	1.1
M33	1291.0	1277.6	1.0	1274.1	1.3	1273.7	1.3	1276.4	1.1
AAD (%)			1.3		1.6		1.9		1.5

Tableau A5.33: Calcul des chaleurs spécifiques à 298K des fractions pétrolières.

N°	API	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)
FP1	163.2	155.1	5.0	157.9	3.3
FP2	173.9	167.8	3.5	147.1	15.4
FP3	171.9	170.3	0.9	130.6	24.0
FP4	195.7	197.0	-0.6	161.5	17.5
FP5	150.7	143.0	5.1	125.0	17.1
FP6	145.3	140.6	3.2	97.4	33.0
FP7	185.8	180.7	2.7	160.1	13.9
FP8	204.4	201.5	1.4	179.6	12.2
FP9	164.1	155.2	5.4	146.2	10.9
FP10	170.2	163.3	4.1	145.4	14.6
FP11	179.4	175.1	2.4	149.2	16.8
FP12	190.9	187.0	2.1	164.0	14.1
FP13	184.0	184.5	-0.3	145.6	20.9
FP14	157.2	148.3	5.6	138.6	11.8
FP15	171.4	164.0	4.3	148.7	13.2
FP16	181.2	176.1	2.8	153.7	15.2
FP17	186.9	182.9	2.2	158.9	15.0
FP18	190.8	186.9	2.1	163.9	14.1
FP19	201.5	198.5	1.5	175.9	12.7
FP20	205.0	204.4	0.3	176.6	13.8
FP21	244.4	244.4	0.0	224.0	8.3
FP22	244.6	244.9	-0.1	222.9	8.9
FP23	240.5	238.0	1.0	222.0	7.7
FP24	265.5	260.6	1.8	249.8	5.9
FP25	279.3	275.8	1.3	264.0	5.5
FP26	302.2	298.5	1.2	288.1	4.7
FP27	224.2	225.1	-0.4	199.2	11.1
FP28	265.3	264.7	0.2	247.1	6.8
FP29	268.2	270.3	-0.8	249.1	7.1
FP30	206.6	205.1	0.7	179.8	12.9
FP31	216.2	216.5	-0.1	189.8	12.2
FP32	242.8	244.1	-0.5	221.1	8.9
FP33	250.5	251.9	-0.5	229.2	8.5
FP34	246.9	252.6	-2.3	222.9	9.7
FP35	327.2	328.6	-0.4	313.7	4.1
FP36	354.8	354.9	0.0	341.6	3.7
FP37	312.5	322.2	-3.1	296.3	5.2
FP38	320.3	332.7	-3.9	303.7	5.2
FP39	310.9	322.5	-3.7	294.1	5.4
FP40	322.6	336.8	-4.4	305.7	5.2
FP41	465.5	458.7	1.4	448.8	3.6
FP42	505.2	493.3	2.4	486.2	3.8
FP43	428.3	434.8	-1.5	412.7	3.7
FP44	481.2	482.3	-0.2	463.7	3.6
FP45	377.5	387.2	-2.6	362.4	4.0
FP46	388.6	401.0	-3.2	373.2	4.0
FP47	452.1	463.0	-2.4	435.5	3.7
FP48	468.5	479.4	-2.3	451.4	3.6
FP49	514.4	497.2	3.3	494.6	3.8
FP50	552.8	532.6	3.7	530.2	4.1
AAD (%)			2.1		9.9

## ANNEXE 5

Tableau A5.34: Calcul des chaleurs spécifiques à 1000 K des fractions pétrolières.

N°	API	Corrélation proposée	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)
FP1	360.3	373.2	-3.6	373.5	-3.7	370.7	-2.9
FP2	389.8	403.1	-3.4	329.1	15.6	400.5	-2.7
FP3	398.0	411.2	-3.3	287.3	27.8	408.6	-2.7
FP4	446.1	471.7	-5.7	354.7	20.5	468.9	-5.1
FP5	333.8	345.8	-3.6	281.8	15.6	343.5	-2.9
FP6	325.5	343.2	-5.4	217.0	33.3	340.8	-4.7
FP7	421.2	432.6	-2.7	357.1	15.2	429.9	-2.1
FP8	467.7	480.2	-2.7	398.9	14.7	477.4	-2.1
FP9	361.1	372.8	-3.2	330.0	8.6	370.4	-2.6
FP10	378.8	392.4	-3.6	326.1	13.9	389.9	-2.9
FP11	408.4	420.4	-2.9	331.8	18.7	417.8	-2.3
FP12	436.2	447.3	-2.5	364.8	16.4	444.6	-1.9
FP13	424.2	443.6	-4.6	319.4	24.7	440.8	-3.9
FP14	346.1	357.1	-3.2	313.0	9.6	354.7	-2.5
FP15	380.5	393.7	-3.5	334.0	12.2	391.2	-2.8
FP16	410.5	422.4	-2.9	342.7	16.5	419.8	-2.3
FP17	426.8	438.0	-2.6	353.4	17.2	435.3	-2.0
FP18	436.0	447.1	-2.5	364.5	16.4	444.4	-1.9
FP19	461.2	473.4	-2.6	390.7	15.3	470.6	-2.0
FP20	468.3	487.5	-4.1	390.2	16.7	484.7	-3.5
FP21	543.3	577.4	-6.3	497.1	8.5	574.3	-5.7
FP22	538.1	581.9	-8.2	493.5	8.3	578.6	-7.5
FP23	541.8	562.3	-3.8	494.6	8.7	559.3	-3.2
FP24	591.5	614.4	-3.9	558.1	5.7	611.3	-3.3
FP25	616.1	648.8	-5.3	589.4	4.3	645.6	-4.8
FP26	661.6	699.7	-5.8	644.3	2.6	696.4	-5.3
FP27	502.2	534.3	-6.4	440.2	12.3	531.3	-5.8
FP28	581.4	625.5	-7.6	549.3	5.5	622.1	-7.0
FP29	580.3	639.2	-10.1	552.3	4.8	635.7	-9.5
FP30	472.3	488.9	-3.5	398.2	15.7	486.1	-2.9
FP31	488.5	514.8	-5.4	419.4	14.1	511.9	-4.8
FP32	535.8	577.0	-7.7	489.5	8.6	574.0	-7.1
FP33	546.7	597.8	-9.4	507.4	7.2	594.4	-8.7
FP34	528.0	601.2	-13.9	491.6	6.9	597.6	-13.2
FP35	713.2	764.2	-7.2	703.1	1.4	760.9	-6.7
FP36	772.2	822.7	-6.5	767.0	0.7	819.4	-6.1
FP37	672.7	753.0	-11.9	659.6	2.0	749.3	-11.4
FP38	691.8	777.3	-12.4	675.8	2.3	773.4	-11.8
FP39	669.4	754.4	-12.7	654.1	2.3	750.6	-12.1
FP40	700.3	787.2	-12.4	680.0	2.9	783.3	-11.9
FP41	1015.9	1054.6	-3.8	1012.9	0.3	1051.5	-3.5
FP42	1102.5	1131.1	-2.6	1098.8	0.3	1128.1	-2.3
FP43	943.7	1004.6	-6.4	926.5	1.8	1000.9	-6.1
FP44	1065.2	1108.6	-4.1	1043.8	2.0	1105.4	-3.8
FP45	825.6	898.4	-8.8	810.8	1.8	894.7	-8.4
FP46	858.9	930.1	-8.3	834.6	2.8	926.2	-7.8
FP47	1010.7	1069.4	-5.8	977.4	3.3	1065.5	-5.4
FP48	1048.7	1106.2	-5.5	1013.8	3.3	1102.3	-5.1
FP49	1120.6	1139.0	-1.6	1119.0	0.1	1136.1	-1.4
FP50	1202.9	1218.2	-1.3	1200.0	0.2	1215.2	-1.0
AAD (%)			5.5		9.5		5.0



Tableau A5.35: Calcul des enthalpies à 298K et 1000K des mélanges d'hydrocarbures.

N°	298 K			1000 K				
	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)
M1	25862.2	25733.8	0.50	209306.3	208656.7	0.3	208478.8	0.4
M2	24752.1	24773.8	-0.09	215483.7	214996.9	0.2	214685.0	0.4
M3	22684.4	22567.4	0.52	192222.6	191939.5	0.1	191464.7	0.4
M4	22130.8	22045.0	0.39	190658.6	190492.6	0.1	190152.0	0.3
M5	25864.6	25817.6	0.18	218146.4	217753.7	0.2	217155.2	0.5
M6	26702.7	26734.9	-0.12	222282.0	221934.1	0.2	221621.5	0.3
M7	35930.7	36049.4	-0.33	299120.5	298373.5	0.2	297228.6	0.6
M8	57345.7	57324.8	0.04	460146.9	459822.4	0.1	459016.1	0.2
M9	38650.7	38693.3	-0.11	315901.3	315327.5	0.2	314593.8	0.4
M10	41027.4	41040.7	-0.03	327613.0	327133.2	0.1	326785.4	0.3
M11	40428.6	40470.5	-0.10	336213.8	335659.9	0.2	334495.8	0.5
M12	43820.8	43849.3	-0.07	359988.3	359516.2	0.1	358202.8	0.5
M13	48206.2	48212.3	-0.01	389610.5	389232.8	0.1	388410.2	0.3
M14	48322.2	48318.7	0.01	397114.6	396720.5	0.1	395474.3	0.4
M15	50814.9	50793.4	0.04	416315.1	415991.4	0.1	414730.4	0.4
M16	55268.8	55252.4	0.03	444110.9	443774.0	0.1	442969.0	0.3
M17	44583.2	44593.9	-0.02	368253.6	367814.4	0.1	366589.8	0.5
M18	71054.5	71039.8	0.02	565909.2	565557.1	0.1	564924.6	0.2
M19	85352.9	85362.7	-0.01	677444.4	676942.7	0.1	676633.8	0.1
M20	72151.0	72133.7	0.02	577669.0	577305.2	0.1	576479.8	0.2
M21	76928.6	76919.1	0.01	614536.8	614129.3	0.1	613387.5	0.2
M22	82721.1	82726.3	-0.01	654742.5	654279.5	0.1	653801.1	0.1
M23	82710.4	82711.6	0.00	660350.2	659867.6	0.1	659305.2	0.2
M24	107013.6	107025.4	-0.01	847889.7	847280.1	0.1	847054.4	0.1
M25	89057.6	89076.1	-0.02	707227.6	706676.2	0.1	706504.3	0.1
M26	96811.8	96834.3	-0.02	764676.4	764081.2	0.1	763905.3	0.1
M27	99188.8	99215.2	-0.03	785118.2	784500.3	0.1	784103.4	0.1
M28	100608.6	100634.6	-0.03	797271.3	796641.7	0.1	796322.8	0.1
M29	25130.3	25119.6	0.04	209228.0	208984.1	0.1	208714.2	0.2
M30	42484.0	42508.0	-0.06	347547.7	347052.7	0.1	346028.2	0.4
M31	51737.3	51730.4	0.01	416855.2	416494.6	0.1	415689.4	0.3
M32	80621.3	80626.7	-0.01	637633.4	637183.6	0.1	636996.2	0.1
M33	100019.6	100028.5	-0.01	787184.2	786623.4	0.1	786519.5	0.1
AAD (%)			0.07			0.1		0.3

Tableau A5.36: Calcul des enthalpies à 298K et 1000K des fractions pétrolières.

N°	298K	1000K
	Corrélation proposée (1)	Corrélation proposée (2)
FP1	29377.7	226704.4
FP2	31902.0	244805.2
FP3	32852.0	249218.7
FP4	38034.1	286521.8
FP5	27151.4	209806.5
FP6	27049.7	207466.9
FP7	34368.1	262958.8
FP8	38399.1	292198.0
FP9	29322.4	226632.4
FP10	30994.1	238366.3
FP11	33417.3	255294.3
FP12	35637.4	271910.9
FP13	35657.2	269084.8
FP14	28041.4	216957.9
FP15	31077.1	239220.7
FP16	33537.5	256626.6
FP17	34876.3	266194.8
FP18	35624.0	271797.5
FP19	37840.8	288019.7
FP20	39177.5	296538.3
FP21	46642.7	352249.4
FP22	46535.0	354090.0
FP23	45186.1	343081.4
FP24	49663.0	375081.4
FP25	52404.5	396351.9
FP26	56647.3	428017.7
FP27	43151.6	325431.5
FP28	50222.8	381413.8
FP29	51165.2	389590.4
FP30	39226.2	297471.1
FP31	41494.5	313404.4
FP32	46725.9	351928.6
FP33	47778.7	363874.0
FP34	47810.2	365455.8
FP35	61167.1	468940.3
FP36	66113.3	505504.1
FP37	59377.1	460984.7
FP38	61122.0	475838.4
FP39	59310.2	461632.3
FP40	61767.7	481850.2
FP41	85613.8	650270.9
FP42	92388.7	698225.6
FP43	80244.6	617962.9
FP44	90312.9	683564.2
FP45	71311.9	551639.1
FP46	73638.3	571116.2
FP47	85036.6	657878.3
FP48	88004.0	680779.5
FP49	93228.1	703431.4
FP50	99802.7	752744.1

Tableau A5.37: Calcul des entropies à 298K et 1000K des mélanges d'hydrocarbures.

N°	298 K					1000 K				
	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Thinh et coll.	Dev (%)	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)
M1	374.8	374.7	0.02	373.0	0.47	665.5	664.7	0.12	664.6	0.13
M2	374.6	372.4	0.58	374.1	0.12	676.6	672.6	0.60	675.5	0.17
M3	345.4	346.8	-0.42	344.3	0.32	612.8	614.2	-0.22	612.6	0.03
M4	342.5	343.5	-0.31	341.6	0.24	608.1	608.9	-0.13	608.4	-0.04
M5	378.5	378.4	0.03	377.3	0.31	682.6	681.9	0.11	681.7	0.14
M6	389.8	388.1	0.43	388.6	0.30	700.0	697.0	0.43	699.2	0.12
M7	477.5	477.1	0.08	476.4	0.23	895.8	893.7	0.22	892.6	0.35
M8	678.3	678.7	-0.07	677.2	0.16	1319.9	1320.1	-0.02	1318.1	0.13
M9	502.9	502.6	0.05	501.8	0.23	943.9	942.4	0.16	941.8	0.22
M10	523.2	522.9	0.05	521.7	0.28	979.5	978.2	0.13	978.2	0.13
M11	521.6	521.5	0.01	520.8	0.16	991.9	990.7	0.12	989.0	0.29
M12	551.6	551.6	-0.01	550.4	0.21	1054.5	1053.8	0.07	1051.5	0.29
M13	592.6	592.9	-0.05	591.4	0.20	1136.1	1135.9	0.02	1134.2	0.17
M14	595.6	596.0	-0.05	594.8	0.14	1150.7	1150.4	0.02	1147.9	0.24
M15	619.0	619.4	-0.06	618.2	0.13	1200.8	1200.8	0.00	1198.1	0.22
M16	658.8	659.2	-0.06	657.7	0.17	1278.1	1278.2	-0.01	1276.3	0.14
M17	560.6	560.7	-0.03	559.7	0.15	1075.5	1074.9	0.06	1072.6	0.26
M18	806.8	807.1	-0.04	805.8	0.12	1595.5	1595.6	-0.01	1594.0	0.09
M19	941.8	941.7	0.01	941.0	0.08	1885.8	1885.2	0.03	1884.7	0.06
M20	818.1	818.3	-0.03	817.2	0.10	1623.6	1623.7	0.00	1621.8	0.11
M21	862.9	863.0	-0.02	862.1	0.09	1719.7	1719.6	0.01	1717.9	0.10
M22	915.2	915.3	-0.001	914.2	0.12	1827.2	1826.9	0.02	1825.9	0.07
M23	918.0	917.9	0.01	917.4	0.07	1838.7	1838.2	0.03	1837.2	0.08
M24	1145.9	1145.8	0.01	1145.4	0.04	2327.4	2326.7	0.03	2326.3	0.04
M25	977.5	977.2	0.03	976.9	0.06	1963.1	1962.3	0.04	1962.1	0.05
M26	1048.3	1048.0	0.03	1047.5	0.08	2113.3	2112.5	0.04	2112.4	0.04
M27	1070.6	1070.4	0.03	1069.8	0.07	2164.4	2163.4	0.05	2163.0	0.06
M28	1084.9	1084.6	0.03	1084.3	0.06	2195.8	2194.8	0.05	2194.5	0.06
M29	372.3	372.2	0.04	371.2	0.30	663.8	662.8	0.14	663.6	0.03
M30	538.9	538.8	0.02	537.8	0.21	1024.3	1023.2	0.10	1021.7	0.25
M31	625.7	626.0	-0.05	624.5	0.18	1207.1	1207.0	0.01	1205.2	0.16
M32	896.4	896.4	0.00	895.5	0.11	1784.5	1784.2	0.02	1783.8	0.04
M33	1077.4	1077.3	0.01	1076.4	0.09	2173.4	2172.8	0.02	2172.7	0.03
AAD (%)			0.08		0.2			0.09		0.1

## ANNEXE 5

Tableau A5.38: Calcul des entropies à 298K et 1000K des fractions pétrolières.

FP	298 K			1000 K
	Thinh et coll.	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Corrélation proposée (2)
FP1	399.9	401.2	-0.3	716.0
FP2	420.5	421.6	-0.3	761.8
FP3	423.8	424.5	-0.1	771.3
FP4	467.8	468.9	-0.2	868.1
FP5	379.6	381.0	-0.4	672.1
FP6	374.7	375.7	-0.3	663.8
FP7	441.4	442.9	-0.3	808.7
FP8	475.9	477.3	-0.3	884.2
FP9	400.3	401.7	-0.4	716.3
FP10	413.2	414.3	-0.3	745.5
FP11	431.9	433.3	-0.3	788.4
FP12	451.8	453.2	-0.3	831.6
FP13	446.8	447.9	-0.2	822.6
FP14	388.8	390.3	-0.4	691.3
FP15	424.4	415.6	2.1	748.0
FP16	433.8	435.2	-0.3	792.1
FP17	444.9	446.3	-0.3	816.7
FP18	451.6	453.0	-0.3	831.3
FP19	470.9	472.3	-0.3	873.3
FP20	480.5	481.8	-0.3	894.9
FP21	547.8	549.3	-0.3	1040.4
FP22	546.5	547.9	-0.2	1042.1
FP23	537.2	538.8	-0.3	1016.9
FP24	574.9	576.5	-0.3	1099.6
FP25	600.4	602.0	-0.3	1154.8
FP26	639.3	641.0	-0.3	1237.9
FP27	515.1	516.5	-0.3	970.1
FP28	580.6	582.1	-0.3	1114.4
FP29	589.5	591.0	-0.2	1134.8
FP30	481.8	483.2	-0.3	897.6
FP31	500.7	502.1	-0.3	938.8
FP32	547.2	548.7	-0.3	1039.3
FP33	558.1	559.5	-0.2	1067.4
FP34	558.2	559.4	-0.2	1070.0
FP35	691.8	693.8	-0.3	1346.8
FP36	737.3	739.3	-0.3	1443.1
FP37	678.4	680.2	-0.3	1322.8
FP38	695.7	697.5	-0.3	1360.8
FP39	678.4	680.2	-0.3	1323.8
FP40	702.4	704.1	-0.2	1376.0
FP41	917.0	918.8	-0.2	1823.2
FP42	977.4	979.1	-0.2	1950.0
FP43	872.9	874.6	-0.2	1734.9
FP44	957.2	958.7	-0.2	1909.6
FP45	790.3	792.0	-0.2	1560.4
FP46	813.3	815.0	-0.2	1610.6
FP47	920.4	922.0	-0.2	1837.8
FP48	948.5	950.0	-0.2	1897.6
FP49	984.9	986.7	-0.2	1964.6
FP50	1045.8	1047.4	-0.2	2093.8
AAD (%)			0.3	

## ANNEXE 5

Tableau A5.39: Calcul des enthalpies de formation à 298K et 1000K des mélanges d'hydrocarbures.

N°	298 K									1000K		
	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Thinh et coll.	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)	Benson	Dev (%)	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)
M1	-144.6	-144.3	0.3	-144.7	-0.01	-145.3	-0.4	-144.8	-0.1	-181.8	-182.0	-0.1
M2	-91.0	-90.0	1.1	-91.1	-0.04	-99.2	-9.0	-92.0	-1.1	-126.5	-125.1	1.1
M3	-110.0	-112.3	-2.1	-110.0	-0.02	-113.7	-3.4	-110.6	-0.6	-144.3	-146.2	-1.3
M4	-90.3	-92.7	-2.6	-90.4	-0.02	-99.0	-9.6	-91.0	-0.7	-123.8	-125.1	-1.0
M5	-128.1	-129.1	-0.8	-128.1	-0.03	-131.4	-2.6	-129.3	-0.9	-165.6	-166.7	-0.7
M6	-116.1	-115.5	0.5	-116.1	-0.02	-123.4	-6.3	-117.0	-0.8	-153.8	-152.9	0.6
M7	-181.8	-181.4	0.2	-182.0	-0.1	-173.9	4.3	-183.1	-0.7	-229.6	-231.3	-0.8
M8	-269.0	-269.2	-0.1	-269.4	-0.2	-228.7	15.0	-270.2	-0.5	-339.8	-343.4	-1.0
M9	-176.2	-176.0	0.1	-176.5	-0.2	-164.7	6.5	-177.0	-0.5	-226.5	-227.8	-0.6
M10	-186.0	-185.9	0.1	-186.3	-0.1	-176.3	5.2	-186.5	-0.3	-238.8	-239.5	-0.3
M11	-187.0	-186.9	0.05	-187.4	-0.2	-169.6	9.3	-188.3	-0.7	-239.3	-241.8	-1.0
M12	-220.9	-220.9	-0.02	-221.3	-0.2	-204.9	7.2	-222.4	-0.7	-277.4	-280.4	-1.1
M13	-223.6	-223.7	-0.05	-224.0	-0.2	-195.7	12.5	-224.7	-0.5	-284.4	-286.8	-0.9
M14	-226.2	-226.3	-0.1	-226.6	-0.2	-196.4	13.1	-227.6	-0.6	-287.2	-290.8	-1.2
M15	-238.5	-238.7	-0.1	-239.0	-0.2	-206.7	13.3	-240.0	-0.6	-302.3	-306.3	-1.3
M16	-258.7	-258.8	-0.1	-259.1	-0.2	-224.6	13.2	-259.9	-0.5	-327.2	-330.4	-1.0
M17	-207.6	-207.7	-0.03	-208.0	-0.2	-184.0	11.3	-209.0	-0.7	-264.5	-267.6	-1.2
M18	-337.0	-337.1	-0.04	-337.5	-0.2	-278.2	17.4	-338.6	-0.5	-422.9	-427.6	-1.1
M19	-399.4	-399.3	0.01	-400.0	-0.2	-306.0	23.4	-401.2	-0.5	-500.9	-506.6	-1.1
M20	-343.4	-343.5	-0.04	-344.0	-0.2	-282.7	17.7	-345.2	-0.5	-430.6	-436.3	-1.3
M21	-367.1	-367.2	-0.02	-367.7	-0.2	-300.3	18.2	-369.0	-0.5	-459.6	-465.6	-1.3
M22	-403.4	-403.4	0.0	-404.0	-0.2	-342.3	15.1	-405.4	-0.5	-502.4	-508.2	-1.2
M23	-387.3	-387.2	0.01	-387.9	-0.2	-294.0	24.1	-389.2	-0.5	-485.9	-492.3	-1.3
M24	-507.8	-507.8	0.01	-508.7	-0.2	-374.5	26.3	-510.4	-0.5	-633.3	-642.6	-1.5
M25	-409.2	-409.1	0.03	-409.9	-0.2	-294.5	28.0	-411.1	-0.4	-514.6	-520.6	-1.2
M26	-464.8	-464.6	0.03	-465.5	-0.2	-371.1	20.2	-467.0	-0.5	-579.1	-585.8	-1.2
M27	-486.1	-485.9	0.03	-486.9	-0.2	-399.5	17.8	-488.6	-0.5	-603.3	-611.7	-1.4
M28	-484.6	-484.4	0.03	-485.4	-0.2	-377.7	22.1	-487.1	-0.5	-603.2	-611.4	-1.4
M29	-105.9	-107.1	-1.1	-105.9	0.0	-113.9	-7.6	-106.7	-0.7	-142.1	-142.5	-0.3
M30	-204.7	-204.7	0.02	-205.1	-0.2	-190.0	7.2	-205.9	-0.6	-259.5	-261.8	-0.9
M31	-241.1	-241.3	-0.05	-241.5	-0.2	-210.1	12.9	-242.3	-0.5	-305.8	-308.7	-0.9
M32	-374.9	-374.9	0.0	-375.5	-0.2	-290.1	22.6	-376.4	-0.4	-471.2	-475.5	-0.9
M33	-484.5	-484.4	0.01	-485.2	-0.2	-391.1	19.3	-486.7	-0.5	-602.4	-609.0	-1.1
AAD (%)			0.3		0.1		13.4		0.6			1.0

## ANNEXE 5

Tableau A5.40: Calcul des enthalpies de formation à 298K et 1000K des fractions pétrolières.

N°	298 K					1000K
	Thiuh et coll.	Corrélation proposée (1)	Dev (%)	Benson	Dev (%)	Corrélation proposée (2)
FP1	-166.8	-166.5	0.2	-167.8	-0.6	-
FP2	-171.0	-170.7	0.2	-172.0	-0.6	-
FP3	-161.9	-161.5	0.2	-162.9	-0.7	-
FP4	-176.7	-176.1	0.3	-177.3	-0.4	-
FP5	-158.2	-157.7	0.3	-159.1	-0.6	-
FP6	-148.1	-147.6	0.3	-149.1	-0.7	-
FP7	-178.6	-178.1	0.3	-179.4	-0.5	-
FP8	-189.7	-189.2	0.3	-190.4	-0.4	-
FP9	-168.8	-168.5	0.2	-169.8	-0.6	-
FP10	-169.7	-169.4	0.1	-170.7	-0.6	-
FP11	-172.6	-172.0	0.3	-173.4	-0.5	-
FP12	-180.9	-180.3	0.3	-181.6	-0.4	-
FP13	-168.6	-167.9	0.4	-169.2	-0.4	-
FP14	-164.3	-164.0	0.2	-165.3	-0.6	-
FP15	-171.3	-171.0	0.1	-172.3	-0.6	-
FP16	-175.0	-174.5	0.3	-175.8	-0.5	-
FP17	-177.8	-177.4	0.3	-178.7	-0.5	-
FP18	-180.8	-180.2	0.3	-181.5	-0.4	-
FP19	-187.5	-187.0	0.3	-188.2	-0.4	-
FP20	-186.8	-186.3	0.3	-187.5	-0.4	-
FP21	-216.2	-215.9	0.1	-217.0	-0.3	-272.4
FP22	-213.2	-212.8	0.2	-214.0	-0.4	-269.0
FP23	-216.5	-216.1	0.2	-217.3	-0.4	-271.6
FP24	-227.9	-227.6	0.1	-228.6	-0.3	-287.2
FP25	-240.4	-240.2	0.1	-241.2	-0.3	-302.7
FP26	-259.4	-259.2	0.1	-260.3	-0.3	-326.3
FP27	-199.6	-199.2	0.2	-200.3	-0.3	-251.8
FP28	-230.4	-230.2	0.1	-231.3	-0.4	-290.3
FP29	-234.4	-234.1	0.1	-235.3	-0.4	-295.3
FP30	-189.2	-188.7	0.3	-189.9	-0.4	-237.8
FP31	-194.2	-193.8	0.2	-194.9	-0.4	-244.9
FP32	-213.3	-213.0	0.2	-214.0	-0.3	-269.3
FP33	-218.8	-218.5	0.1	-219.7	-0.4	-276.0
FP34	-217.3	-217.0	0.2	-218.3	-0.5	-274.4
FP35	-306.3	-306.0	0.1	-307.3	-0.3	-379.9
FP36	-329.5	-329.2	0.1	-330.5	-0.3	-408.3
FP37	-302.9	-302.6	0.1	-304.2	-0.4	-374.9
FP38	-313.1	-312.9	0.1	-314.5	-0.4	-387.1
FP39	-303.6	-303.3	0.1	-304.9	-0.4	-375.6
FP40	-317.4	-317.1	0.1	-318.8	-0.4	-392.2
FP41	-421.4	-420.9	0.1	-422.6	-0.3	-521.1
FP42	-449.2	-448.6	0.1	-450.3	-0.2	-555.9
FP43	-406.1	-405.6	0.1	-407.6	-0.4	-500.8
FP44	-435.6	-435.0	0.1	-436.8	-0.3	-539.7
FP45	-363.0	-362.6	0.1	-364.4	-0.4	-448.0
FP46	-376.9	-376.5	0.1	-378.4	-0.4	-464.7
FP47	-435.2	-434.5	0.1	-436.8	-0.4	-535.4
FP48	-450.8	-450.1	0.2	-452.4	-0.4	-554.3
FP49	-453.1	-452.6	0.1	-454.2	-0.2	-560.7
FP50	-484.4	-483.8	0.1	-485.5	-0.2	-599.1
AAD (%)			0.2		0.4	-

Tableau A5.41: Calcul des chaleurs spécifiques à 298K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Thinh et coll.	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)
M1	141.4	141.0	0.29	141.3	0.05	139.7	1.23
M2	143.0	142.8	0.13	143.0	0.01	141.8	0.80
M3	126.4	126.7	-0.25	126.4	0.01	125.0	1.13
M4	124.8	125.2	-0.36	124.8	0.00	123.8	0.81
M5	145.4	145.5	-0.09	145.4	0.04	143.8	1.11
M6	149.8	149.8	0.04	149.8	0.04	148.9	0.61
M7	204.8	204.1	0.37	204.4	0.20	201.5	1.62
M8	320.7	320.9	-0.06	320.2	0.15	318.3	0.74
M9	217.6	217.3	0.16	217.5	0.06	215.3	1.07
M10	227.3	227.1	0.09	227.1	0.08	225.7	0.67
M11	230.9	230.7	0.10	230.8	0.06	227.8	1.35
M12	248.3	248.2	0.02	248.1	0.08	245.0	1.31
M13	270.3	270.4	-0.05	270.0	0.09	268.0	0.84
M14	274.4	274.6	-0.07	274.1	0.08	271.3	1.12
M15	288.2	288.4	-0.05	287.8	0.14	285.0	1.12
M16	309.5	309.4	0.01	308.8	0.21	306.9	0.83
M17	253.8	253.8	-0.02	253.6	0.07	250.7	1.22
M18	396.0	396.3	-0.07	395.6	0.12	393.9	0.54
M19	475.4	475.4	0.01	474.8	0.13	473.4	0.42
M20	403.8	404.1	-0.06	403.3	0.12	401.3	0.63
M21	430.1	430.3	-0.04	429.6	0.12	427.6	0.58
M22	459.6	459.7	-0.01	459.0	0.13	457.5	0.47
M23	462.6	462.6	0.00	462.0	0.12	460.2	0.52
M24	596.4	596.3	0.01	595.6	0.14	594.1	0.38
M25	496.4	496.3	0.03	495.8	0.13	494.6	0.38
M26	537.8	537.7	0.04	537.1	0.14	535.8	0.37
M27	552.0	551.8	0.04	551.3	0.14	549.6	0.45
M28	560.5	560.3	0.04	559.7	0.14	558.1	0.42
M29	140.1	140.3	-0.13	140.0	0.03	139.3	0.58
M30	239.8	239.7	0.06	239.5	0.13	237.0	1.16
M31	289.8	289.9	-0.04	289.4	0.12	287.4	0.81
M32	447.6	447.7	-0.01	447.1	0.12	446.0	0.36
M33	554.3	554.3	0.01	553.5	0.14	552.5	0.33
AAD (%)			0.08		0.1		0.7

Tableau A5.42: Calcul des facteurs de caractérisation Kuop des fractions pétrolières.

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Whitson	Dev (%)
FP1	12.39	12.25	1.2	12.48	-0.8
FP2	12.23	12.25	-0.1	12.31	-0.7
FP3	11.90	12.25	-3.0	11.98	-0.7
FP4	11.80	12.30	-4.2	11.86	-0.5
FP5	12.37	12.22	1.2	12.49	-1.0
FP6	12.06	12.22	-1.3	12.19	-1.1
FP7	12.18	12.26	-0.7	12.25	-0.5
FP8	12.07	12.30	-1.9	12.13	-0.4
FP9	12.46	12.23	1.8	12.55	-0.7
FP10	12.29	12.24	0.4	12.38	-0.7
FP11	12.11	12.26	-1.2	12.19	-0.6
FP12	12.11	12.27	-1.3	12.17	-0.5
FP13	11.81	12.28	-3.9	11.88	-0.6
FP14	12.47	12.23	1.9	12.57	-0.9
FP15	12.33	12.24	0.7	12.41	-0.7
FP16	12.17	12.26	-0.7	12.24	-0.6
FP17	12.11	12.27	-1.3	12.18	-0.5
FP18	12.11	12.27	-1.3	12.17	-0.5
FP19	12.07	12.30	-1.8	12.13	-0.4
FP20	11.94	12.31	-3.1	11.99	-0.5
FP21	11.97	12.40	-3.6	12.01	-0.3
FP22	11.89	12.40	-4.3	11.93	-0.3
FP23	12.09	12.38	-2.4	12.13	-0.3
FP24	12.12	12.44	-2.6	12.16	-0.3
FP25	12.09	12.48	-3.2	12.12	-0.3
FP26	12.10	12.53	-3.6	12.14	-0.3
FP27	11.90	12.35	-3.8	11.94	-0.4
FP28	11.97	12.45	-4.0	12.00	-0.3
FP29	11.87	12.46	-5.0	11.91	-0.3
FP30	11.99	12.31	-2.7	12.04	-0.4
FP31	11.91	12.33	-3.5	11.96	-0.4
FP32	11.91	12.40	-4.1	11.95	-0.3
FP33	11.87	12.42	-4.7	11.91	-0.3
FP34	11.69	12.42	-6.2	11.74	-0.4
FP35	12.13	12.60	-3.9	12.17	-0.3
FP36	12.17	12.67	-4.1	12.21	-0.4
FP37	11.89	12.58	-5.8	11.93	-0.4
FP38	11.82	12.61	-6.6	11.87	-0.4
FP39	11.83	12.58	-6.3	11.88	-0.4
FP40	11.78	12.62	-7.2	11.83	-0.4
FP41	12.29	12.91	-5.1	12.37	-0.7
FP42	12.36	12.98	-5.1	12.45	-0.8
FP43	12.03	12.86	-6.9	12.11	-0.7
FP44	12.10	12.96	-7.1	12.20	-0.8
FP45	11.94	12.75	-6.7	12.01	-0.5
FP46	11.89	12.78	-7.5	11.96	-0.6
FP47	11.95	12.92	-8.1	12.05	-0.8
FP48	11.96	12.95	-8.3	12.06	-0.9
FP49	12.45	12.99	-4.3	12.55	-0.8
FP50	12.47	13.05	-4.6	12.59	-0.9
AAD(%)			3.7		0.5



Tableau A5.43: Calcul des points d'aniline des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Corrélation proposée	Dev (%)	Robert	Dev (%)	Walsh	Dev (%)
M1	323.6	322.3	0.4	363.3	-12.3	318.4	1.6
M2	293.1	292.5	0.2	336.1	-14.7	301.6	-2.9
M3	309.0	308.4	0.2	350.5	-13.5	304.1	1.6
M4	299.4	299.0	0.1	341.9	-14.2	298.5	0.3
M5	311.3	311.0	0.1	349.1	-12.1	309.7	0.5
M6	305.6	305.2	0.1	346.1	-13.3	309.9	-1.4
M7	319.7	320.1	-0.1	349.8	-9.4	326.2	-2.0
M8	333.1	333.8	-0.2	355.7	-6.8	350.7	-5.3
M9	314.7	315.5	-0.3	347.7	-10.5	328.0	-4.2
M10	317.8	318.5	-0.2	349.9	-10.1	331.8	-4.4
M11	315.5	316.4	-0.3	346.4	-9.8	329.6	-4.5
M12	327.4	328.1	-0.2	352.0	-7.5	336.8	-2.9
M13	323.7	324.7	-0.3	351.5	-8.6	340.5	-5.2
M14	323.2	324.4	-0.4	349.9	-8.2	339.6	-5.1
M15	326.1	327.0	-0.3	350.9	-7.6	342.5	-5.0
M16	330.5	331.2	-0.2	354.1	-7.1	348.0	-5.3
M17	319.9	320.7	-0.2	348.2	-8.8	335.0	-4.7
M18	347.1	346.4	0.2	362.8	-4.5	363.7	-4.8
M19	357.5	356.9	0.2	370.4	-3.6	374.8	-4.8
M20	348.0	347.4	0.2	363.0	-4.3	364.3	-4.7
M21	352.3	351.5	0.2	365.8	-3.8	368.3	-4.6
M22	360.0	359.4	0.2	370.6	-2.9	374.4	-4.0
M23	355.8	355.3	0.2	368.6	-3.6	372.5	-4.7
M24	377.3	377.6	-0.1	384.6	-1.9	389.8	-3.3
M25	358.3	358.2	0.04	372.0	-3.8	376.8	-5.2
M26	368.5	368.7	-0.1	378.4	-2.7	383.9	-4.2
M27	373.5	373.9	-0.1	380.7	-1.9	386.2	-3.4
M28	373.4	373.9	-0.1	380.9	-2.0	386.4	-3.5
M29	304.1	303.8	0.1	345.8	-13.7	306.4	-0.8
M30	322.7	323.2	-0.2	350.4	-8.6	334.2	-3.6
M31	327.4	328.2	-0.2	352.9	-7.8	344.5	-5.2
M32	353.1	352.5	0.2	368.0	-4.2	371.5	-5.2
M33	373.3	373.4	0.0	381.3	-2.1	387.0	-3.7
AAD (%)			0.2		7.5		3.7

## ANNEXE 5

Tableau A5.44: Calcul des points d'aniline des fractions pétrolières

N°	Walsh et Mortimer	Corrélation proposée	Dev (%)	Robert	Dev (%)
FP1	336.1	329.9	1.8	377.4	-12.3
FP2	334.4	331.8	0.8	370.9	-10.9
FP3	326.5	332.6	-1.9	361.3	-10.7
FP4	327.7	336.8	-2.8	354.1	-8.0
FP5	333.7	328.3	1.6	379.8	-13.8
FP6	326.1	328.4	-0.7	372.7	-14.3
FP7	335.2	333.8	0.4	365.7	-9.1
FP8	335.5	337.1	-0.5	360.0	-7.3
FP9	337.9	329.8	2.4	377.0	-11.6
FP10	335.3	331.1	1.2	371.6	-10.8
FP11	332.7	333.0	-0.1	364.8	-9.6
FP12	334.4	334.8	-0.1	363.0	-8.6
FP13	326.4	334.9	-2.6	354.6	-8.7
FP14	336.9	328.9	2.4	378.1	-12.2
FP15	336.3	331.1	1.5	372.4	-10.7
FP16	334.2	333.1	0.3	366.1	-9.5
FP17	333.9	334.2	-0.1	363.4	-8.9
FP18	334.4	334.8	-0.1	362.9	-8.5
FP19	335.0	336.6	-0.5	359.5	-7.3
FP20	332.2	337.7	-1.7	357.1	-7.5
FP21	337.6	344.0	-1.9	353.7	-4.8
FP22	335.7	344.5	-2.6	351.3	-4.6
FP23	340.3	342.8	-0.8	356.9	-4.9
FP24	343.7	346.7	-0.9	356.1	-3.6
FP25	344.2	349.1	-1.4	354.5	-3.0
FP26	346.7	352.5	-1.7	354.2	-2.2
FP27	333.6	341.1	-2.2	352.1	-5.5
FP28	339.7	347.5	-2.3	351.2	-3.4
FP29	337.7	348.4	-3.2	348.3	-3.1
FP30	333.7	337.8	-1.2	356.7	-6.9
FP31	333.1	339.7	-2.0	353.2	-6.0
FP32	336.0	344.1	-2.4	350.6	-4.3
FP33	335.8	345.6	-2.9	349.0	-3.9
FP34	331.2	345.9	-4.4	344.3	-4.0
FP35	349.5	356.1	-1.9	353.7	-1.2
FP36	352.6	359.8	-2.0	354.8	-0.6
FP37	342.0	355.3	-3.9	345.6	-1.1
FP38	340.9	356.8	-4.7	343.7	-0.8
FP39	340.6	355.3	-4.3	344.3	-1.1
FP40	339.9	357.4	-5.2	343.8	-1.2
FP41	363.0	372.8	-2.7	359.5	1.0
FP42	366.7	376.6	-2.7	362.7	1.1
FP43	353.7	370.1	-4.6	350.1	1.0
FP44	358.4	375.7	-4.8	353.4	1.4
FP45	348.2	364.2	-4.6	347.1	0.3
FP46	347.5	365.9	-5.3	345.3	0.6
FP47	352.9	373.3	-5.8	348.2	1.3
FP48	354.0	375.1	-6.0	348.6	1.5
FP49	370.1	377.0	-1.9	366.8	0.9
FP50	372.3	380.6	-2.2	368.8	0.9
	AAD(%)		2.3		5.5

## ANNEXE 5

Tableau A5.45: Calcul des facteurs acentriques des mélanges

N°	théorie	corrélation	Dev (%)	lee-Kesler	Dev (%)	Watanasiri	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Riazi-El Sahhaf	Dev (%)
M1	0.285	0.285	0.1	0.303	-6.5	0.286	-0.5	0.310	-9.0	0.286	-0.5
M12	0.286	0.287	-0.3	0.324	-13.3	0.298	-4.1	0.332	-16.0	0.296	-3.3
M13	0.261	0.260	0.3	0.283	-8.6	0.255	2.0	0.292	-12.1	0.254	2.6
M14	0.262	0.260	0.7	0.284	-8.4	0.255	2.9	0.294	-12.0	0.255	2.8
M15	0.290	0.291	-0.3	0.321	-10.8	0.297	-2.6	0.328	-13.2	0.295	-1.8
M16	0.303	0.304	-0.4	0.334	-10.1	0.313	-3.3	0.340	-12.2	0.313	-3.2
M17	0.388	0.388	0.0	0.445	-14.9	0.418	-7.8	0.443	-14.2	0.415	-7.0
M18	0.610	0.611	-0.2	0.696	-14.2	0.602	1.3	0.666	-9.1	0.650	-6.6
M19	0.426	0.423	0.8	0.477	-12.1	0.441	-3.6	0.472	-10.8	0.448	-5.1
M10	0.453	0.452	0.4	0.495	-9.2	0.457	-0.7	0.488	-7.6	0.471	-3.8
M11	0.437	0.435	0.5	0.508	-16.3	0.459	-5.1	0.500	-14.4	0.470	-7.6
M12	0.466	0.465	0.3	0.542	-16.1	0.490	-5.1	0.529	-13.5	0.502	-7.7
M13	0.517	0.518	-0.3	0.592	-14.5	0.522	-1.0	0.574	-11.0	0.553	-6.9
M14	0.514	0.514	-0.2	0.603	-17.3	0.525	-2.2	0.584	-13.7	0.557	-8.4
M15	0.539	0.540	0.0	0.632	-17.1	0.546	-1.3	0.610	-13.0	0.583	-8.1
M16	0.588	0.589	-0.1	0.671	-14.1	0.580	1.4	0.644	-9.4	0.626	-6.5
M17	0.476	0.477	-0.1	0.559	-17.3	0.494	-3.8	0.545	-14.4	0.516	-8.4
M18	0.748	0.748	0.1	0.839	-12.2	0.761	-1.7	0.790	-5.6	0.793	-6.0
M19	0.890	0.890	0.0	0.976	-9.6	1.018	-14.4	0.910	-2.2	0.950	-6.7
M20	0.757	0.757	0.1	0.854	-12.8	0.782	-3.3	0.803	-6.0	0.805	-6.4
M21	0.804	0.804	0.0	0.901	-12.0	0.858	-6.8	0.843	-4.8	0.854	-6.3
M22	0.859	0.859	0.0	0.947	-10.2	0.949	-10.4	0.883	-2.8	0.905	-5.3
M23	0.863	0.863	0.0	0.957	-10.9	0.973	-12.8	0.893	-3.5	0.926	-7.3
M24	1.089	1.089	0.0	1.139	-4.6	1.602	-47.1	1.068	1.9	1.180	-8.4
M25	0.928	0.928	0.0	1.009	-8.7	1.109	-19.6	0.941	-1.4	0.998	-7.6
M26	0.995	0.995	0.0	1.063	-6.9	1.277	-28.4	0.992	0.2	1.057	-6.3
M27	1.013	1.013	0.0	1.083	-6.9	1.341	-32.4	1.011	0.2	1.076	-6.2
M28	1.028	1.028	0.0	1.095	-6.5	1.394	-35.6	1.023	0.5	1.104	-7.3
M29	0.290	0.290	-0.1	0.313	-7.8	0.288	0.6	0.320	-10.5	0.292	-0.6
M30	0.457	0.457	0.1	0.522	-14.3	0.473	-3.5	0.512	-12.1	0.488	-6.9
M31	0.553	0.554	-0.3	0.630	-14.0	0.548	0.8	0.608	-9.9	0.590	-6.7
M32	0.845	0.845	0.0	0.927	-9.7	0.916	-8.4	0.866	-2.4	0.899	-6.3
M33	1.023	1.023	0.0	1.092	-6.8	1.352	-32.2	1.008	1.4	1.087	-6.3
AAD (%)			0.2		11.4		9.3		8.2		5.8

Tableau A5.46: Calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières.

N°	Lee et Kesler	Corrélation proposée	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0.298	0.315	-5.8	0.244	18.1	0.304	-2.1	0.328	-10.1
FP2	0.331	0.342	-3.3	0.282	14.8	0.336	-1.4	0.355	-7.2
FP3	0.342	0.353	-3.3	0.290	15.3	0.347	-1.4	0.361	-5.7
FP4	0.403	0.405	-0.7	0.353	12.2	0.404	-0.2	0.416	-3.2
FP5	0.269	0.292	-8.5	0.209	22.4	0.277	-2.8	0.302	-12.1
FP6	0.271	0.293	-8.2	0.206	24.0	0.279	-3.0	0.298	-10.2
FP7	0.362	0.368	-1.5	0.318	12.2	0.365	-0.8	0.382	-5.4
FP8	0.411	0.409	0.5	0.367	10.6	0.410	0.1	0.423	-3.1
FP9	0.297	0.314	-5.9	0.244	17.7	0.303	-2.1	0.328	-10.6
FP10	0.319	0.333	-4.1	0.269	15.8	0.325	-1.7	0.345	-8.2
FP11	0.350	0.358	-2.3	0.303	13.6	0.354	-1.1	0.370	-5.8
FP12	0.377	0.381	-0.9	0.334	11.6	0.379	-0.5	0.394	-4.5
FP13	0.375	0.382	-1.9	0.325	13.2	0.378	-0.8	0.390	-4.2
FP14	0.280	0.301	-7.5	0.223	20.2	0.287	-2.5	0.313	-11.9
FP15	0.320	0.333	-4.0	0.271	15.4	0.325	-1.6	0.347	-8.3
FP16	0.352	0.359	-2.1	0.306	13.1	0.355	-1.0	0.372	-5.9
FP17	0.368	0.373	-1.3	0.323	12.2	0.371	-0.7	0.386	-4.9
FP18	0.377	0.381	-0.9	0.333	11.6	0.379	-0.5	0.394	-4.5
FP19	0.404	0.403	0.2	0.360	10.8	0.404	0.0	0.418	-3.4
FP20	0.418	0.417	0.3	0.371	11.3	0.418	0.2	0.430	-2.8
FP21	0.504	0.491	2.7	0.444	12.0	0.496	1.7	0.508	-0.7
FP22	0.508	0.496	2.5	0.444	12.6	0.499	1.7	0.509	-0.1
FP23	0.491	0.476	2.9	0.438	10.8	0.483	1.5	0.495	-0.8
FP24	0.543	0.521	3.9	0.478	11.8	0.530	2.4	0.539	0.6
FP25	0.573	0.549	4.1	0.499	12.8	0.557	2.8	0.568	0.8
FP26	0.617	0.590	4.5	0.534	13.4	0.597	3.4	0.612	0.9
FP27	0.463	0.456	1.6	0.409	11.7	0.459	0.9	0.471	-1.5
FP28	0.549	0.530	3.4	0.477	13.2	0.536	2.4	0.547	0.4
FP29	0.559	0.542	3.0	0.480	14.0	0.545	2.4	0.557	0.2
FP30	0.419	0.417	0.6	0.373	11.0	0.419	0.2	0.431	-2.8
FP31	0.445	0.440	1.1	0.394	11.4	0.442	0.6	0.454	-2.0
FP32	0.504	0.491	2.4	0.441	12.4	0.496	1.6	0.508	-0.8
FP33	0.522	0.508	2.6	0.453	13.1	0.512	1.9	0.522	0.0
FP34	0.521	0.512	1.7	0.447	14.1	0.511	1.8	0.523	-0.5
FP35	0.664	0.633	4.7	0.575	13.4	0.638	4.0	0.664	0.1
FP36	0.714	0.680	4.8	0.625	12.4	0.681	4.6	0.712	0.2
FP37	0.646	0.623	3.5	0.550	14.8	0.622	3.6	0.650	-0.7
FP38	0.662	0.642	3.1	0.564	14.9	0.637	3.8	0.669	-1.0
FP39	0.644	0.624	3.2	0.548	15.0	0.621	3.6	0.651	-1.0
FP40	0.668	0.650	2.8	0.569	14.9	0.643	3.8	0.676	-1.2
FP41	0.895	0.862	3.7	0.903	-0.9	0.839	6.3	0.902	-0.8
FP42	0.952	0.923	3.1	1.034	-8.6	0.890	6.6	0.968	-1.6
FP43	0.845	0.821	2.8	0.814	3.6	0.796	5.7	0.854	-1.1
FP44	0.925	0.907	2.0	0.989	-6.9	0.867	6.3	0.950	-2.7
FP45	0.762	0.737	3.2	0.681	10.7	0.724	4.9	0.768	-0.9
FP46	0.783	0.762	2.7	0.712	9.1	0.742	5.1	0.792	-1.2
FP47	0.885	0.870	1.7	0.904	-2.1	0.831	6.0	0.901	-1.8
FP48	0.910	0.898	1.4	0.965	-6.0	0.853	6.3	0.929	-2.1
FP49	0.962	0.929	3.5	1.052	-9.3	0.898	6.6	0.975	-1.3
FP50	1.013	0.989	2.4	1.203	-18.7	0.946	6.6	1.040	-2.6
AAD(%)			2.9		12.5		2.7		3.2