



Département de Génie Chimique

THESE DE PROJET DE FIN D'ETUDE

Soutenu publiquement le 22 Juin 2002

DERIGEE PAR : Professeur C.E.CHITOUR

PRESENTEE PAR : Abla ADAMOU

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Thème :

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE
CONTRIBUTIONS DE GROUPES, POUR L'ESTIMATION DES
PROPRIETES DES CORPS PURS ET LEURS APPLICATIONS AUX
MELANGES ET AUX FRACTIONS PETROLIERES**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A celle qui m'a toujours comblée d'affection et d'amour
A celle qui a été toujours à mes côtés durant tout mon parcours
A celle qui n'a jamais cessé de sacrifier rien que pour mon devenir
A qui je dois tout mon bonheur et mes sourires
A elle et à elle seule
A ma chère maman...

REMERCIEMENTS

La présente étude a été conduite 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.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche au sein de son équipe. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils ont permis de conduire cette étude avec succès qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il m'a apporté.

J'adresse mes remerciements particuliers et sincères à M^{elle} Nachida SKANDER de m'avoir prodigué ses connaissances, m'avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de juger ce modeste travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en présidant cette soutenance.

Mes remerciements vont aussi, à Monsieur Adib Sofiane ADAMOU, pour ses précieuses orientations et pour son grand soutien moral et scientifique durant toute la durée de préparation de mon projet de fin d'étude.

Je remercie également Monsieur Boudjema AMOKRANE, qui n'a économisé aucun effort pour me soutenir et m'aider.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Omar TOUBALI, pour son aide, son soutien, sa gentillesse et ses chaleureux encouragements.

Je remercie ma chère maman, mes frères et sœurs, qui ont été pour moi un grand appui et un vrai support moral durant mes années d'études.

Que tout les enseignants du département du Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique trouvent ici l'expression de mes sincères gratitude pour les efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour ma bonne formation.

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

عملنا هذا يمثل في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات، لإنشاء ثلاثة معادلات رياضية تسمح بتقدير الخصائص الفيزيائية التالية: مؤشر المعادلات، المعامل الأستريكي و الضغط السطحي. لهذا الغرض، قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية، باختيار المجموعات الهيكلية ثم نرشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة. في الجزء الثاني، و بعد تشكيل المعادلات الثلاث، عملنا على تطبيقها على الخلائط ذات تركيبات معلومة و أيضا على الأجزاء البترولية. الجزء الأخير لهذه الدراسة، تمثل في إنجاز قاعدة معطيات تجمع عشرين خاصية فيزيائية للمركبات الهيدروكربونية، كذا كل المجموعات الهيكلية المستعملة في تشكيل المعادلات الجديدة. كما إنشأنا برنامج يسمح بتقدير الخصائص الثلاث المدروسة.

Résumé :

Cette étude consiste en l'utilisation du principe de contributions de groupes pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Dans la première partie, nous avons établi des corrélations permettant le calcul de trois propriétés, à savoir: l'indice de corrélation, le facteur acentrique et la tension superficielle. A cette fin, nous avons procédé à une collecte de données pour les différentes familles d'hydrocarbures, au choix des groupements structuraux puis à une sélection d'une parmi vingt équations dérivant d'une nouvelle corrélation généralisée.

Une fois les trois corrélations établies, nous avons procédé à leurs applications aux mélanges de compositions connues ainsi qu'aux fractions pétrolières.

La dernière partie de notre étude a consisté, quand à elle, en la création d'une base de données par le Sybase SQL anywhere, regroupant vingt propriétés thermodynamiques et physiques des corps purs, ainsi que les groupements structuraux utilisés lors de l'élaboration des nouvelles corrélations. Nous avons procédé également à élaborer une application pour le calcul des trois propriétés étudiées par usage du logiciel Power Builder.

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

Abstract :

This study consists of the use of the principle of contributions of groups for the establishment of new correlations making it possible to predict the physical properties of pure hydrocarbons and their applications to the mixtures and the oil fractions.

In the first part, we established correlations allowing the calculation of three properties, namely: the index of correlation, the acentric factor and the surface tension. For this purpose, we carried out a data acquisition for the various families of hydrocarbons, with the choice of the structural groupings then to a selection of one among twenty equations deriving from a new generalized correlation.

Once the three correlations established, we carried out their applications to the mixtures of known compositions like to the oil fractions.

The last part of our study consisted in the creation of a data base by Sybase SQL anywhere, gathering twenty thermodynamic and physical properties pure substances, as well as the structural groupings used during the developments of the new correlations. We also proceeded to worked out an application for the calculation of the three properties studied by use of the software Power Builder. Such correlations make it possible to avoid long and expensive experiments, even impossible to realize.

Mot Clefs :

Pétrole, fractions pétrolière, contributions de groupes, groupements, états correspondants, corrélations, hydrocarbures, analyse, prédictions, estimations, propriétés, facteur acétriqne, tension superficielle, indice de corrélation.

CHAPITRE I : Le pétrole, les fractions pétrolières, mesures expérimentales et estimations

I. Introduction	1
II. Composition du pétrole et des fractions pétrolières	4
III. Les méthodes d'analyse du pétrole brut	7
III. 1. La distillation	7
IV. Les méthodes physico-chimique de séparation	9
IV.1. Les méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures	9
IV.2. Les méthodes physiques de séparation	9
IV.2.1. Méthodes spectrographiques	9
IV.2.2. Spectrographie infrarouge	10
IV.2.3. La spectrographie ultraviolette	10
IV.2.4. La spectrométrie de masse	10
IV.3. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles	10
IV.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	10
IV.3.2. La chromatographie en phase liquide	11
IV.3.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse	11
V. Caractéristiques générales des pétroles	12
VI. Les fractions pétrolières	13
VII. Les propriétés critiques	14
VIII. Les propriétés optiques	19
IX. Les propriétés spécifiques	22
X. Conclusion	27

CHAPITRE II : Méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs

I. Introduction	28
II. Lois des états correspondants	31
III. Les corrélations propriétés - structures	31
III.1. Fondement thermodynamique	33
IV. Application de la méthode de contributions aux calculs des propriétés des corps purs	34
IV.1. Prédiction de l'enthalpie de formation et de l'enthalpie libre de formation	34
IV.2. Prédiction des coordonnées critiques	35
IV.3. Application aux calculs des paramètres des équations d'état	37
IV.4. Application aux calculs des propriétés des gaz parfaits	38
IV.5. Application aux calculs des coefficients d'activité	41
V. Conclusion	43

CHAPITRE III : Etablissement de nouvelles corrélations de contributions de groupes et applications aux mélanges et aux fractions pétrolières

I.	Introduction	44
II.	Démarche suivie	44
II.1.	1 ^{ère} étape : Collecte des données	44
II.2.	2 ^{ème} étape : Définition des groupements structuraux	45
II.3.	3 ^{ème} étape : Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée	46
	II.3.1. Résultats obtenus	48
II.4.	4 ^{ème} étape : Sélection des meilleurs corrélations de contributions de groupes	50
	a) Sélection d'une corrélation pour l'estimation de l'indice de corrélation	50
	b) Sélection d'une corrélation pour l'estimation du facteur acentrique	52
	c) Sélection d'une corrélation pour l'estimation de la tension superficielle	55
III.	Conclusion	
IV.	Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges de compositions connues	58
	IV.1. Indice de corrélation	58
	IV.2. Tension superficielle	62
	IV.3. Facteur acentrique	68
V.	Applications aux fractions pétrolières	73
	V.1. Caractéristiques des fractions utilisées	73
	V.2. Calcul des indices de corrélation par la corrélation de contributions de groupes établie	76
	V.3. Calcul des tensions superficielles par la corrélation de contributions de groupes établie	85
	V.4. Calcul des facteurs acentriques par la corrélation de contributions de groupes établie	87
	V.5. Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus pour les trois propriétés étudiées	91

CHAPITRE IV : Création d'une base de données et d'un logiciel de calcul des corrélations 92

CONCLUSION GENERALE 103

CHAPITRE I
PETROLE, FRACTIONS PETROLIERES, MESURES
EXPERIMENTALES ET ESTIMATIONS

PETROLE, FRACTIONS PETROLIERES MESURES EXPERIMENTALES ET ESTIMATIONS

I. INTRODUCTION :

Le feu constitue sans nul doute; l'une des grandes conquêtes de l'humanité, et de tout temps, le feu provenant de causes naturelles a exercé une fascination quasi magique sur les populations primitives. Ce feu qui donnait l'apparence de la vie, et dont l'origine était connue de quelques initiés, semblait être une manifestation de la divinité et un signe de son omniprésence, dans le temps et dans l'espace.

C'est ainsi que le « culte du feu » dont J. H. Rosney Aïné a décrit l'épopée à l'époque de la préhistoire dans un célèbre ouvrage : « la guerre du feu », ne s'est nulle part bien implanté que dans les zones pétrolières et gazières.

Il y a certainement beaucoup plus de cinquante siècles que le pétrole et le gaz naturel sont connus dans le monde. Cela n'a rien d'étonnant puisque certains gisements du Moyen Orient (*figure 1.1 et 1.2*) étaient presque à fleur de sol et dégageaient en abondance et en permanence des gaz inflammables bien faits pour les signaler, ce furent les fameux « feu éternels » delà presqu'île d'Apcheron au Caucase et aussi « feu Perses ».

Le mot «pétrole», composé à partir des deux mots latins *petra* et *oleum*, signifie littéralement «huile de pierre»: cette matière organique se trouve en effet dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide. Il existe également sous forme gazeuse ou solide.

Selon les gisements, il présente une grande variété, entre le gaz naturel, constitué principalement de méthane, et des formes solides ou semi-solides comme l'asphalte et les bitumes, en passant par toutes les formes intermédiaires liquides.

Le pétrole et le gaz naturel sont actuellement les matières premières minérales et énergétiques les plus utilisées, notamment sous forme de carburants, de médicaments, de matières plastiques ou même de cosmétiques. Aussi le pétrole est-il devenu, depuis un siècle, un produit stratégique qui a été l'enjeu de nombreux conflits.

L'histoire a retenu un nom, un lieu et une date pour le premier forage du pétrole : le *colonel Drake, Titusville en Pennsylvanie, 1959*. Pourtant, l'histoire humaine du pétrole et des hydrocarbures en général, n'a pas de commencement bien défini. Quelques rappels attiseront notre curiosité et notre réflexion: désigné sous bien des noms, il fut associé au feu, voire à l'enfer, sous le nom de : fiente du diable.

Son utilisation a toujours été liée à des actes majeurs de la vie de l'homme: religion, magie, guerre, médecine, grandes découvertes, industrie et techniques. L'histoire des civilisations passées nous fait dire que le pétrole était présent partout.

Toutes l'ont connu et employé, du bitume de l'Ancien Testament qui servit, dit-on, à calfeutrer l'arche de Noé, à l'or noir du XIX^{ème} siècle, en passant par les "pêcheries de bitume", de la mer morte, données à Cleopâtre par Marc Antoine, et la mummy des arabes chère aux alchimistes du moyen âge.

Sa composition reflète la complexité de la matière vivante avec à peine quelques simplifications : le pétrole en effet ne possède que peu de deux éléments essentiels de la matière vivante : oxygène et azote. On sait qu'il est fondamentalement un mélange d'hydrocarbures : avec le pétrole, la nature joue, sur deux notes seulement, carbone et hydrogène, une extraordinaire symphonie chimique ; une symphonie, il est vrai, où quelques atomes de soufre apportent des fausses notes à l'oreille du raffineur, car cet élément est source de nuisances diverses.

Mais quel Mozart pourrait battre une symphonie sur deux notes seulement ? En fait, le carbone à lui seul est une véritable gamme musicale, car cet élément, unique parmi les 92 qui composent l'univers, peut par liaison, former des enchaînements ouverts ou fermés et se lier avec la plupart de ces 92 éléments.

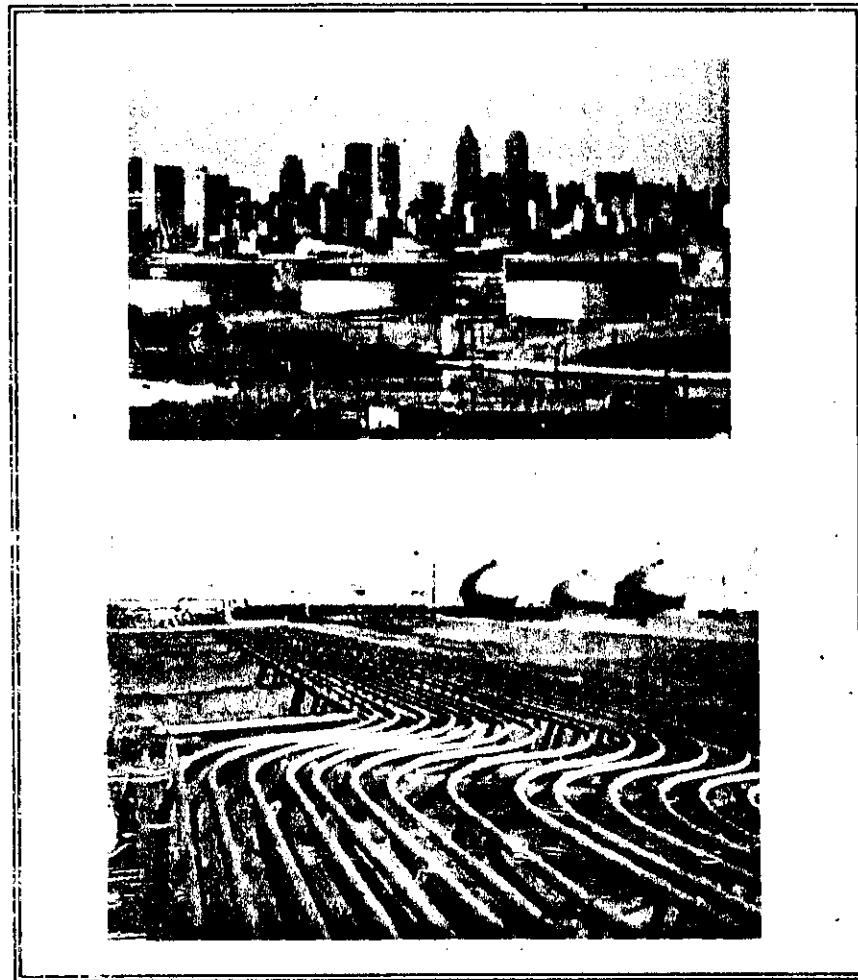


Fig.1.1 et 1.2 : Raffinerie et installation pétrolière en Moyen Orient

Le marché est demandeur de produits pétroliers aux caractéristiques précises : gaz liquéfiés, essences, kérosène, gaz-oils, fuel-oils, graisses. Initialement, les coupes pétrolières issues de la distillation du pétrole brut n'ont pas dès le départ toutes les propriétés requises, l'essentiel est que les propriétés les plus importantes soient respectées, une analyse très fines doit être menée pour bien caractériser ces mélanges complexes en vue de les commercialiser. La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières se révèle donc très importante pour la détermination de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées, parmi ces méthodes on distingue les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux et les méthodes utilisant les corrélations empiriques qui reposent sur les résultats de corrélations sur le comportement de mélanges d'hydrocarbures.

Depuis les 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.

La présente étude est en fait, une contribution à mieux connaître les hydrocarbures, en développant une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour trois propriétés physiques du pétrole très importantes dans l'industrie du raffinage à savoir : l'indice de corrélation, la tension superficielle et le facteur acentrique, et leur application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

II. COMPOSITION DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES :

Le pétrole brut est un liquide brun rougeâtre, quelquefois à reflets verdâtres, et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide suivant son origine. Son odeur est habituellement forte et caractéristique surtout s'il a une forte teneur en soufre.

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

Cependant le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote, essentiellement sous forme de composés tels que l'hydrogène sulfuré, les mercaptans R-SH, ...etc. Il contient également de l'eau salée et des sédiments.

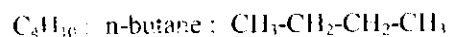
II.1. LES HYDROCARBURES SATURES :

II.1.1. Les alcanes C_nH_{2n+2} :

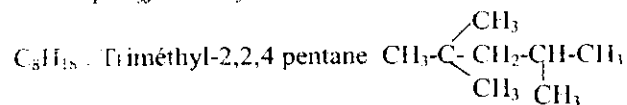
Les alcanes, ou hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone, et entrent dans la composition des gaz associés et naturels. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbone sont des liquides. A partir de l'hexadécane $C_{16}H_{34}$, les alcanes normaux sont des solides qui, à la température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières à haut point d'ébullition, à l'état dissous ou cristallin.

Parmi les alcanes du pétrole, on trouve les isomères normaux ou molécules à chaînes dentées et les isomères ramifiés (iso-paraffines). Ces derniers sont un peu plus réactifs que les normales paraffines lorsqu'ils réagissent avec de l'acide sulfurique ou nitrique et cela, à cause de l'existence d'au moins un carbone tertiaire.

Exemple d'une normale paraffine :



Exemple d'une paraffine ramifiées :



II.1.2. Les cyclo -alcanes :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale C_nH_{2n} , simples ou substitués par des chaînes d'alcanes dont plusieurs portent des groupements méthyl.

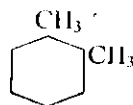
Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines, ils donnent lieu à des réactions de substitution et d'addition sur le cycle dans certaines conditions. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75% (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C_5 .

Exemple :

C_6H_{12} : Cyclohexane



C_8H_{16} : Diméthyl-1,2 cyclohexane



II.2. LES HYDROCARBURES INSATURES :

Ils ont une formule générale C_nH_{2n} . Lorsqu'ils sont en chaîne ouverte, les oléfines, appelées aussi alcènes, ayant plus d'une double liaison, sont désignés par le terme de polyènes. Ces hydrocarbures ne sont pas présents dans le pétrole brut et le gaz naturel. Ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes.

La présence de cette double liaison les rend aptes à s'associer facilement à des halogènes pour donner des produits d'addition. Ces substances sont de très grande importance car, ce sont les produits intermédiaires de première génération et qui donnent le point de départ de l'industrie pétrochimique et de la chimie organique de base.

II.3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES :

Ce sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule. En règle générale, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants dans le pétrole que les alcanes et les cyclo-alcanes.

Cette classe d'hydrocarbures est représentée dans les pétroles par le benzène et ses homologues. Du fait des liaisons doubles, ces hydrocarbures réagissent facilement avec l'acide sulfurique, le chlore et les mélanges oxydants. Ils forment aussi bien des produits d'addition que de substitution. Leurs teneurs varient considérablement suivant les pétroles ; la moyenne étant de 10 à 20 %(massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins.

II.4. LES HYDROCARBURES MIXTES :

Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes de la structure, ainsi par exemple, le toluène ou le méthyle benzène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyl substituée est courte, par contre si l'on substitue un noyau benzénique sur la chaîne droite à 26 atomes de carbone ou de phényl hexacosane, la molécule résultante aura un caractère paraffinique. Ces composés se distribueront régulièrement entre les composés des paraffines et des naphènes, ou paraffines et aromatiques.

II.5. LES COMPOSÉS HÉTÉRO-ATOMIQUES :

Certains pétroles bruts, en particulier ceux du Proche-Orient, contiennent des composés hétéro-atomiques (soufre, oxygène et azote). La teneur en ces éléments est fonction de l'âge et de l'origine du pétrole.

II.5.1. Les composés oxygénés :

Les composés oxygénés constituent rarement plus de 10% de la masse totale des pétroles bruts. Ce sont des acides, phénols, cétones et esters, et rarement anhydres et dérivés furaniques.

II.5.2. Les composés sulfurés :

Le pétrole de la plus part des réserves mondiales actuelles est sulfureux, ou très sulfureux. On peut rencontrer des mercaptans, des sulfures, des disulfures et sulfures de thiénule, thiophènes et des structures cycliques diverses.

II.5.3. Les composés azotés :

Les composés azotés sont contenus dans les pétroles avec des quantités très faibles, si on les compare aux composés oxygénés ou sulfurés. On considère deux groupes de produits azotés totaux et les produits non basiques. Les composés basiques isolés sont la pyridine, la quinoléine et l'acquinoline.

III. METHODES D'ANALYSE DU PETROLE BRUT :

III.1. LA DISTILLATION :

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

a) La distillation T.B.P :

La T.B.P est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbure en fonction de la température d'ébullition.

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

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, et abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et constituent le reflux. Les fractions sont recueillies tous les 5°C. En notant le pourcentage volumique ou massique de chacune d'elles, on peut alors tracer la courbe T.B.P du pétrole brut (figure 1.3).

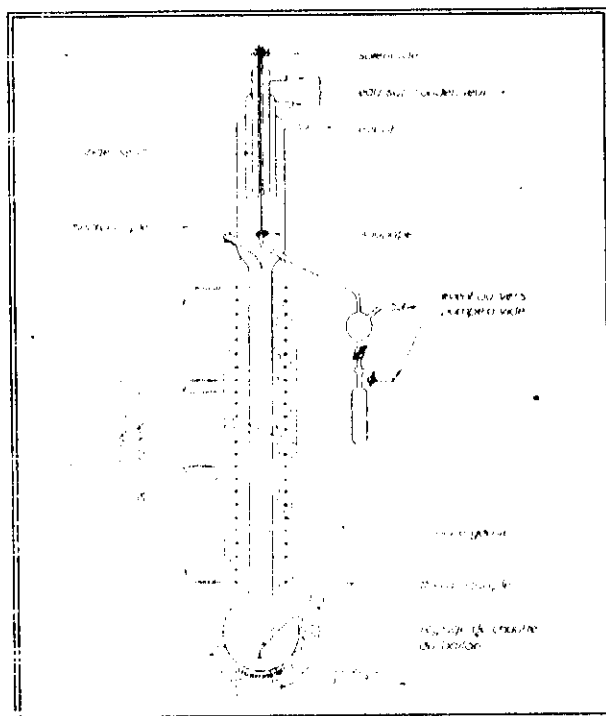


Fig.1.3 : Schéma d'un appareil de distillation TBP

b) Distillation A.S.T.M. :

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée (figure 1.4).

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

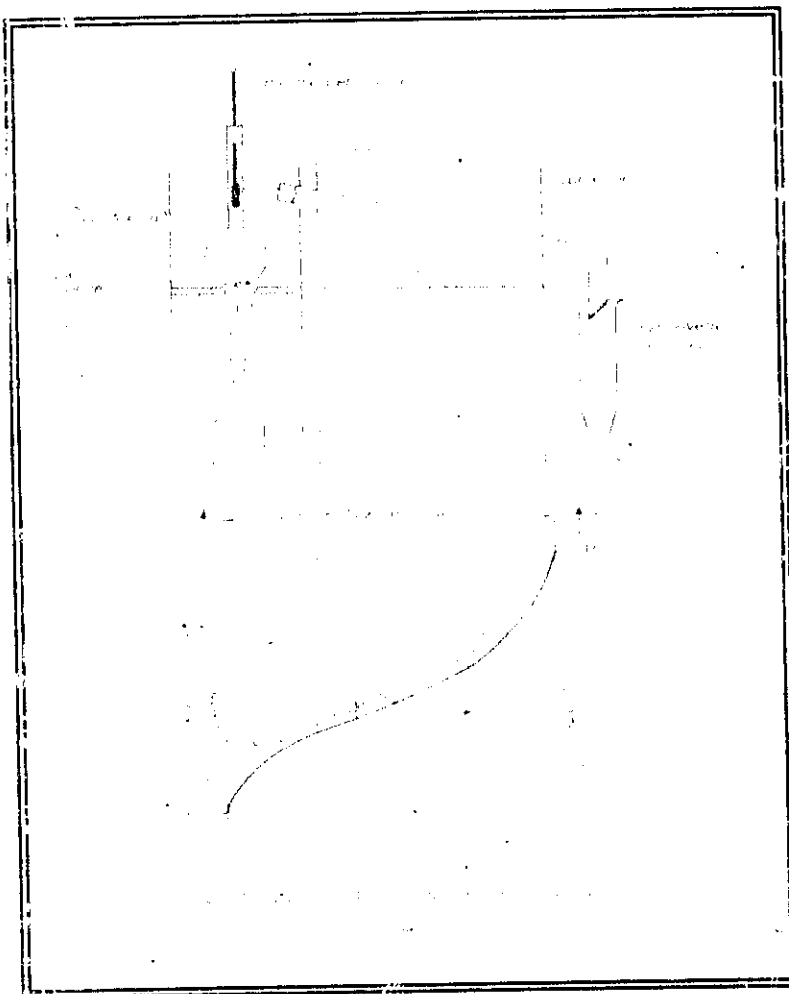


Fig.1.4 : Appareil et courbe de distillation ASTM

IV. LES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE SEPARATION :

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

IV.1. METHODES CHIMIQUES DE SEPARATION DES HYDROCARBURES :

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits. Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des reactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente : en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle.

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

IV.2. LES METHODES PHYSIQUES :

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

IV.2.1. Les méthodes spectrographiques :

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

IV.2.2. La spectrographie Infrarouge :

Dans le cas des essences, la spectrographie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C₁₀. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C par suite du très grands nombres de constituants présents dans une fraction et du manque des spectres de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH_3 , CH_2 , et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge ($800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) soit des longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

IV.2.3. La spectrométrie ultraviolette :

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

IV.2.4. La spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse des gaz ou des fractions légères de l'essence, cependant O'NEAL et WIER ont réussi en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds. Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire, cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques de plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

IV.3. METHODES CHROMATOGRAPHIQUES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DES PETROLES :

IV.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. Les succès remarquables réalisés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modification chimique préalable de l'échantillon (figure 1.5).

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

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

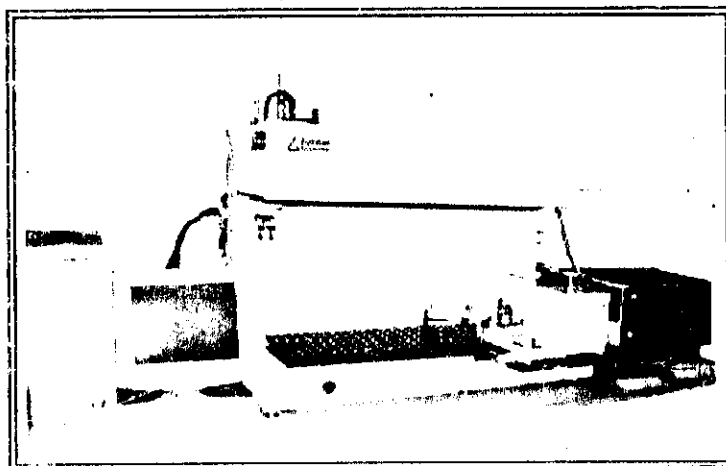


Fig.1.5 : Appareil type de chromatographie en phase gazeuse

IV.3.2. La chromatographie en phase liquide :

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

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

IV.3.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse :

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. C'est en fait la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

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

V. CARACTERISTIQUES GENERALES DES PETROLES BRUTS :

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

Nom du brut	Densité d_4^{15}	Viscosité (mm ² /s)	Point d'écoulement (°C)	Teneur en soufre (%)	Rendements (%vol)			Teneur en soufre du résidu (350°) (%mass)
					Gaz et essence	Kérosène et gazole	Résidu atmosphérique	
Arabian Light (Arabie Saoudite)	0.858	10 (à 21°C)	-35	1.79	20	35	45	3.1
Salamiya (Arabie Saoudite)	0.888	37 (à 21°C)	-29	2.85	18	27	55	4.3
Zakum (Abu Dhabi)	0.822	4.3 (à 20°C)	-21	1.05	28	37	35	2.2
Koweïl (Irak)	0.869	10 (à 38°C)	-15	2.52	20	33	47	4.1
Kirkuk (Irak)	0.849	13 (à 10°C)	-22	1.97	23	32	45	3.8
Iran léger (Iran)	0.856	11 (à 21°C)	-29	1.35	20	35	45	2.4
Iran lourd (Iran)	0.871	17 (à 21°C)	-21	1.65	18	34	48	2.55
Brent (Gande-Bretagne)	0.834	31 (à 5°C)	-6	0.26	27	36	37	2.1
Maya (Mexique)	0.922	70 (à 38°C)	-18	3.32	20	22	58	5.0
Bonny Medium (Nigeria)	0.903	12 (à 38°C)	-27	0.23	5	49	46	0.37
Lucina Marine (Gabon)	0.87	16 (à 20°C)	+15	0.05	21	38	41	0.06
Handil (Indonésie)	0.861	4 (à 38°C)	-27	0.08	18	42	40	0.13
Bombay Light (Inde)	0.829	3 (à 38°C)	+7	0.15	32	34	34	0.23
Shengli (Chine)	0.909	100 (à 50°C)	+21	1.0	8	19	73	1.23
Export Blend (Russie)	0.863	11.5 (à 20°C)	-23	1.38	19	24	57	2.6
Château Renard (France)	0.892	62 (à 20°C)	-39	0.35	5	35	60	0.5

VI. LES FRACTIONS PETROLIERES :

Comme il a été déjà évoqué, le premier traitement subi par le pétrole brut en raffinerie est une distillation sous pression atmosphérique qui classe les hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition et permet ainsi d'obtenir une série de coupes ou fractions : gaz, essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil et résidu. Ces produits sont sélectionnés pour satisfaire essentiellement les spécifications de distillation. Les caractéristiques des coupes obtenues par ce fractionnement, ou bien satisfont les autres spécifications et le produit peut être considéré comme commercial, ou bien ne les satisfont pas et la fraction n'est qu'un produit intermédiaire qui devra subir des transformations ultérieures qui, elles-mêmes, exigent souvent des spécifications de composition. Quelle que soit la destination de ces coupes, les analyses du pétrole brut et leurs traductions graphiques permettent d'en estimer directement les rendements avec une excellente précision, c'est-à-dire que la distillation T.B.P. du laboratoire fournit des renseignements qui sont extrapolables aux unités industrielles.

La complexité de la composition des fractions pétrolières n'en permet pas l'analyse, il est difficile de connaître les propriétés physiques et thermodynamiques, si ce n'est certaines fois par des méthodes expérimentales élaborées. Seules seront connues, en général, la densité et la courbe de distillation A.S.T.M. qui permettent, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation, de se faire une idée de la structure moléculaire moyenne (figure 1.6). Dans ce domaine, la règle générale consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction. Cette équivalence portera, soit sur le poids moléculaire, soit sur la température d'ébullition, soit sur les coordonnées critiques, etc.

Cependant, il devient de plus en plus nécessaire pour le raffineur ou le chercheur de disposer rapidement des propriétés physiques des produits pétroliers.

De nombreuses études ont été menées dans le but de proposer des méthodes pour la prédiction des paramètres physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières. Ces travaux visent à minimiser le temps d'accès à ces paramètres et éviter autant que faire se peut les manipulations lentes, fastidieuses et coûteuses.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons décrit brièvement quelques méthodes de calcul existantes dans la littérature.

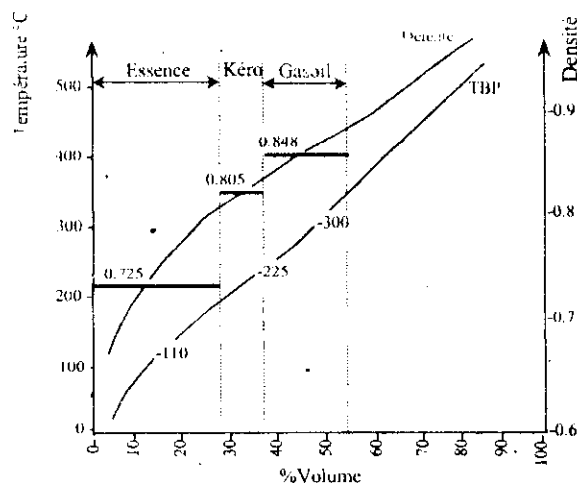


Fig. 1.6 : Estimation des densités des fractions pétrolières à partir de la courbe des densités instantanées.

VII. LES PROPRIÉTÉS CRITIQUES :

VII.1. FONDEMENT THERMODYNAMIQUE :

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

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée (figure 1.7).

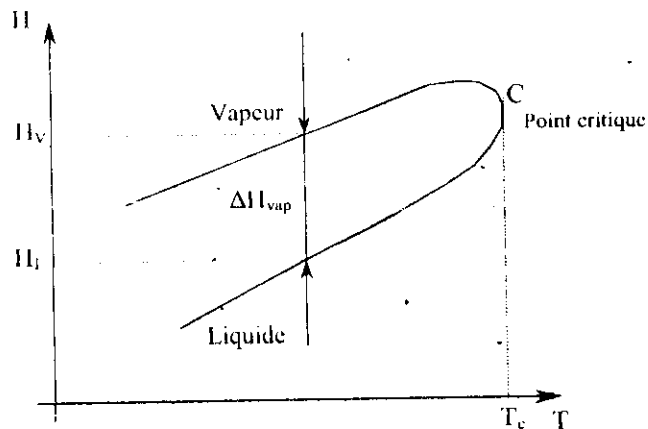


Fig. 1.7 - Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

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

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_c = 0 \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_c = 0 \quad (1.2)$$

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

VII.2. MESURES EXPERIMENTALES :

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

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

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

VII.3. ESTIMATION DES PROPRIÉTÉS CRITIQUES :

Les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes, dont l'analyse quantitative et qualitative est difficile et onéreuse. Des corrélations ont été proposées afin d'estimer les propriétés critiques des fractions pétrolières.

Si la composition a pu être déterminée par des méthodes physiques d'analyse, les lois d'additivité des mélanges peuvent être utilisées.

VII.3.1. Température critique :

Les températures critiques des fractions pétrolières peuvent être estimées en utilisant l'additivité lorsque la composition par familles chimiques est disponible. Dans le cas contraire, nous citons ci-dessous différentes corrélations qui nécessitent la connaissance d'autres paramètres physiques telles que la température d'ébullition et la spécific-gravité.

❖ LEE ET KESLER :

$$T_c = 341.7 + 81.1SpGr + (0.4244 + 0.1174SpGr)T_{mav} + (0.4669 - 3.2623SpGr) \times 10^5 / T_{mav} \quad (1.3)$$

avec T_{mav} : Température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

❖ RIAZI ET DAUBERT (1980) :

$$T_c = 24.2787 \times T_{mav}^{2.3125} \times SpGr^{2.3201} \quad (1.4)$$

avec T_{mav} : Température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

VII 3.2. Pression critique :

Pour l'estimation de la pression critique des fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs. Parmi les plus utilisées nous citons :

❖ RIAZI ET DAUBERT (1980) :

$$P_c = 3.12281 \times 10^9 \times T_{cb}^{-2.3125} \times SpGr^{2.3201} \quad (1.5)$$

❖ PENN-STATE :

$$P_c = 3.4824 \times 10^9 \times SpGr^{2.4853} \times T_{cb}^{-2.3177} \quad (1.6)$$

VII.3.3. Volume critique :

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour l'estimation du volume critique des fractions pétrolières de même type que celles proposées pour les températures critiques.

Les équations qu'ils proposent sont les suivantes :

❖ RIAZI ET DAUBERT (1980) :

$$V_c = 7.5214 \times 10^5 \times T_{cb}^{0.2896} \times SpGr^{0.7666} \quad (1.7)$$

❖ RIAZI ET DAUBERT (1987) :

$$V_c = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \theta_1^e \theta_2^f \quad (1.8)$$

(O_1, O_2) couples de paramètres tels que ($T_{max}, SpGr$); (T_{max}, I) et ($M, SpGr$) dont dépendent les valeurs des constantes

VII.3.4. Facteur de compressibilité critique :

Le facteur de compressibilité critique est une fonction de la température, la pression et le volume critique, il est donné par la relation suivante :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (1.9)$$

La loi des états correspondants à deux paramètres prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps soit $Z_c = 0,27$. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'il varie de 0,232 pour l'eau à 0,30 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0,25 pour la majorité des hydrocarbures. Pour cela, des corrélations sont proposées pour estimer ce facteur :

❖ **LYDERSON (1955) :**

$$Z_c = \frac{1}{3,43 - 0,0067H_v} \quad (1.10)$$

H_v : chaleur latente de vaporisation.

❖ **LEE ET KESLER (1975) :**

$$Z_c = 0,291 - 0,08\omega \quad (1.11)$$

avec : ω le facteur acentrique.

VII.4. FACTEUR ACENTRIQUE :

VII.4.1. Définition :

Le facteur acentrique caractérise la non-sphéricité de la molécule, de telle façon que le facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini conventionnellement au point $T_r = 0,7$ sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur

VII.4.2. Estimation du facteur acentrique :

Différentes corrélations sont disponibles pour l'estimation du facteur acentrique.

❖ **LEE-KESLER (1976) :**

$$\omega = \frac{-\text{Ln}P_r - 5.92714 + 6.09648 \times \theta^{-1} + 1.28862 \times \text{Ln}\theta - 0.169347 \times \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \times \theta^{-1} - 13.472 \times \text{Ln}\theta + 0.43577 \times \theta^6} \quad (1.12)$$

Avec : $\theta = \frac{T_{cb}}{T}$

❖ **EDMISTER :**

$$\omega = 3/7 \frac{\theta}{1-\theta} \text{Log}P_r - 1 \quad (1.13)$$

❖ **WATANASIRI ET al. (1985) :**

$$\begin{aligned} \omega = & (0.92217 \times 10^{-3} \times T_{cb} + 0.507288 \times T_{cb}/M + 82.904/M + 0.242 \times 10^{-5} \times (T_{cb}/SpGr)^2 \\ & - 0.2165 \times 10^{-4} \times T_{cb} \times M + 0.1261 \times 10^{-4} \times M^2 + 0.2016 \times 10^{-4} \times SpGr \times M^2 - 80.6495 \times T_{cb}/M \\ & - 0.3780 \times 10^{-2} \times T_{cb}^{2/3}/SpGr^2) \times (T_{cb}/M) \end{aligned} \quad (1.14)$$

❖ **SKANDER, SOUABI ET CHITOUR :**

$$\omega = a + bN_c + cN_c^2 + dN_c^3 + eN_c^4 \quad (1.15)$$

avec N_c : nombre d'atomes de carbone

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

Cette corrélation basée sur le nombre d'atome de carbone est proposée pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, 1-biéfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

VIII. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES :

VIII.1. INDICE DE RÉFRACTION :

VIII.1.1. Définition :

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

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = \text{cst} \quad (1.16)$$

avec :

n : indice de réfraction.

VIII.1.2. Mesure expérimentale :

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

$$n_D^t = n_D^{t_0} + 0,0001 \times (t - t_0) \quad (1.17)$$

Avec :

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

t : température de mesure.

VIII.1.3. Estimation de l'indice de réfraction :

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction de fractions pétrolières données ci-dessous

❖ LIPKIN ET MARJIN (1954) :

$$n_D^{20} = \frac{69,878.d - 0,4044.A.d - 0,797.A + 136,566}{5,543.d - 0,746.A + 126,683} \quad (1.18)$$

Avec : $d = 55,3 + \frac{3516}{M + 12}$

❖ **RIAZI-DAUBERT [37] :**

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

$$n_D^{20} = \left[\frac{2I + 1}{1 - I} \right]^{1/2} \quad (1.19)$$

❖ **CORRELATION DE SKANDER-CHITOUR :**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c} \right)^d} \quad (1.20)$$

avec N : nombre d'atomes de carbone.
a, b et c : sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

VIII.2. INDICE DE CORRELATION :

VIII.2.1. Définition :

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

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \quad (1.21)$$

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

- **Paraffines :** 0.267 < I < 0.273.
- **Naphènes :** 0.278 < I < 0.308.
- **Aromatiques :** 0.298 < I < 0.362.

VIII.2.2. Estimation de l'indice de corrélation :

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

❖ HUANG (1977) :

- Pour $M < 200$:

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787 \quad (1.22)$$

- Pour $M > 200$:

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.09} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984 \quad (1.23)$$

❖ RIAZI ET DAUBERT (1980) :

$$I = 0.3824 \times T_{eb} - 0.02269 \times SpGr^{0.9182} \quad (1.24)$$

❖ RIAZI ET DAUBERT (1987) :

$$I = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \theta_1^e \theta_2^f \quad (1.25)$$

(θ_1, θ_2) couple de paramètres tels que $(T_{eb}, SpGr)$; $(M, SpGr)$ dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e, f.

Dans le cas où (θ_1, θ_2) , sont respectivement $(T_{eb}, SpGr)$; l'équation (1.25) devient :

- Pour $M = 70 - 300$ et $T_{eb} = 80 - 650^\circ F$:

$$I = 0.02266 \times \exp(3.905 \times 10^{-4} T_{eb} + 2.468 SpGr - 5.704 \times 10^{-4} T_{eb} SpGr) T_{eb}^{5.1209} SpGr^{-0.71895}$$

- Pour $M = 300 - 600$ et $T_{eb} = 650 - 1000^\circ F$:

$$I = 2.341 \times 10^{-3} \times \exp(6.464 \times 10^{-4} T_{eb} + 5.144 SpGr - 3.289 \times 10^{-4} T_{eb} SpGr) SpGr^{-3.333}$$

Avec :

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

$SpGr$: Specific gravity 60 : 60 °F.

IX. LES PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES :

IX.1. FACTEUR DE CARACTÉRISATION KUOP :

IX.1.1. Définition :

NEELSON, WATSON et MURPHY de la société UOP (Université Oil Products), ont proposé la formule suivante, définissant un facteur dit de caractérisation Kuop :

$$Kuop = \frac{(Teb)^{1/3}}{SpGr} \quad (1.26)$$

Avec :

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

La connaissance de Kuop peut donner des renseignements sur la nature des pétroles bruts :

- $Kuop = 13$: hydrocarbures paraffiniques normaux et iso.
- $Kuop = 12$: hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.
- $Kuop = 11$: hydrocarbures naphéniques ou aromatiques légèrement substitués.
- $Kuop = 10$: hydrocarbures aromatiques purs.

IX.1.2. Estimation du facteur de caractérisation :

Des abaques ont été établis par Whuithier (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 existent :

❖ WATSON :

$$Kuop = \frac{(Teb)^{1/3}}{SpGr}$$

Avec :

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

❖ WHISTON (1983) :

$$K_{uop} = 4.5579 \times M^{0.15178} \times SpGr^{0.84573} \quad (1.27)$$

❖ SKANDER-CHITTOOR :

$$K_{uop} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (1.28)$$

avec N : nombre d'atomes de carbone.

a, b, c, d et e sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

IX.2. POINT D'ANILINE:

IX.2.1. Définition :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles.
Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit étudié. Il entre dans des formules de caractérisation de différentes propriétés.

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

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

IX.2.2. Mesures expérimentales :

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

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10cm³ 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.

IX.2.3. Estimation du point d'aniline :

Il existe des méthodes de calcul du point l'aniline des fractions pétrolières, nous citons quelques-unes d'entre-elles :

❖ ADDITIVITÉ :

$$PA = PA_p \times v_p + PA_n \times v_n + PA_a \times v_a \quad (1.29)$$

❖ ROBERT :

$$PA = \frac{(M - 1705.45 \times n + 792.93 \times d - 3287)}{4.553} \quad (1.30)$$

❖ DERMOUNE-CHITOUR :

$$PA_p = 5.29054623844 \times 10^{-7} \times T_{cb}^3 + 2.892684796 \times 10^{-6} \times T_{cb}^4 - 0.000600789639554 \times T_{cb}^3 + 0.0594427801177 \times T_{cb}^2 - 2.77262583657 \times T_{cb} + 116.988367606 \quad (1.31)$$

$$PA_N = -3.13913913596387 \times 10^{-8} \times T_{cb}^5 + 1.85889852732 \times 10^{-5} \times T_{cb}^4 - 0.00424060550941 \times T_{cb}^3 + 0.450993019136 \times T_{cb}^2 - 22.249937147 \times T_{cb} + 421.42192105 \quad (1.32)$$

$$PA_d = -2.28248909658 \times 10^{-7} \times T_{cb}^4 + 0.000132767370641 \times T_{cb}^3 - 0.00285984706283 \times T_{cb}^2 + 2.74435945329 \times T_{cb} - 112.108843723 \quad (1.33)$$

❖ SKANDER-CHITOUR (1997) :

$$PA_p = 333.64213 + \frac{97.486266}{\left(1 + \left(N_p / 22.396911\right) - 2.0066929\right)} \quad (1.34)$$

$$PA_N = 296.00338 + \frac{97.638592}{\left(1 + \left(N_N / 12.98634\right) - 2.7272983\right)} \quad (1.35)$$

$$PA_d = 237.023 + \frac{634.49156}{\left(1 + \left(N_d / 50.006516\right) - 2.3025448\right)} \quad (1.36)$$

❖ WALSH ET MICHOTIER (1971) :

$$PA = 68.25 - 1.498 \times N_{50\%} + \frac{(100.5 \times N_{50\%} \times 1/3)}{d_{20}^4} \quad (1.37)$$

$N_{50\%}$: Nombre d'atome de carbone de la normale paraffine à 50%.

IX.3. TENSION SUPERFICIELLE :

IX.3.1. Définition :

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

Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons notée TS et est exprimée en erg/cm² ou en dyne/cm. Elle s'écrit alors :

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

- où : δG_s : énergie libre de surface ;
 δS : surface correspondant à 1cm² ;
 T : Température
 P : Pression

IX.3.2. Méthodes expérimentales :

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

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

□ METHODE DE LA GOUTTE PENDANTE :

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte (figure 1.8). A l'aide de tables numériques, on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre d_c et du diamètre d_s mesuré à une distance du sommet égale à D_c .

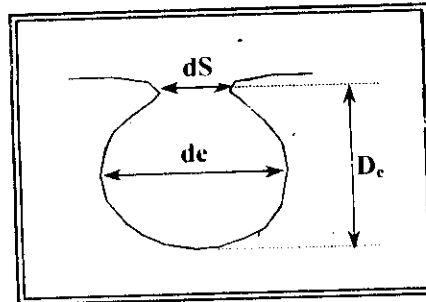


Fig. 1.8 : La méthode de la goutte pendante

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

IX.3.3. Estimation de la tension superficielle :

Nous citerons, ci-dessous, quelques méthodes empiriques de calcul de la tension superficielle.

❖ CORRÉLATION DE MAC LEOD SUDGEN :

Mac Leod-Sudgen en 1923 ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du liquide et de la vapeur.

$$TS^{1/4} = [P] \times (d_l - d_v) \quad (1.38)$$

avec :

TS : Tension superficielle en dyne/cm à une température donnée.

d_l, d_v : masses volumiques en g.mol/cm³ du liquide et de la vapeur à une température donnée.

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

❖ CORRÉLATION DE BOUNDI :

$$TS = \frac{673.7 \times SpGr}{(1.8 \times T_{max})^{1/3}} \times \left[1 - \frac{298.15}{T_c} \right]^{1.232} \quad (1.39)$$

où T_{max} et T_c sont exprimées en Kelvin.

❖ CORRÉLATION DE BROKE ET BIRD :

Broke et Bird, en utilisant les lois des états correspondants; proposent pour les liquides non polaires, l'équation suivante :

$$TS = P_c^{2/3} \times T_c^{1/3} \times \phi \times (1 - T_r)^{1/9} \quad (1.40)$$

$$\text{avec : } \phi = 0.1207 \times (1 + (T_{abr} \times \ln P_c) / (1 - T_{abr})) - 0.281$$

X. CONCLUSION :

Les propriétés thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges ont fait l'objet de plusieurs centaines de corrélations dont le but principal est d'arriver à cerner au maximum les propriétés des mélanges, et particulièrement celles des pétroles bruts et de leurs fractions. Dans le chapitre précédent, nous avons tenté de donner un petit aperçu sur ces méthodes de calcul en présentant uniquement les corrélations les plus utilisées.

En fait, on peut distinguer trois types de méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs :

- Les méthodes empiriques classiques : où on exprime une propriété en fonction d'autres propriétés thermodynamiques.
- Les méthodes basées sur la loi des états correspondants.
- Et enfin, les méthodes de contributions de groupes, qui font l'objet de notre étude.

CHAPITRE II
METHODES DE PREDICTION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS ET
APPLICATIONS AUX MELANGES ET AUX FRACTIONS
PETROLIERES

PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS PRINCIPES GENERAUX, ETATS CORRESPONDANTS, CONTRIBUTIONS DE GROUPES

I. INTRODUCTION :

En se rappelant du comportement des fluides, nous insistons sur certaines propriétés, coordonnées critiques, tension de vapeur par exemple, dont la connaissance est pratiquement indispensable à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques. Nous tenons à préciser la démarche que suivrait le plus souvent cette évaluation : calcul des propriétés à l'état de gaz parfait, puis des grandeurs résiduelles.

Cette démarche se fonde sur les relations qui lient pression, volume et température et il faut souligner le fait qu'à quelques exceptions près, ces relations n'ont pas été déterminées pour la plupart des corps purs et, a fortiori, pour des mélanges. On doit donc disposer de méthodes prédictives, qui, à partir d'une connaissance restreinte, permettent d'accéder à l'ensemble des propriétés thermodynamiques.

Ces méthodes existent ; leurs imperfections les rendent évolutives ; la simplicité de certaines d'entre elles, et leurs efficacité laissent la place à des applications abusives. C'est dire qu'il s'agit d'un domaine difficile, où toute synthèse est obsolète dès lors qu'elle est réalisée.

Fondamentalement, le problème qui est posé réside en la prise en compte, au niveau de leur résultante macroscopique, des forces d'interaction moléculaires. Il convient donc de rappeler quelques notions simples à ce sujet, nous limitant ici aux solutions de « non-électrolytes »

Les forces d'attraction intermoléculaires sont essentiellement de quatre sorte :

➤ LES FORCES D'ORIENTATION :

Qui s'établissent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Ce moment dipolaire reflète la dissymétrie des charges électriques due à la présence d'atomes électronégatifs. L'énergie d'interaction dépend bien entendu des orientations respectives des dipôles, mais la moyenne peut en être faite en tenant compte de toutes les orientations, conformément à la statistique de Boltzmann. Désignant par μ_1 le moment dipolaire, r la distance entre deux dipôles et k la constante de Boltzmann, on trouve :

$$\epsilon = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 r^6 \cdot kT} \quad (2.1)$$

➤ **LES FORCES D'INDUCTION :**

Un dipôle permanent peut induire une dissymétrie électrique dans une molécule voisine apolaire mais polarisable : il s'établit alors entre dipôle permanent et dipôle induit une énergie d'interaction qui dépend de la polarisabilité α de la molécule siège du dipôle induit ; son expression est :

$$\varepsilon = -\frac{(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)}{r^6} \quad (2.2)$$

➤ **LES FORCES DE DISPERSION :**

Il faut en effet rendre compte des forces de cohésion existant entre molécules non polaires, telles que les hydrocarbures. On peut pour cela considérer qu'il existe des dipôles instantanés, de résultante nulle dans le temps ou l'espace, mais susceptibles d'interagir eux aussi par induction. Un calcul simplifié aboutit à l'expression suivante de l'énergie de dispersion en fonction des polarisabilités α et des fréquences propres d'oscillations ν :

$$\varepsilon = -\frac{3h}{2r^6} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (2.3)$$

➤ **LES LIAISONS HYDROGENE :**

On sait enfin que deux molécules sont susceptibles d'être liées par un « pont » hydrogène : tel est le cas des alcools qui subissent une auto-association en chaîne polymérique et bien entendu de l'eau. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de même nature (auto-association) ou de nature différentes (complexation) comme dans les solutions eau/alcool ou les mélanges éther/alcool.

A côté des forces d'attraction intermoléculaires existent, à courte distance, des forces de répulsion, dont témoigne la faible compressibilité de la phase liquide, et qui interdisent aux molécules de se rapprocher en deçà d'une certaine limite, telles des « sphères (ou des chaînes) dures ».

Il est très difficile de faire le partage entre ce qui revient aux forces d'orientation, d'induction et de dispersion dans une propriété macroscopique, pourtant représentative des interactions moléculaires, telle que la chaleur de vaporisation. On doit en particulier retenir que, s'il s'agit de molécules complexes, **l'interaction moléculaire est la résultante d'interactions s'exerçant entre les groupes constitutifs** de deux molécules voisines.

La figure (2.1) représente, à titre d'exemple, la variation de l'énergie de cohésion, E_c (elle-même déduite de la chaleur de vaporisation) des paraffines linéaires et des nitriles en fonction du nombre équivalent d'atomes de carbone (Meyer, 1971).

Pour les nitriles à longue chaîne hydrocarbonée, les interactions dipolaires sont, en quelque sorte, « diluées » lorsque cette longueur de chaîne augmente de sorte que la part de l'énergie d'orientation, E_0 , diminue. Le décalage de cette asymptote par rapport à la droite de l'énergie $E_c(n)$ relative aux paraffines représente l'énergie d'induction ; on constate que les forces de dispersion, E_d seules responsables de l'énergie de cohésion des hydrocarbures constituent également l'essentiel des forces de cohésion des nitriles.

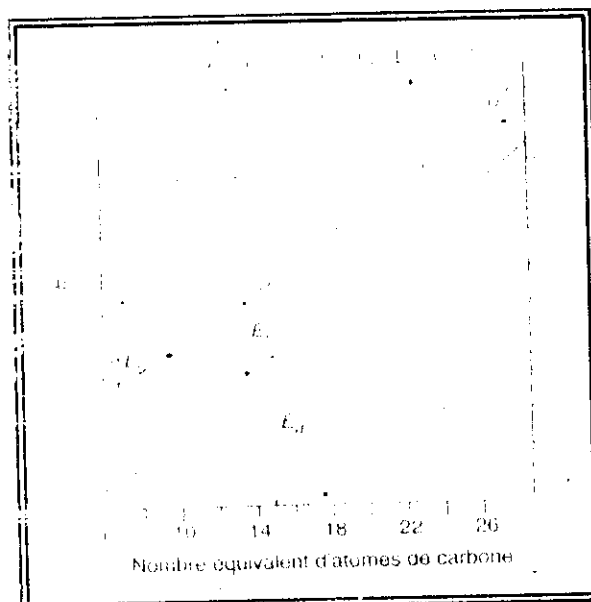


Fig. 2.1 : Comparaison entre les énergies de cohésion des paraffines et des nitriles (Meyer, 1971).

La plupart des méthodes prédictives que nous rencontrerons ont été établies à propos des molécules non polaires, et en particulier des hydrocarbures ; il peut arriver qu'appliquées aux composés polaires elles conduisent à de bons résultats, mais la prudence commande que l'on considère de tels résultats comme d'heureuses coïncidences et que l'on s'abstienne d'une application qui conduirait le plus souvent à des erreurs importantes. Nous signalerons cependant quelques extensions largement appliquées.

II. LOIS DES ETATS CORRESPONDANTS :

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose très souvent sur la loi des états correspondants, soit de manière explicite, comme lorsqu'on applique la méthode de Lee et Kesler, soit implicitement lorsqu'on utilise une équation d'état dont les paramètres sont corrélés en fonction, par exemple, de la température réduite et du facteur acentrique.

Cette loi s'applique en premier lieu aux corps purs, mais, en fait, elle a été étendue aux mélanges. Utilisée dans les limites raisonnables, elle est d'une valeur inestimable ; il convient cependant de se garder d'extensions abusives. On ne peut l'appliquer aux composés polaires. Son extension à des composés de haut poids moléculaires est sujette à caution et il conviendrait, dans ce cas, d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule, et, bien entendu, de tenir compte de la taille et de la forme de celle-ci.

Il faut également rappeler que l'on ne dispose pas toujours des paramètres (coordonnées critiques) nécessaires, soit qu'ils n'aient pas été mesurés, soit qu'ils se situent dans une zone de température où la molécule se dissocie. Il faut alors les prédire, à l'aide, par exemple des corrélations propriétés structure dont nous allons donner des exemples ; une telle prédiction n'améliore généralement pas la précision de la loi des états correspondants. On devra donc, chaque fois que c'est possible, en contrôler l'application à l'aide des valeurs expérimentales dont on dispose.

III. LES CORRELATIONS PROPRIETES STRUCTURE :

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.

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue (n paraffines, alkyls aromatiques, alcools primaires, ...) avec la longueur de la chaîne est un fait d'expérience qui conduit tout naturellement à décomposer la valeur de cette propriété en contribution que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule ; cette correspondance étant établie, on est alors en mesure de prédire les valeurs prises par la propriété considérée pour des édifices moléculaires nouveaux, construits à partir des mêmes groupes.

Il s'agit d'une approche particulièrement puissante ; en effet le nombre de groupes que l'on rencontre dans le domaine de la chimie organique est incomparablement plus restreint que le nombre d'individus chimiques distincts. Selon la propriété considérée, elle s'applique avec plus ou moins de succès.

Il faut tout d'abord préciser quelques limites aisément compréhensibles. Ces méthodes s'appliquent généralement mal aux premiers membres des séries homologues qui seront souvent considérés comme formant un groupe particulier. Cette restriction n'est pas grave tant qu'il ne s'agit que de propriétés de corps purs et non de mélanges ; en effet les propriétés de ces composés sont généralement bien connues.

On ne pourra cependant pas les utiliser pour établir les lois propres à la série homologue à laquelle ils appartiennent en tant que membre « singuliers ».

On devra par ailleurs tenir compte, dans la mesure du possible, de « l'effet de proximité » : les groupes constitutifs d'une molécule ne sont pas isolés, et une définition trop succincte, qui négligerait l'influence exercée par le voisinage, conduirait à des erreurs importantes. On conçoit, par exemple, que les groupes hydroxyles des $\alpha\omega$ -diols ne soient indépendants, et comparables à ceux caractérisant les alcools, que s'ils sont séparés par plusieurs groupes CH_2 .

A fortiori est-il impossible de séparer en groupes autonomes un carbone polysubstitué. On devrait donc toujours, ainsi que le font Benson et al. (1969), définir un groupe par la nature de l'atome central et celle de son entourage immédiat ; ainsi seraient différenciés, par exemple, le groupe méthylène d'une paraffine linéaire, désigné par $\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2$ et celui d'un alkybenzène, $[\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C})(\text{H})_2]$, C_6H_5 symbolisant le carbone aromatique.

L'inconvénient d'une telle description est évidemment d'augmenter considérablement le nombre de groupes, et donc le volume de la base de données expérimentale à partir de laquelle sont évalués les contributions de chacun d'entre eux. En outre, pour les molécules polyfonctionnelles, elle s'avère insuffisante, l'interaction entre deux fonctions pouvant s'exercer même si ces deux fonctions sont séparées par un groupement méthylène. On devrait également discerner les isomères cis/trans, et les ramifications ortho, méta, para du noyau aromatique, etc.

Enfin, les caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes hydrocarbonées se révèle, quand elle peut être confrontée aux données expérimentales, souvent imprécise, parfois aberrante.

Il y a lieu, par ailleurs, de distinguer les contributions de groupes selon qu'elles sont appliquées aux propriétés à l'état de gaz parfait, ou aux composés réels. Si les interactions moléculaires n'existent pas, on peut plus raisonnablement attribuer à chaque groupe une contribution propre : l'ensemble de ces contributions formera, pour la propriété considérée, un vecteur caractéristique. Par contre, si l'on doit tenir compte des forces de cohésion, aux interactions moléculaires on substituera les interactions entre groupes, et l'on aboutira à une matrice caractéristique.

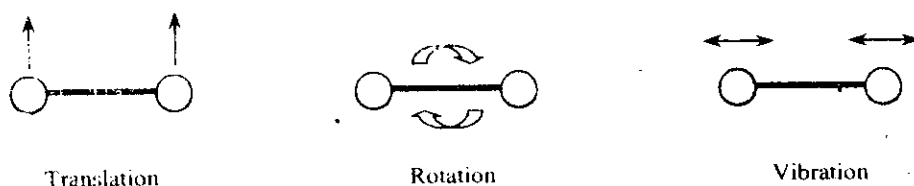
C'est le cas, par exemple, de la méthode UNIFAC de calcul des déviations à l'idéalité en phase liquide que nous développerons un peu plus tard.

III.1. FONDAMENT THERMODYNAMIQUE :

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 ϵ_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 est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i \quad (2.4)$$

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

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

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i/KT} \quad (2.5)$$

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 :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (2.6)$$

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

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} \quad (2.7)$$

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). Quand 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.

Tableau 2.2 : Contribution de groupes pour le calcul de l'enthalpie libre de formation

Contribution des groupes pour le calcul de l'enthalpie libre de formation		
Fonctionnel dépendant $P = 0,1 \text{ MPa}$ (Choumou, 1981) Unités : cal/mole		
Groupes	298,15 K	600 K
C-H	$198,34 + 21,76 T$	$17,365 + 21,76 T$
C-H ₂	$5,884 + 21,47 T$	$5,913 + 21,28 T$
C-H ₃	$7,86 + 21,47 T$	$7,76 + 21,47 T$
C=C	$7,022 + 36,26 T$	$35,01 + 35,36 T$
Nitrifications		
3 groupes C-H corrigés	2,113	2,113
3 groupes C-H et C corrigés	1,675	1,675
C=O	$2,100 + 6,1 T$	$2,276 + 7,04 T$
C=O ₂	$5,382 + 9,44 T$	$5,634 + 9,18 T$
Substitutions		
O-H	$952 + 12,8 T$	$1,427 + 12,6 T$
M-O	$352 + 6,57 T$	$3,4 + 6,64 T$
N-H	$1,389 + 1,26 T$	$6,17 + 2,26 T$
3 groupes C-H corrigés	2,113	2,113
3 groupes C-H et C corrigés	1,675	1,675

Les valeurs corrigées de la fonction enthalpique et de la fonction libre de Gibbs sont

IV.2. PREDICTION DES COORDONNEES CRITIQUES :

La connaissance des coordonnées critiques constitue un « point de passage » obligé chaque fois que l'on souhaite appliquer l'une des corrélations par états correspondants ; c'est dire que l'on s'est efforcé de pallier aux lacunes de la littérature en proposant des méthodes prédictives qui, pour la plupart d'entre elles, reposent sur les contributions de groupes, Simmrock et al. (1986) citent cinquante six méthodes pour le calcul de la température critique, cinquante cinq pour la pression critique et cinquante quatre pour le volume critique et examinent la précision de la plupart d'entre elles. Le choix est d'autant plus difficile que, selon la famille considérée (hydrocarbure, cétones, alcools,...) l'une ou l'autre de ces méthodes paraît préférable.

Nous nous limiterons ici à décrire celle proposée par Lydersen (1955) qui, compte tenu des précisions apportées par Joback (1984) est considérée comme l'une des meilleures.

Elle peut être appliquée aux hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools, cétones, aldéhydes, acides, esters, nitriles, thiols et mercaptans.

On applique les relations suivantes :

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.584 + 0.965 \sum_i N_i \Delta T_i - \left(\sum_i N_i \Delta T_i \right)^2$$

$$P_c (\text{bar}) = 0.113 + 0.0032n - \sum_i N_i \Delta P_i$$

$$v_c (\text{cm}^3 / \text{mol}) = 17.5 + \sum N_i \Delta v_i$$

où ΔT , ΔP , Δv représentent les incréments attribués aux groupes constitutifs pour le calcul de la température, de la pression et du volume critiques, T_b la température d'ébullition sous pression atmosphérique et n le nombre d'atomes de la molécule.

Le tableau (2.3) présente les valeurs des incréments pour les principaux groupes hydrocarbonés. Une présentation complète en est donnée par Reid et al. (1987).

Tableau 2.3 : contribution des groupes hydrocarbonés aux propriétés critiques (Lydersen, 1955)

Groupes	ΔT (K)	ΔP (atm)	Δv (cm ³ /mol)
Groupe aliphatique			
-CH ₃	0.0011	-0.00012	0
-CH ₂	0.0189	0	26
-CH	0.0162	0.0021	21
-C≡	0.0097	0.0047	7
-C≡CH	0.0113	0.0028	26
-C≡C-	0.0179	0.0016	26
-C-	0.0117	0.0011	26
Groupe cyclique			
-CH ₂ -	0.0110	0.0029	22
-CH-	0.0117	0.0014	23
-C-	0.0040	0.0054	21
-CH	0.0082	0.0011	11
-C-	0.0143	0.0018	12

On remarque que pour le calcul de la température critique, la température normale doit être connue. C'est là un point commun à la quasi totalité des méthodes, et un inconvénient d'autant plus notable que cette dernière propriété, très sensible à la structure (ramification du squelette hydrocarboné entre autres) peut difficilement être prédite ; la méthode de Joback comporte des contributions de groupes relatives à cette grandeur, mais les résultats sont d'une précision très variable (Reid et al., 1987).

La méthode proposée par Ambrose (1978, 1979) est d'une précision comparable, mais d'une application plus complexe ; et, comme celle de Lydersen, couvre un grand nombre de fonctions.

Lors de la mise en œuvre des corrélations par contribution de groupes, il faut se garder d'extrapolation abusives ; le calcul des coordonnées critiques en est un exemple, Tsionopoulos (1987) a en effet montré que l'application aveugle à une paraffine contenant 100 atomes de carbone conduisait à une température réduite négative par application de la méthode de Lydersen, et que les deux méthodes d'Ambrose et de Lydersen divergeaient l'une de l'autre dès l'hydrocarbure en C₂₀.

IV.3. APPLICATION AU CALCUL DES PARAMETRES DES EQUATIONS D'ETAT :

Il est difficile d'appliquer aux hydrocarbures de haut poids moléculaires les équations d'état telles que : l'équation d'état SBR, l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong, ... ; en effet leurs paramètres se calculent à l'aide des coordonnées critiques et celles-ci ne sont pas toujours connus et ne peuvent être déterminées expérimentalement en raison de la décomposition thermique. Certes, il est possible d'appliquer l'une des nombreuses relations propriétés-structure proposées à ce sujet, mais on en connaît la fragilité, surtout en extrapolation.

En outre l'équation d'état sera le plus souvent appliquée dans un domaine de température très inférieures à la température critique, et l'application des relations usuelles au calcul de ses paramètres revient à s'imposer un détour inutile. On notera enfin que l'application de la loi des états correspondants à des structures de haut poids moléculaire en constitue une extension peu justifiée.

Il a donc été proposé d'appliquer les méthodes de contributions de groupes aux paramètres de l'équation d'état. Nous retiendrons ici l'exemple de l'équation cubique généralisée (2.8), le paramètre γ étant fixé à la valeur correspondant à l'équation d'état de Peng-Robinson (relation 2.12).

$$P = \frac{RT}{v'-b'} - \frac{a}{v'[v'+\gamma b']} \quad (2.8)$$

$$v = v' - c \quad (2.9)$$

$$b = b' - c \quad (2.10)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+c+\gamma(b+c))} \quad (2.11)$$

$$\gamma = \frac{2}{\sqrt{2}-1} \quad \text{et} \quad c = -b(\sqrt{2}-1) \quad (2.12)$$

Les paramètres à déterminer sont donc le covolume b , le paramètre d'attraction a et le terme de translation c .

On considère que le covolume, b , et le volume de Van der Waals, V_w sont proportionnels :

$$b = b(\text{CH}_4) \frac{V_w}{V_w(\text{CH}_4)} \quad (2.13)$$

ce dernier étant calculé à l'aide de la relation :

$$V_w = \sum_{j=1}^7 N_j V_{w,j} + \sum_{k=1}^3 I_k \delta_{v,k} \quad (2.14)$$

Pour des molécules ou des groupes, la symétrie éventuelle de certaines structures peut rendre indiscernables plusieurs configurations distinctes : il en est ainsi, par exemple des trois positions du groupe méthyle obtenues par une rotation de 120° autour de la liaison C-C, ou encore des douze positions de la molécule de méthane, obtenues elles aussi par rotation de 120° autour de l'une des quatre liaisons C-H. Il doit en être évidemment tenu compte dans l'évaluation d'une grandeur telle que l'entropie, liée au « degré d'ordre » d'un système. Cette symétrie s'exprime par le « degré de symétrie externe » et le « degré de symétrie global » de la molécule. Le degré de symétrie externe σ est égal au nombre de positions indiscernables que peut prendre la molécule par simple rotation rigide sur elle-même. Son estimation est facilitée par l'emploi de modèles moléculaires et à titre d'exemples le tableau (2.5) en fournit la valeur pour quelques structures.

Tableau 2.5 : Nombre de symétrie externe de quelques composés

Composé	σ	Composé	σ
Benzène	12	Alcoolate de méthyle	1
Ethane	6	Tribromocyclopropane	3
Benzène-1,3,5	6	Paraxylène	2
Benzène-1,2,4	4	Orthoxylène	2
Propane	3	Acétylène	2
Acétylène	2	1,3,5-triméthylbenzène	6
Méthyle	1	Benzène	12
Dibromure	2	Neopentane	1
Acétylène	2	Tetraéthyle le carbone	1

La symétrie globale, s , en diffère essentiellement par la rotation des groupes méthyle, et l'on écrira donc :

$$s = \sigma \times 3^n \tag{2.15}$$

n étant égal au nombre de groupes méthyle dans la molécule. Certaines corrélations incorporent la symétrie de ces groupes méthyle dans leur contribution ; il n'est alors tenu compte explicitement que de la symétrie externe.

On est enfin amené à introduire certaines termes correctifs liés aux isoméries cis/trans, ou à la position (ortho, méta, para) des substituants sur le noyau aromatique.

On écrira donc :

$$c_p^0 = \sum_i N_i \Delta c_{p,i}^0 + \sum_j N_j \Delta c_{p,j}^0 \tag{2.16}$$

$$s^0 = \sum_i N_i \Delta s_i^0 + \sum_j N_j \Delta' s_j^0 - R \ln s \quad \text{ou} \quad s^0 = \sum_i N_i \Delta s_i^0 + \sum_j N_j \Delta' s_j^0 - R \ln \sigma \tag{2.17}$$

en désignant par Δ et Δ' les contributions et les termes correctifs relatifs à la capacité calorifique et à l'entropie, respectivement, par N_i le nombre de groupes de type i , N_j le nombre de correction de type j .

Le tableau (2.6) donne un exemple, limité aux structures hydrocarbonées, d'une telle corrélation (Benson et al., 1969) qui porte également sur les groupes contenant une double liaison, une triple liaison, sur les dérivés halogénés et soufrés, les alcools, les éthers, les cétones, les amines, les nitriles.

Tableau 2.6 : contribution de groupes pour le calcul de la capacité calorifique molaire à pression constante et de l'entropie molaire. Etat standard : gaz parfait, $P^0 = 1$ bar, Température 298.15 K (Benson et al., 1969)

Groupes	Δc_p^0	ΔS^0
$C_{(s)}$	2.19	36.47
$C_{(l)}$	5.19	36.40
$C_{(g)}$	2.54	31.19
$C_{(g)}$	4.17	38.38
$C_{(g)}$	3.24	31.32
$C_{(g)}$	2.67	37.09
$C_{(g)}$	4.19	36.11
$C_{(g)}$	3.84	34.11
$C_{(g)}$	4.88	31.12
A chaque unité de carbone	3.02	31.8

On doit également citer la méthode proposée par Rihani et Doraiswamy (1965) : elle fournit les contributions de groupes sous la forme d'une fonction polynomiale de la température, ($c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$), dont le tableau (2.7) donne quelques exemples. La définition des groupes est moins détaillée que dans le travail de Benson, mais, de ce fait, l'application de la méthode est plus simple et le risque d'erreur moindre.

Tableau 2.7 : contribution de groupes pour le calcul de la capacité calorifique molaire à pression constante Etat standard : gaz parfait, $P^0 = 1$ bar (Rihani et Doraisway, 1995). Unités : cal.mol⁻¹

Groupes	A_0	$A_1 \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^6$	$A_3 \cdot 10^9$
$C_{(s)}$	0.66817	2.14314	0.09852	0.11145
$C_{(l)}$	0.98415	3.13713	-0.11917	0.17316
$C_{(g)}$	3.52312	3.81515	-0.28116	0.06015
$C_{(g)}$	5.83017	4.85911	0.40318	1.26510
$C_{(g)}$	-1.25712	0.91417	0.12315	0.13815
$C_{(g)}$	-1.38812	1.51519	0.10619	0.26519
$C_{(g)}$	0.17119	1.71719	0.08515	0.13112

(1) Carbones aromatiques, alcool, sulfure aromatique et à noyau carboné aliphatique, cétones.
 (2) Carbones aromatiques linéaires, caténaires aromatiques (naphthalène).

IV.5. APPLICATION AU CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE :

Parmi les corrélations de contributions de groupes, nous pouvons en citer :

□ LA METHODE ASOG :

Introduite par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969) cette méthode a été développée par Pójjna et Tochigi (1979), puis par Tochigi et al., (1981).

On applique l'expression générale des coefficients d'activité (2.18) ainsi que la relation (2.19) pour le calcul du terme « résiduel ».

Le terme combinatoire s'exprime en s'inspirant de la théorie de Flory ; désignant par v_i le nombre d'atome contenus dans le constituant i , à l'exception des atomes d'hydrogène, on écrit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} \quad (2.18)$$

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (2.19)$$

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j X_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j v_j X_j} \quad (2.20)$$

dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes, Γ_k sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^{ng} a_{k,l} X_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l a_{l,k}}{\sum_{m=1}^{ng} a_{l,m} X_m} \quad (2.21)$$

où X_l représente la fraction de groupe l dans le mélange :

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_{l,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}} \quad (2.22)$$

$v_{l,i}$ désignant le nombre de groupes l dans le constituant i .

Les paramètres d'interaction entre groupes $a_{k,l}$ dépendent de la température selon la relation :

$$\ln a_{k,l} = m_{k,l} + \frac{n_{k,l}}{T} \quad (2.23)$$

où $m_{k,l}$ et $n_{k,l}$ ont été obtenus par régression de données d'équilibre liquide-vapeur.

□ METHODE DE L'UNIFAC :

La méthode UNIFAC a été proposée par Fredenslund et al. (1975). Elle découle directement du formalisme défini par Wilson (relation 2.18 et 2.19) et de la méthode UNIQUAC. Ainsi le terme combinatoire se calcule à partir de l'expression de Stavernmann-Guggenheim :

$$g_{i,combinatoire}^f = RT \left[\sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right] \quad (2.24)$$

dont on déduit l'expression des coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{avec } z = 10 \quad (2.25)$$

Pour calculer les fractions de volumes et de surface des constituants il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux-ci seront calculés à partir des paramètres de volumes et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k par des règles d'additivité simples :

$$r_i = \sum_k v_{k,i} R_k, \quad q_i = \sum_k v_{k,i} Q_k \quad (2.26)$$

Pour obtenir le terme résiduel :

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (2.27)$$

on doit calculer les coefficient d'activité des groupes Γ_k ; la méthode UNIQUAC en donne l'expression :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{ng} \Theta_j \psi_{j,k} \right) - \sum_{j=1}^{ng} \frac{\Theta_j \psi_{k,j}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{m,j}} \right] \quad (2.28)$$

où figurent les fractions de surface des groupes Θ_k , déduites de leur fraction molaire X_k par les expressions

$$\Theta_k = \frac{X_k Q_k}{\sum_{m=1}^{ng} X_m Q_m} \quad (2.29)$$

et :

$$X_i = \frac{\sum_j x_j v_{i,j}}{\sum_j x_j \sum_j v_{k,j}} \quad (2.30)$$

Les paramètres d'interaction entre groupes $\Psi_{k,l}$ dépendent de la température :

$$\Psi_{k,l} = \exp\left(-\frac{a_{k,l}}{T}\right)$$

V. CONCLUSION :

Les propriétés physico-chimiques peuvent, en principe, être évaluées à partir de la structure moléculaire. C'est là une approche qui se développe mais qui ne peut encore être substituée aux méthodes plus empiriques ; celles-ci, corrélations par états correspondants, contributions de groupes, reposent, elles aussi, sur le concept d'interactions moléculaires, mais de manière implicite ; elles n'ont pu se développer que grâce à l'acquisition de données expérimentales, qu'elles rassemblent en une structure plus concise. Ce support expérimental fait leur force, mais leur impose des limites : les appliquer très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

CHAPITRE III

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE
CONTRIBUTIONS DE GROUPES ET APPLICATIONS**

ÉTABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES ET LEURS APPLICATIONS AUX MÉLANGES ET AUX FRACTIONS PÉTROLIÈRES

I. INTRODUCTION :

Les méthodes de contributions de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable, vu la fiabilité des résultats qu'elles fournissent, cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

Pour pallier aux insuffisances des méthodes existantes, nous nous sommes proposés pour l'établissement de nouvelles corrélations de contributions de groupes donnant lieu à une bonne extrapolation aux hydrocarbures lourds, permettant une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières et donnant lieu à une bonne distinction entre les différents isomères de position.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes attachés à développer trois corrélations, chacune d'elles permet de calculer l'indice de corrélation, le facteur acentrique et la tension superficielle des corps purs. La deuxième étape de notre travail a consisté en l'application de ces trois corrélations aux mélanges, quantitativement et qualitativement connus.

Nous nous sommes intéressés, en dernier lieu, à appliquer ces corrélations aux fractions pétrolières, en faisant appel aux analyses d'identification, et en appliquant les règles d'additivité conventionnelles.

Pour mettre au point ces corrélations, nous avons adopté la démarche suivante :

II. DÉMARCHÉ SUIVIE :

II.1. 1^{ÈRE} ÉTAPE : COLLECTE DES DONNÉES

Cette étape a consisté en la collecte de données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce à partir des banques de données, développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR, développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et, de la banque TRC, développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas.

Cette opération a permis de recueillir les données des propriétés concernant les hydrocarbures de type : normales paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques

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

II.2. 2^{ME} ÉTAPE : DÉFINITION DES GROUPEMENTS STRUCTURAUX

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

Groupements structuraux

-CH ₃	-CH ₂			caractéristiques des normales paraffines
-CH<	>C<			caractéristiques des paraffines ramifiées
=CH ₂	=CH-	=C<	=C=	caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-			caractéristiques des alcynes.

Sur la base de ces différents groupements, nous avons déterminé pour chaque hydrocarbure de la base de données le nombre de chacun des groupements spécifiques présents dans les différentes molécules. Il est à signaler qu'aucune distinction n'a été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la même contribution est attribuée au groupement -CH₂- du n-hexane et du cyclohexane, de même pour le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

Ces hypothèses établies, nous avons remarqué cependant que les groupements ainsi choisis n'étaient pas suffisants pour différencier entre certaines molécules telles que les isomères de positions, de même qu'ils ne permettent pas de distinguer entre les différentes familles d'hydrocarbures, en l'occurrence les naphtésènes et les aromatiques par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour pallier à cela, nous avons introduit des facteurs correctifs dans la corrélation de contributions de groupes pour tenir compte de ces effets comme ceci :

- Effets de proximité dues à la présence de groupements de type -CH₃ :
C(CH₃)₃, C(CH₃)₂, C(CH₃)
C(CH₃)C(CH₃), C(CH₃)₁C(CH₃)₂, C(CH₃)₁C(CH₃)₃, C(CH₃)₂C(CH₃)₂, C(CH₃)₂C(CH₃)₃
- Corrections dues au cycle saturé (cas des naphtésènes). Ces corrections diffèrent en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans le cycle.
- Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphtésènes.
- Corrections dues au noyau aromatique.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées: Positions ortho, méta et para.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées.

II.3. 3^{ÈME} ÉTAPE : ÉTABLISSEMENT D'UNE NOUVELLE CORRELATION GÉNÉRALISÉE

Une fois les données des propriétés disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons procédé à l'élaboration des corrélations de contributions de groupes.

Nous avons alors proposé une corrélation de forme généralisée reliant la propriété θ et les valeurs des contributions $\Delta\theta_i$ des groupements de type i , tel que le montre l'équation suivante :

$$F(\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n \quad (3.1)$$

Le terme $\sum \Delta\theta_i$ comprend aussi bien les valeurs des contributions des groupements spécifiques que les facteurs correctifs.

Les paramètres a , b , c , d , m et n sont des constantes déterminées par régression multilinéaire moyennant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot). Le process étant itératif, il converge lorsque la différence entre les normes des résidus entre deux itérations successives devient inférieure à la tolérance qu'on se fixe. La régression fournit en même temps les valeurs des contributions des différents groupements et les valeurs des termes correctifs.

La forme généralisée de l'équation (3.1) a été établie de manière à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Vingt (20) équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée comme suit :

- $a = 0$, $c = 0$ et $d = 0$
- $c = 0$ et $d = 0$
- $d = 0$
- a, b, c et $d \neq 0$

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

- $F(\theta) = \theta$
- $F(\theta) = \exp(\theta/p)$
- $F(\theta) = (1/\theta)^r$
- $F(\theta) = (MM/\theta)$
- $F(\theta) = (T_b/\theta)$

Où θ est la propriété étudiée, MM la masse molaire, T_b la température d'ébullition et p une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Les 20 équations doivent être testées et à la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contributions de groupes sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de la base de donnée et également par leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contributions de groupes sont reportées dans le tableau (3.1) suivant. Le but de cette opération est de tester différentes formes mathématiques pour sélectionner ensuite celle qui fournit l'écart le plus faible par rapport à la référence.

Tableau 3.1 : Les différentes formes de l'équation F(θ)

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

II.3.1. Résultats obtenus :

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement de trois corrélations pour la prédiction de l'indice de corrélation, du facteur acentrique et de la tension superficielle à 20°C des corps purs. Les résultats enregistrés pour les trois propriétés sont résumés dans les tableaux (3.2), (3.3) et (3.4) respectivement.

Nous avons utilisé les données expérimentales des trois propriétés, regroupées dans le tableau ci-dessous, qui sont présentées sous formes d'intervalles pour les trois principales familles d'hydrocarbures purs, comme suit :

Propriétés	n-Paraffines		i-Paraffines		Naphtènes		Aromatiques	
	Intervalle	Valeur [min. max]	Intervalle	Valeur [min. max]	Intervalle	Valeur [min. max]	Intervalle	Valeur [min. max]
n_D^{20}	C ₄ -C ₁₀	1.004 - 1.459	C ₄ -C ₁₁	1.001 - 1.469	C ₇ -C ₁₂	1.355 - 1.484	C ₆ -C ₁₂	1.479 - 1.608
ρ	C ₄ -C ₁₀	0.1607 - 0.273	C ₄ -C ₁₁	0.0008 - 0.278	C ₇ -C ₁₂	0.00059 - 0.2865	C ₆ -C ₁₂	0.283 - 0.346
Ω	C ₄ -C ₁₀	0.015 - 1.526	C ₄ -C ₁₁	0.177 - 0.421	C ₇ -C ₁₂	0.083 - 0.876	C ₆ -C ₁₂	0.210 - 0.950
TS (dyn/cm)	C ₄ -C ₁₀	1.0 - 30.2	C ₄ -C ₁₁	22.1 - 10.4	C ₇ -C ₁₂	7.6 - 29	C ₆ -C ₁₂	27 - 40

Tableau 3.2 : Résultats obtenus dans le cas de l'indice de corrélation

Nb. Pts	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Alcynes		Naphtènes		Aromatiques		AAD _{mo} (%)
	37		288		194		84		264		192		
Intervalle	C ₄ -C ₁₀		C ₅ -C ₁₁		C ₄ -C ₁₀		C ₄ -C ₁₀		C ₄ -C ₁₂		C ₆ -C ₁₂		
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	
Equation 1	2.56	15.56	1.29	10.77	2.14	11.70	1.92	8.18	2.76	9.67	3.44	14.13	2.3
Equation 4	0.22	1.61	0.99	11.76	15.66	73.23	1.51	5.39	5.85	23.23	5.52	27.31	5.72
Equation 5	1.68	13.37	1.54	12.97	9.66	47.11	4.58	14.99	5.93	15.08	4.28	17.76	4.93
Equation 6	2.56	15.56	1.29	10.77	2.14	11.71	1.92	8.18	2.76	9.68	3.44	14.13	2.29
Equation 7	2.74	15.42	1.29	10.78	2.13	11.64	1.92	8.15	2.73	9.57	3.37	13.86	2.27
Equation 8	1.64	13.32	1.12	10.72	2.18	12.09	1.97	8.33	2.93	10.31	3.92	15.62	2.44
Equation 9	0.22	1.66	0.99	11.76	15.66	73.23	0.81	5.39	5.86	23.2	5.52	27.31	5.67
Equation 10	1.69	13.3	1.54	12.97	9.66	47.11	4.58	14.99	5.93	15.08	4.12	17.76	4.94
Equation 11	2.57	15.71	1.30	10.76	2.71	16.87	1.93	8.20	2.79	9.79	3.53	14.43	2.42
Equation 13	0.37	1.83	1.01	11.68	1.40	6.98	1.03	5.61	1.56	5.07	44.47	98.38	9.07
Equation 14	0.14	0.97	0.98	11.89	15.65	73.34	0.83	5.12	5.86	23.12	5.47	27.38	5.65
Equation 15	0.11	0.56	1.08	9.23	9.83	44.89	0.61	6	2.62	10.63	2.82	13.15	3.11
Equation 16	0.14	0.54	1.02	11.38	6.43	21.26	1.11	6.07	3.13	15.47	11.39	29.79	4.19
Equation 17	0.10	0.52	1.02	11.38	1.46	7.26	1.11	6.05	2.00	7.68	9.66	21.12	2.88
Equation 18	0.01	0.02	1.02	11.41	1.45	7.23	1.11	5.97	1.79	5.87	2.14	9.12	1.46
Equation 20	0.11	0.57	1.08	9.23	9.88	44.89	0.6	6	2.61	9.73	2.80	13.20	3.31

Tableau 3.3 : Résultats obtenus dans le cas du facteur acentrique

Nb. Pts.	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Naphtènes		Aromatiques		AAD _{max} (%)
	20		38		45		22		43		
	C ₅ -C ₁₆		C ₅ -C ₁₁		C ₁ -C ₂₀		C ₃ -C ₁₆		C ₆ -C ₂₄		
Intervalle	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	
Equation 1	1.75	9.63	2.53	17.91	5.92	20.12	8.29	21.79	5.08	26.24	4.75
Equation 2	1.3	3.9	1.81	10.74	5.80	19.80	6.33	19.20	5.37	32.05	4.33
Equation 4	1.61	3.28	1.81	10.96	5.43	25.77	7.66	17.98	5.57	33.45	4.49
Equation 5	5.61	30.66	6.30	37.20	10.95	55.52	13.27	40.64	13.51	115.12	10.34
Equation 6	1.75	9.60	2.53	17.91	5.92	20.12	8.29	21.79	5.08	26.23	4.75
Equation 7	1.30	3.90	1.81	10.74	5.80	19.08	6.33	19.20	4.63	21.58	4.14
Equation 9	1.61	3.28	1.81	10.96	5.43	25.78	7.66	17.97	5.57	33.45	4.49
Equation 10	5.61	29.66	6.30	37.28	10.95	55.53	13.27	40.66	13.51	115.21	10.34
Equation 12	0.87	1.08	3.86	22.22	10.60	41.68	5.38	26.26	5.08	26.28	5.82
Equation 13	1.22	4.6	1.81	10.10	5.82	19.27	6.21	19.32	4.61	21.51	4.11
Equation 14	1.79	1.79	4.26	26.67	6.60	31.63	14.95	33.98	6.29	29.95	6.44
Equation 15	1.39	5.13	2.31	15.61	5.42	27.44	9.77	24.14	5.42	32.97	4.81
Equation 17	0.88	2.59	3.96	22.52	10.83	44.34	5.55	26.39	5.15	26.38	5.95
Equation 18	1.31	1.13	1.78	8.89	5.89	19.57	6.96	19.11	4.61	21.68	4.10
Equation 19	1.21	1.92	2.35	6.72	5.78	27.57	7.62	17.51	5.56	31.51	4.64
Equation 20	1.41	5.29	2.36	15.93	5.77	31.22	10.35	23.60	5.52	34.76	5.02

Tableau 3.4 : Résultats obtenus dans le cas de la tension superficielle

Nb. Pts.	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Naphtènes		Aromatiques		AAD _{max} (%)
	18		36		42		24		42		
	C ₅ -C ₂₀		C ₅ -C ₉		C ₁ -C ₂₀		C ₁ -C ₁₆		C ₇ -C ₂₄		
Intervalle	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	
Equation 1	5.61	24.93	2.11	11.71	8.90	22.22	4.82	21.66	6.03	18.14	5.90
Equation 3	6.95	33.25	3.90	16.93	25.44	80.73	6.65	36.49	10.52	34.39	11.95
Equation 4	1.59	7.45	1.57	4.22	3.94	16.87	4.87	22.87	4.58	18.07	3.43
Equation 5	1.15	6.12	1.19	6.26	4.54	19.61	4.75	20.41	5.56	16.02	3.76
Equation 6	5.61	24.93	3.11	11.71	8.90	22.22	4.82	21.66	6.03	18.13	5.90
Equation 7	0.53	2.49	1.81	5.21	3.53	16.07	2.78	9.90	2.79	17.19	2.54
Equation 9	1.19	7.45	1.57	4.22	3.94	16.87	4.87	22.87	4.58	18.07	3.43
Equation 10	1.15	6.12	1.19	6.26	4.54	19.61	4.75	20.41	5.56	16.02	3.76
Equation 11	0.17	0.33	1.54	4.05	8.81	39.96	2.97	9.94	4.20	25.09	4.17
Equation 13	4.52	25.21	3.36	14.74	9.75	25.53	5.08	24.01	34.77	79.62	13.25
Equation 14	0.8	3.09	1.46	4.05	3.35	15.23	5.36	22.08	5.03	17.00	3.35
Equation 15	1.10	1.78	1.39	5.28	3.96	15.31	15.36	42.79	13.72	28.80	7.28
Equation 16	0.902	6.91	1.54	4.03	2.87	15.24	5.10	22.62	4.85	25.52	3.10
Equation 17	0.92	3.01	1.81	5.31	15.67	140.31	47.36	128.04	2.81	16.50	12.31
Equation 18	0.17	0.44	5.10	18.25	12.51	56.51	17	52.57	99.99	100	32.84
Equation 19	0.58	1.21	70.93	74.13	28.55	79.27	46.62	86.54	71.24	95.60	48.58
Equation 20	0.88	3.57	2.02	8.24	4.94	24.34	15.23	31.24	21.22	41.09	9.59

II.4. 4^{EME} ETAPE : SELECTION DES MEILLEURES CORRELATIONS DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES

a) *Sélection d'une corrélation pour l'estimation de l'indice de corrélation :*

Les résultats du tableau (3.2), montrent que les équations 1, 6, 7, 8, 11, 17 et 18, sont celles qui donnent les plus faibles écarts. De ce fait, nous les avons sélectionné de prime abord comme étant les meilleures corrélations. La sélection de la meilleure corrélation sera basée principalement sur le 2^{ème} critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. La valeur de l'indice de corrélation de 0.282 (valeur correspondant à une valeur de 1.476 pour l'indice de réfraction citée par P. Whitier) correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées, est prise alors comme référence pour sélectionner la meilleure corrélation. Sur la base de cette référence, nous avons pu sélectionner trois équations (voir figure 3.1) : 4, 9 et 18, dont on a retenu la dernière, c'est à dire la 18^{ème} équation, qui donne le plus faible écart par rapport aux deux autres équations.

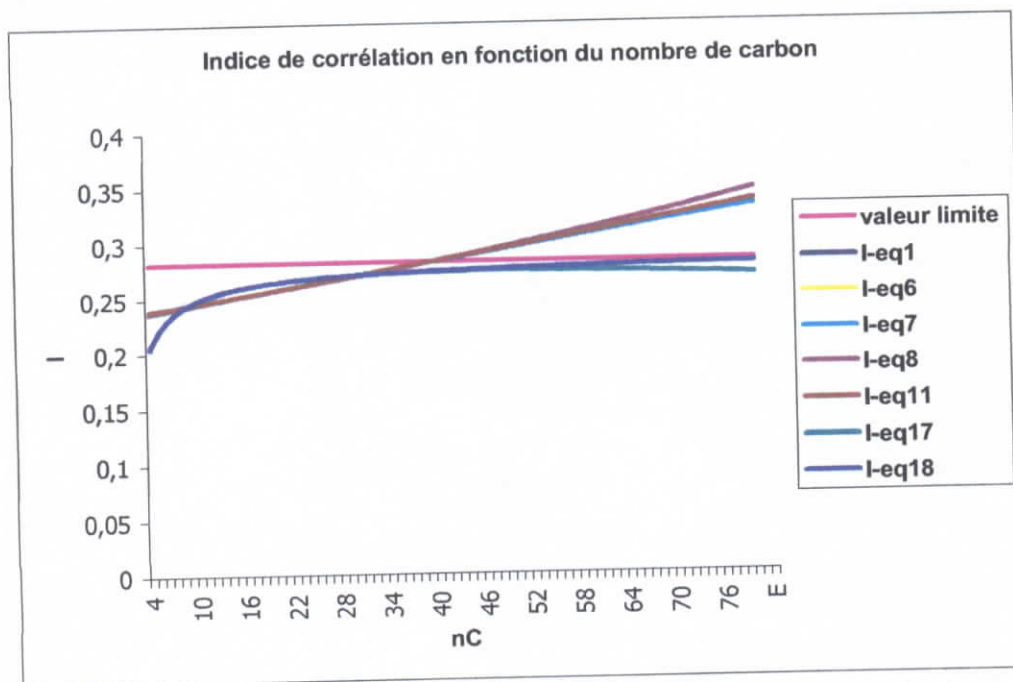


Fig.3.1 : Deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

❖ *Paramètre de la corrélation sélectionnée :*

Les valeurs des paramètres de la corrélation sont consignées dans le tableau ci-dessous.

PROPRIETE	INDICE DE CORRELATION
EQUATION	Eq.18
<i>P</i>	9,97817
<i>a</i>	363704,25
<i>b</i>	-1348,06855
<i>c</i>	4472697,99

<i>d</i>	1197,50212
<i>m</i>	-1,36506
<i>n</i>	-16,57953
-CH ₃	-0,17399
-CH ₂ -	0,52330
-CH<	2,12424
>C<	3,91591
=C<	-0,16413
CH-	1,19727
=C<	3,08689
C	2,85119
=CH	-0,57768
-C-	1,00997
C(CH ₃) ₁	-1,61553
C(CH ₃) ₂	-0,94212
C(CH ₃) ₃	-0,28857
C(CH ₃)C(CH ₃)	-0,04183
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	0,13025
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	-0,21283
C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₂	0,33223
C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃	0,04756
Cis	0,03683
Trans	-0,08027
3 membered ring	-2,38277
4 membered ring	-1,12037
5 membered ring	-0,60798
6 membered ring	2,77938
7 membered ring	6,24363
8 membered ring	14,68860
9 membered ring	26,59378
10 membered ring	38,47274
11 membered ring	50,94639
12 membered ring	53,51181
13 membered ring	52,38982
14 membered ring	49,38055
15 membered ring	45,80454
16 membered ring	39,33025
17 membered ring	35,93993
18 membered ring	32,64251
19 membered ring	29,45331
20 membered ring	23,97641
Aromatic ring	91,55196
Ortho substitution	15,00470
Meta substitution	11,96573
Para substitution	13,61202
Substitution in position 1-2-3	26,56937
Substitution in position 1-2-4	20,13923
Substitution in position 1-3-5	15,38202

Substitution in position 1-2-5	63,34113
Substitution in position 1-2-6	23,58147
Substitution in position 1-3-4	26,11490
Substitution in position 1-2-4-5	40,48948
Substitution in position 1-2-3-4	54,91432
Substitution in position 1-2-3-5	42,47393
Substitution in position 1-2-3-4-5	69,47906

❖ Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Dans le tableau (3.5), l'équation sélectionnée est comparée à d'autres corrélations recommandées dans la littérature. A l'exception de la corrélation de Lipkin-Martin qui donne d'assez bons résultats, les autres méthodes de la littérature ont enregistré des écarts plus élevés comparativement à notre corrélation. Celle-ci a donné en effet, de faibles écarts en particulier dans le cas des n-paraffines, des oléfines et aromatiques. Pour les autres familles, la corrélation de Lipkin-Martin s'est avérée plus performante.

Tableau 3.5 : Comparaison entre la corrélation établie et celles de la littérature

	n-paraffines		1-paraffines		Oléfines		Alcyens		naphtènes		Aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	0.01	0.03	1.02	11.41	1.45	7.23	1.11	5.97	1.79	5.87	2.14	9.12
Lipkin-Martin	2.69	69.75	0.20	5.43	1.93	9.09	0.67	4.37	0.82	60.10	5.38	10.71
Riazi-Daubert(87)	5.25	8.02	4.33	9.83	6.21	13.46	4.72	6.02	3.45	8.68	5.86	9.58
Huang	6.35	17.4	2.86	6.2	2.85	7.85	6.12	14.54	5.75	52.58	2.88	6.93
Riazi-Daubert(80)	1.68	15.92	1.44	9.14	2.73	10.73	1.25	1.34	1.80	77.53	2.75	5.87

b) Sélection d'une corrélation pour l'estimation du facteur acentrique :

Dans le cas du facteur acentrique et comme le montre les résultats du tableau (3.6), les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables, restent assez élevées pour la plupart des hydrocarbures à l'exception des familles : n-paraffines et iso-paraffines. En dépit de cela, nous avons sélectionné les équations qui ont fourni relativement les plus faibles écarts, à savoir les équations 1, 2, 4, 6, 7, 9, 13, 15 et 18. Nous avons comparé leur pouvoir d'extrapolation pour la prédiction de cette propriété dans le cas des hydrocarbures à leur nombre d'atomes de carbone élevés. En prenant comme référence la corrélation de Riazi - El Sahhaf qui relie le facteur acentrique, nous avons conclu que l'équation 13 est celle qui satisfait au mieux les deux critères de sélection et donc celle qu'on retient pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures purs (figure 3.2 et 3.3).

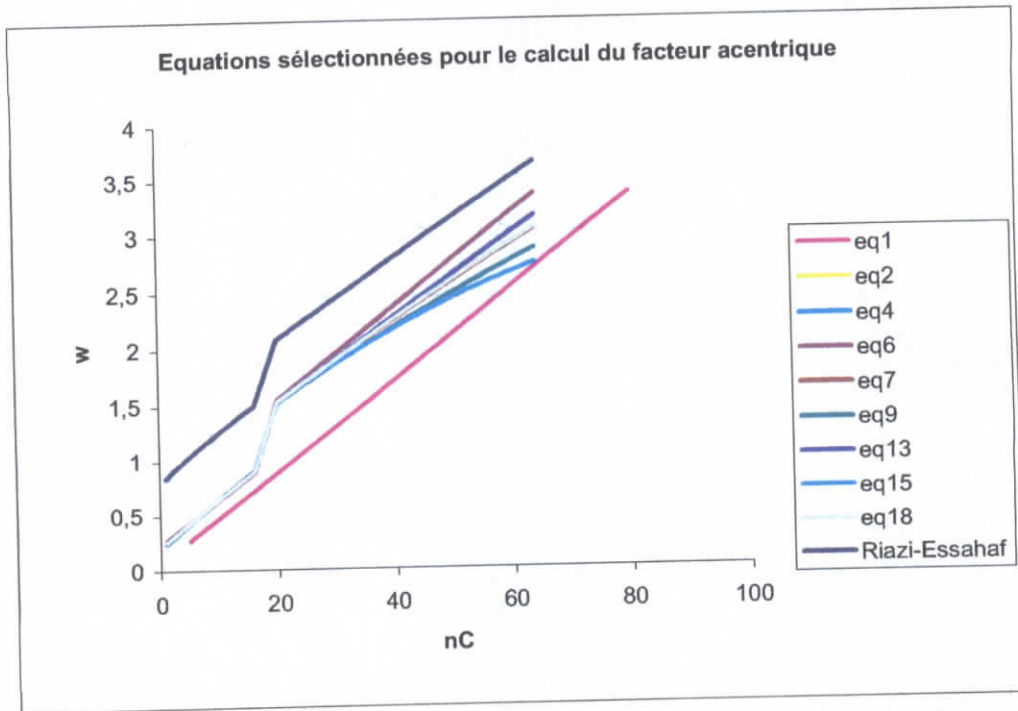


Fig.3.2 : Deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

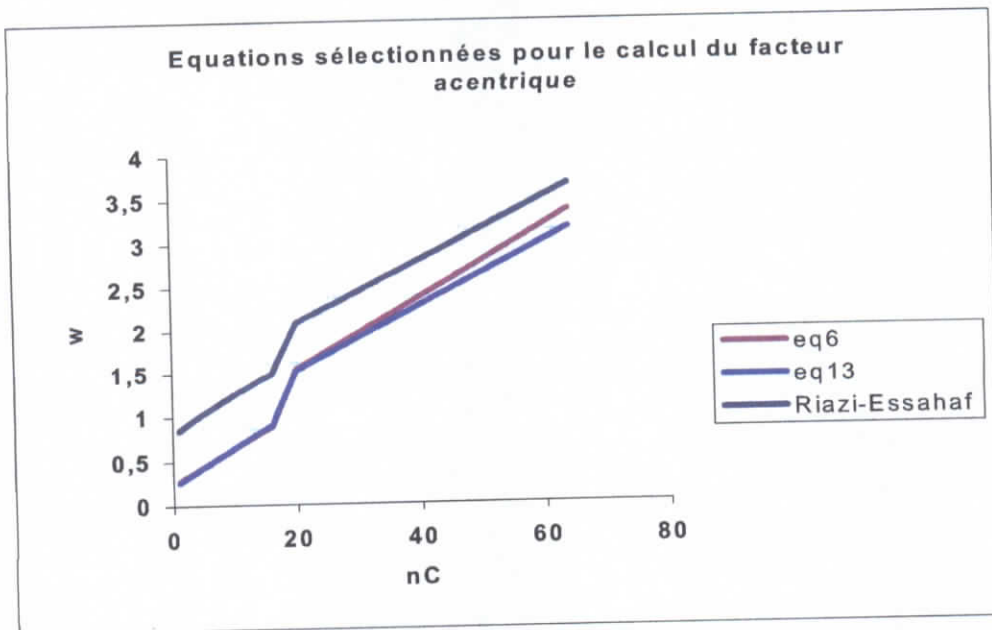


Fig.3.3 : Deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

❖ Paramètre de la corrélation sélectionnée :

Les valeurs des paramètres de la corrélation sont consignées dans le tableau ci-dessous.

PROPRIETE EQUATION	FACTEUR ACENTRIQUE Eq.13
<i>a</i>	0,22084
<i>b</i>	-0,05118
<i>c</i>	0,34952
<i>m</i>	-0,42660
<i>p</i>	0,36455
-CH ₁	0,00927
-CH ₂	0,00639
CH	-0,00015
-C<	-0,00922
CH ₂	0,00674
CH	0,00630
C<	-0,00116
C	0,01201
C(CH ₂) ₁	0,00076
C(CH ₂) ₂	0,00065
C(CH ₂) ₃	-0,00039
C(CH ₂) ₁ C(CH ₂) ₂	0,00046
C(CH ₂) ₁ C(CH ₂) ₃	-0,00074
C(CH ₂) ₂ C(CH ₂) ₃	-0,00099
C(CH ₂) ₁ C(CH ₂) ₄	-0,00186
C(CH ₂) ₂ C(CH ₂) ₄	-0,00271
Cis	-0,00484
Trans	-0,00489
3 membered ring	0,00065
4 membered ring	0,00171
5 membered ring	-0,00085
6 membered ring	-0,00627
7 membered ring	-0,00945
Aromatic ring	-0,00223
Ortho substitution	0,00012
Meta substitution	0,00215
Para substitution	0,00527
Substitution in position 1-2-3	0,00847
Substitution in position 1-2-4	0,01382
Substitution in position 1-3-5	0,01651
Substitution in position 1-2-4-5	0,02013

❖ *Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :*

Pour étudier la fiabilité de la corrélation de contributions de groupes élaborée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux tables, avec ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Le tableau (3.6) nous confirme bien la viabilité de la nouvelle corrélation, vu les faibles écarts qu'elle fournit.

Tableau 3.6 : Comparaison entre la corrélation établie et celles de la littérature

	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Naphènes		aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	1,27	3,46	1,81	10,10	5,82	19,27	6,21	19,32	4,61	21,51
Edmister	5,09	14,04	5,42	15,75	13,38	46,25	18,37	47,37	10,22	34,74
Lee-Kesler	3,5	12,67	3,02	14,73	10,78	38,57	14,12	43,05	8,06	31,63
Watanasiri	9,25	49,91	6,22	38,22	23,03	79,29	21,46	40,47	6,73	20,47
Constantinou	2,49	5,08	2,82	9,76	6,90	51,87	4,53	12,90	5,13	26,17

c) *Sélection d'une corrélation pour l'estimation de la tension superficielle :*

Les résultats du tableau (3.4) montrent qu'en général les déviations enregistrées par les différentes équations sont satisfaisantes, à l'exception des équations : 3, 13, 17, 18, 19 et 20, pour lesquelles les écarts sont assez élevés. Comme dans les deux cas précédents, nous avons dans une première étape sélectionné les équations qui donnent relativement les plus faibles écarts, il s'agit des équations 4, 5, 7, 9, 10, 11, 14 et 16. De la même manière que précédemment, nous avons pris la corrélation de Riazi – El Sahhaf comme référence pour tester les corrélations précédentes quand le nombre de carbone est élevé. En procédant ainsi, nous avons retenu l'équation 7 comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle (voir figure 3.4 et 3.5).

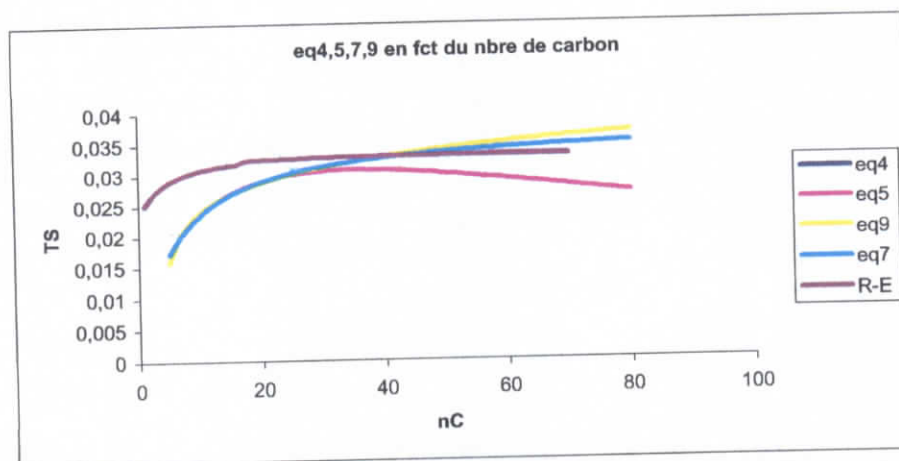


Fig.3.4 : Deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

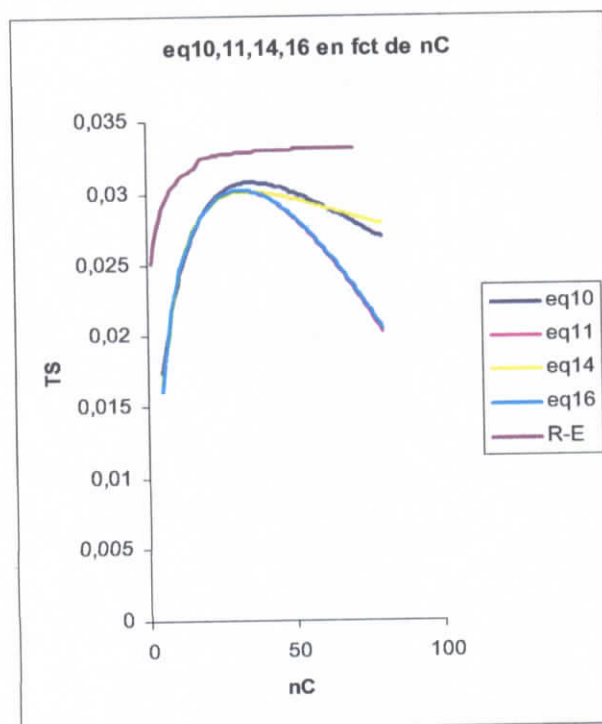


Fig.3.5 Deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

❖ Paramètre de la corrélation sélectionnée :

Les valeurs des paramètres de la corrélation sont consignées dans le tableau ci-dessous.

PROPRIETE	TENSION SUPERFICIELLE
EQUATION	Eq.07
a	-13,48715
b	1,99604
p	0,00514
-CH ₃	-3,60004
-CH ₂ -	8,25008
-CH<	20,06333
>C<	30,22110
=CH ₂	-4,87426
=CH-	11,14479
=C<	23,79061
=C=	19,89934
C(CH ₃) ₃	-8,29792
C(CH ₃) ₂	-5,42903
C(CH ₃)	-0,54011
C(CH ₃)C(CH ₃)	-0,49146
C(CH ₃) ₁ C(CH ₃) ₂	3,48783
C(CH ₃) ₁ C(CH ₃) ₂	3,61862

$C(CH_3)_2C(CH_3)_2$	6,67903
$C(CH_3)_2C(CH_3)_3$	11,70501
Cis	-0,64707
Trans	-5,40387
3 membered ring	-10,55498
4 membered ring	-11,51877
5 membered ring	1,28617
6 membered ring	5,31337
7 membered ring	22,73737
Aromatic ring	87,34246
Ortho substitution	4,94513
meta substitution	-26,50874
Para substitution	-41,06617
Substitution in position 1-2-3	107,34886
Substitution in position 1-2-4	-12,82122
Substitution in position 1-3-5	-45,62587
Substitution in position 1-2-4-5	103,50203

❖ Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans littérature :

La comparaison des résultats obtenus par l'application de la nouvelle corrélation de contributions de groupes, avec ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature (tableau 3.7), nous a amené à confirmer que la corrélation proposée est la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle des corps purs, en particulier dans le cas des paraffines normales et ramifiées.

Tableau 3.7 Comparaison entre la corrélation établie et celles de la littérature

	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		naphènes		aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	4,82	2,49	1,81	5,21	3,53	16,07	2,78	9,96	2,79	17,19
MacLeod-Sugden	12,62	11,08	2,94	32,13	24,21	65,56	3,18	8,48	7,07	97,30
Boundi	4,08	12,77	3,28	30,09	3,91	14,13	3,18	8,48	2,95	9,08
Brock et Bird	6,95	18,57	3,05	26,59	6,20	17,09	6,06	25,78	7,072	31,17

III. CONCLUSION :

Nous avons établi en première étape, trois corrélations de contributions de groupes permettant la prédiction de trois propriétés physiques des corps purs à savoir : l'indice de corrélation, le facteur acentrique et la tension superficielle. Nous avons procédé pour chaque propriété à une comparaison avec d'autres corrélations recommandées dans la littérature, afin de confirmer la fiabilité de chacune d'elles pour l'estimation des propriétés des corps purs. Le premier objectif étant réalisé, nous nous sommes intéressé en second lieu, à l'application de ces corrélations aux mélanges de compositions connues ainsi qu'aux fractions pétrolières.

IV. APPLICATION DES CORRELATIONS ETABLIES AU CALCUL DES PROPRIETES DES MELANGES DE COMPOSITIONS CONNUES :

La seconde partie de notre travail a consisté en l'application des corrélations déjà élaborées pour les trois propriétés aux mélanges binaires et ternaires en adoptant des règles de mélanges conventionnelles (additivité). Les résultats obtenus ont été ensuite comparés à des valeurs obtenus soit expérimentalement soit par d'autres méthodes recommandées dans la littérature.

IV.1. INDICE DE CORRELATION :

Mélanges binaires :

Nous avons considéré vingt mélanges binaires d'hydrocarbures purs représentant une combinaison de composés lourds ou légers, appartenant soit à la même famille soit à deux familles différentes. Nous avons calculé leurs indices de corrélation par la corrélation de contributions de groupes proposée et nous avons comparé la valeur obtenue avec la valeur calculée par la relation donnée ci-dessous, à partir de l'indice de réfraction mesuré expérimentalement.

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

Nous avons procédé de la même manière pour d'autres corrélations recommandées dans la littérature dans le but de comparer les précisions des corrélations sélectionnées, et de déduire celle qui prédit le mieux l'indice de corrélation des mélanges binaires.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3.8).

Les données expérimentales sont les suivantes :

N°	Mélange		Composition		Indice de réfraction	Indice de corrélation
	Composé1	Composé2	%mass1	%mass2		
M ₁	Hexane	Heptane	48,49	51,51	1,3859	0,234
M ₂	Benzène	Toluène	49,43	50,57	1,5021	0,295
M ₃	Hexane	Cyclohexane	45,7	54,3	1,4044	0,244
M ₄	Hexane	Cyclohexane	56,74	43,26	1,4665	0,277
M ₅	Hexane	Benzène	43,25	56,75	1,4409	0,264
M ₆	Heptane	Tétraécane	49,57	50,43	1,4311	0,258
M ₇	Pentadécane	Heptane	21,19	78,81	1,4102	0,247
M ₈	Heptane	Méthylcyclohexane	47,22	52,78	1,4153	0,250
M ₉	Heptane	Ethylbenzène	45,88	54,12	1,4494	0,268
M ₁₀	Ethylbenzène	Hexane	57,39	42,61	1,444	0,265
M ₁₁	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane	53,58	46,42	1,4619	0,274
M ₁₂	Méthylcyclohexane	Hexane	53,3	47,7	1,4034	0,244
M ₁₃	Hexane	Nonane	76,3	23,7	1,388	0,235
M ₁₄	Hexane	Heptane	19,62	80,38	1,39	0,237
M ₁₅	Hexane	Heptane	74,3	25,7	1,3825	0,232
M ₁₆	Tétraécane	Hexane	21,41	78,59	1,3934	0,238
M ₁₇	Hexane	Décane	46,92	53,08	1,4	0,242

M ₁₅	Benzène	Toluène	19,27	80,73	1,5003	0,294
M ₁₉	Benzène	Cyclohexane	81,08	18,99	1,4798	0,283
M ₂₀	Heptane	Méthylcyclohexane	64,88	35,12	1,411	0,248

Tableau 3.8 : Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de l'indice de corrélation pour les mélanges binaires par différentes corrélations

Mélange	Composition		Corrélation Proposée	Lipkin-Martin	Riazi-Daubert87	Riazi-Daubert80	%AAD	%AAD	%AAD	%AAD
	%mass ₁	%mass ₂					Corrélation	Lipkin-Martin	Riazi-Daubert87	Riazi-Daubert80
M ₁	48,49	51,51	0,2324	0,2322	0,2215	0,2297	1,01	1,11	5,63	2,14
M ₂	49,43	50,57	0,2892	0,2735	0,2798	0,2915	2,01	7,32	5,18	1,24
M ₃	45,7	54,3	0,2445	0,2425	0,2351	0,2460	0,09	0,92	3,94	0,52
M ₄	56,74	43,25	0,2755	0,2650	0,2680	0,2803	0,61	4,37	3,31	1,12
M ₅	43,25	56,75	0,2630	0,2540	0,2545	0,2644	0,37	3,76	3,57	0,16
M ₆	49,57	50,43	0,2868	0,2865	0,2454	0,2547	0,77	0,89	9,18	1,60
M ₇	21,19	78,81	0,2407	0,2405	0,2247	0,2332	2,85	2,96	9,30	5,89
M ₈	47,22	52,78	0,2446	0,2453	0,2364	0,2472	2,37	2,09	5,62	1,33
M ₉	45,88	54,12	0,2648	0,2571	0,2531	0,2634	1,33	4,21	5,70	1,86
M ₁₀	57,19	42,81	0,2636	0,2555	0,2520	0,2622	0,74	3,81	5,12	1,28
M ₁₁	53,58	46,42	0,2723	0,2655	0,2630	0,2754	0,92	3,40	4,28	0,19
M ₁₂	53,3	46,7	0,2437	0,2445	0,2357	0,2462	0,18	0,10	3,49	0,83
M ₁₃	76,3	23,7	0,2327	0,2325	0,2220	0,2301	1,35	1,43	5,91	2,47
M ₁₄	19,62	80,38	0,2344	0,2342	0,2235	0,2318	1,09	1,19	5,71	2,19
M ₁₅	74,3	25,7	0,2306	0,2304	0,2199	0,2279	0,99	1,08	5,61	2,16
M ₁₆	21,41	78,59	0,2350	0,2348	0,2242	0,2324	1,59	1,68	6,12	2,69
M ₁₇	46,92	53,08	0,2394	0,2392	0,2285	0,2369	1,24	1,32	5,73	2,23
M ₁₈	19,27	80,73	0,2892	0,2735	0,2784	0,2902	1,69	7,02	5,38	1,37
M ₁₉	81,08	18,99	0,2833	0,2699	0,2762	0,2880	0,23	4,93	2,73	1,42
M ₂₀	64,88	35,12	0,2416	0,2420	0,2325	0,2425	2,66	2,51	6,33	2,31
%AAD MOYEN							1,20	2,80	5,19	1,75

➤ **Mélanges ternaires :**

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons appliqué les mêmes corrélations à des mélanges ternaires dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau suivant :

N°	Mélange			Composition			Indice de réfraction	Indice de corrélation
	Composé ₁	Composé ₂	Composé ₃	%mass ₁	%mass ₂	%mass ₃		
M ₁	Hexane	Heptane	Nonane	33,2	33,43	33,37	1,2963	0,240
M ₂	Hexane	Tridécane	Dodécane	30,5	34,95	34,56	1,4119	0,248
M ₃	Cyclohexane	Benzène	Hexane	32,99	36,2	30,81	1,4332	0,260
M ₄	Méthylcyclohexane	Toluène	Heptane	26,38	41,15	32,47	1,439	0,263
M ₅	Heptane	Benzène	Toluène	27,99	35,77	36,24	1,463	0,275
M ₆	Heptane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	29,97	34,09	35,94	1,4155	0,250
M ₇	Dodécane	Tridécane	Cyclohexane	32,04	33,82	34,14	1,4256	0,256

M ₈	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	24,59	36,97	38,44	1,471	0,279
M ₉	Benzène	Ethylbenzène	Tridécane	21,81	63,5	14,69	1,4877	0,287
M ₁₀	Benzène	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane	23,51	57,78	18,71	1,484	0,286
M ₁₁	Heptane	Tridécane	Hexane	33,12	35,62	31,26	1,4018	0,243
M ₁₂	Tridécane	Cyclohexane	Benzène	29,2	32,56	38,24	1,4472	0,267
M ₁₃	Heptane	Decane	Méthylcyclohexane	18	40,26	41,75	1,4151	0,250
M ₁₄	Décane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	33,22	34,63	32,15	1,4229	0,254
M ₁₅	Decane	Benzène	Toluène	28,66	36,11	35,23	1,4712	0,279
M ₁₆	Décane	Toluène	Ethylbenzène	29,42	35,84	34,74	1,4693	-0,278
M ₁₇	Tridécane	Méthylcyclohexane	Toluène	14,55	64,54	20,91	1,4392	0,263
M ₁₈	Tridécane	Cyclohexane	Ethylbenzène	11,53	21,8	66,67	1,4726	0,280
M ₁₉	Benzène	Toluène	Hexane	31,5	25,78	42,73	1,424	0,255
M ₂₀	Benzène	Toluène	Méthylcyclohexane	27,36	22,79	49,85	1,4442	0,265

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.9 - Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de l'indice de corrélation pour les mélanges ternaires par différentes corrélations

N°	Mélange			Corrélation Proposée	Lipkin- Martin	Riazi- Daubert87	Riazi- Daubert80	%AAD	%AAD	%AAD	%AAD
	%m ₁	%m ₂	%m ₃					Corrélation Proposée	Lipkin- Martin	Riazi- Daubert87	Riazi- Daubert80
M ₁	33,2	33,43	33,37	0,2366	0,2364	0,2257	0,2342	1,56	1,65	6,10	2,60
M ₂	30,5	34,95	34,56	0,2483	0,2480	0,2371	0,2447	0,15	0,27	4,65	1,62
M ₃	32,99	36,2	30,81	0,2478	0,2462	0,2420	0,2627	4,65	5,30	6,88	1,03
M ₄	26,38	41,35	32,37	0,2622	0,2561	0,2523	0,2633	0,29	2,63	4,07	0,11
M ₅	27,99	35,77	26,24	0,2742	0,2629	0,2644	0,2752	0,42	4,54	3,98	0,08
M ₆	29,97	34,99	35,95	0,2365	0,2412	0,2312	0,2529	5,62	3,76	7,76	0,87
M ₇	32,04	32,82	34,39	0,2444	0,2484	0,2369	0,2563	4,50	2,96	7,46	0,10
M ₈	24,59	36,97	38,44	0,2893	0,2742	0,2785	0,2903	3,50	1,87	0,35	3,85
M ₉	21,81	63,5	14,69	0,2847	0,2723	0,2737	0,2849	1,12	5,42	4,94	1,07
M ₁₀	23,51	57,78	18,71	0,2824	0,2709	0,2726	0,2846	1,27	5,25	4,69	0,51
M ₁₁	33,12	35,62	31,26	0,2414	0,2412	0,2304	0,2384	0,78	0,89	5,33	2,06
M ₁₂	29,2	32,56	38,24	0,2575	0,2555	0,2516	0,2720	3,63	4,40	5,87	1,76
M ₁₃	18	40,26	41,75	0,2480	0,2485	0,2392	0,2897	0,98	0,77	4,49	0,30
M ₁₄	33,22	34,63	32,15	0,2401	0,2448	0,2346	0,2565	5,67	3,83	7,84	0,73
M ₁₅	28,66	36,11	35,23	0,2775	0,2664	0,2678	0,2787	0,72	4,74	4,22	0,33
M ₁₆	29,42	35,84	34,74	0,2774	0,2669	0,2656	0,2767	0,43	4,23	4,66	0,70
M ₁₇	14,55	64,54	20,91	0,2609	0,2586	0,2532	0,2651	0,81	1,70	3,76	0,73
M ₁₈	11,53	21,8	66,67	0,2707	0,2640	0,2612	0,2793	3,41	3,81	6,83	0,38
M ₁₉	31,5	25,78	42,73	0,2634	0,2544	0,2537	0,2637	3,24	0,30	0,57	3,35
M ₂₀	27,36	22,79	49,85	0,2709	0,2638	0,2636	0,2758	1,94	0,71	0,81	3,77
%AAD MOYEN								2,23	3,65	4,76	1,30

En examinant les résultats des tableaux (3.8) et (3.9), nous pourrions affirmer que la corrélation proposée donne de faibles écarts par rapport aux valeurs expérimentales et peut être considérée comme étant la plus performante pour le calcul des indices de corrélation des mélanges binaires. Bien que pour certains mélanges ternaires, la corrélation de Riazi-Daubert (80) est meilleure, nous pouvons tout de même confirmer la fiabilité de la nouvelle corrélation pour le calcul de l'indice de corrélation des mélanges ternaires étudiés.

▪ **REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS :**

Nous avons représenté les résultats obtenus pour les mélanges binaires et ternaires, sous forme de graphes, afin de mieux examiner les écarts enregistrés par rapport à l'expérience pour chaque corrélation (figures 3.6 et 3.7).

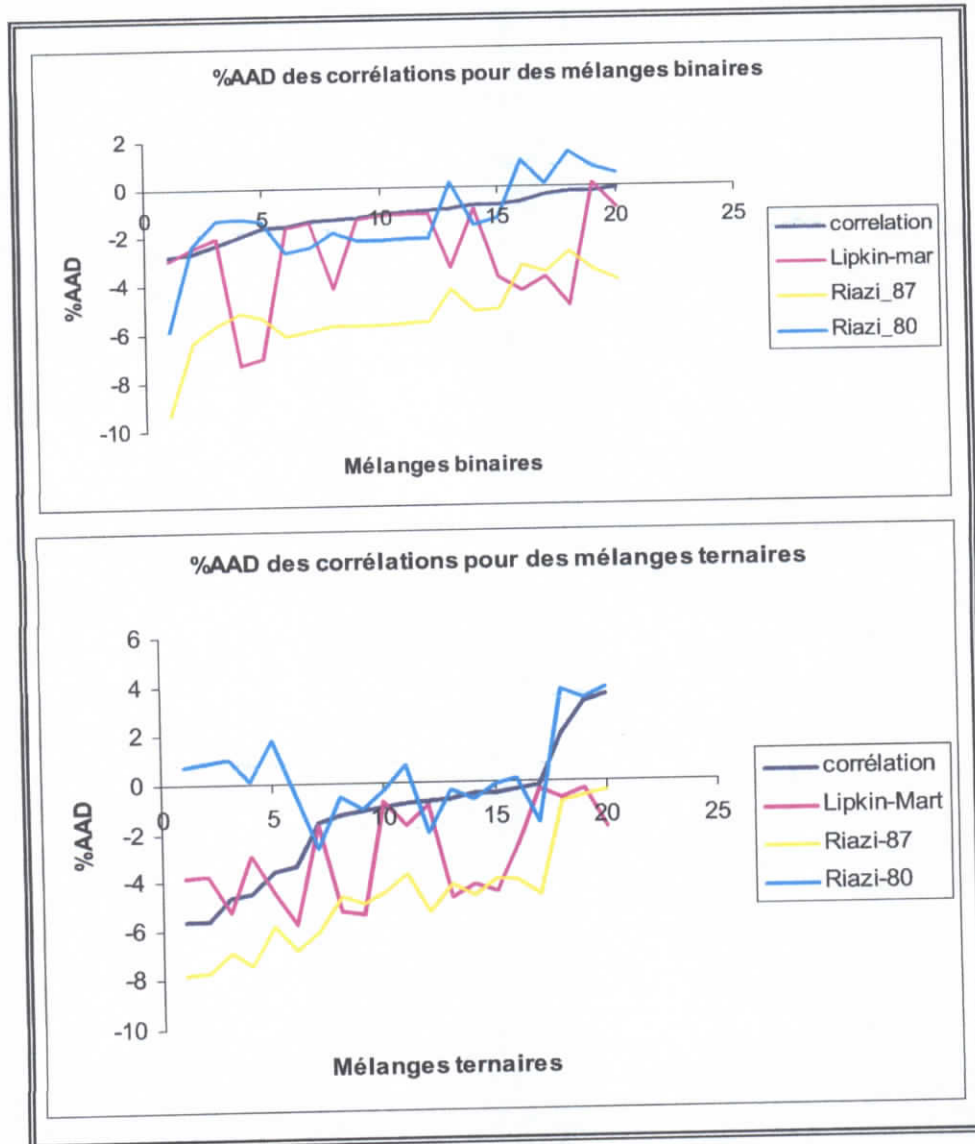


Fig.3.6 et 3.7 : Représentation graphique des résultats de calculs de l'indice de corrélation pour les mélanges binaires et ternaires

IV.2. TENSION SUPERFICIELLE :

Pour l'application de la nouvelle corrélation aux mélanges, dans le cas de la tension superficielle, il a fallu tout d'abord procéder à la mesure des tensions superficielles des mélanges binaires et ternaires considérés dans le cadre de notre étude.

A cette fin, nous avons utilisé la méthode dite DE L'ARRACHEMENT DE L'ANNEAU, que nous détaillerons ci-après.

▪ METHODE DE L'ARRACHEMENT DE L'ANNEAU :

La méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour « arracher » un anneau rigide immergé dans le fluide (voir figure 3.8). L'anneau est relié par l'intermédiaire d'un fil de torsion à une balance de mesure, comme le montre la figure 3.9.

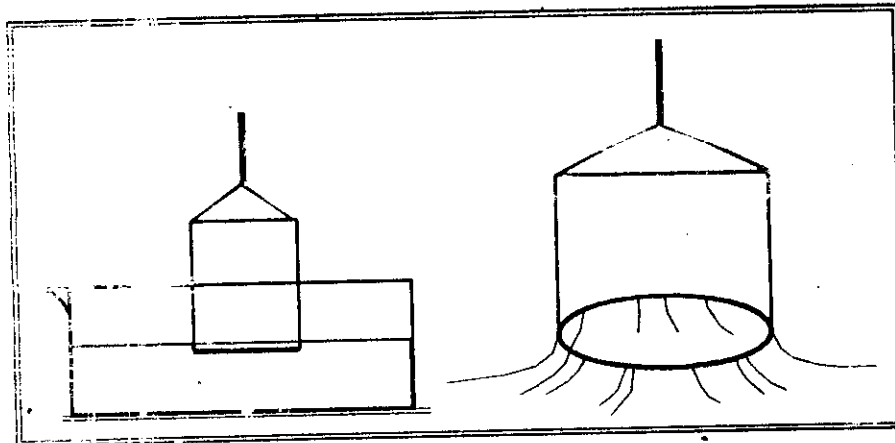


Fig.3.8 : Principe de la méthode de l'arrachement de l'anneau

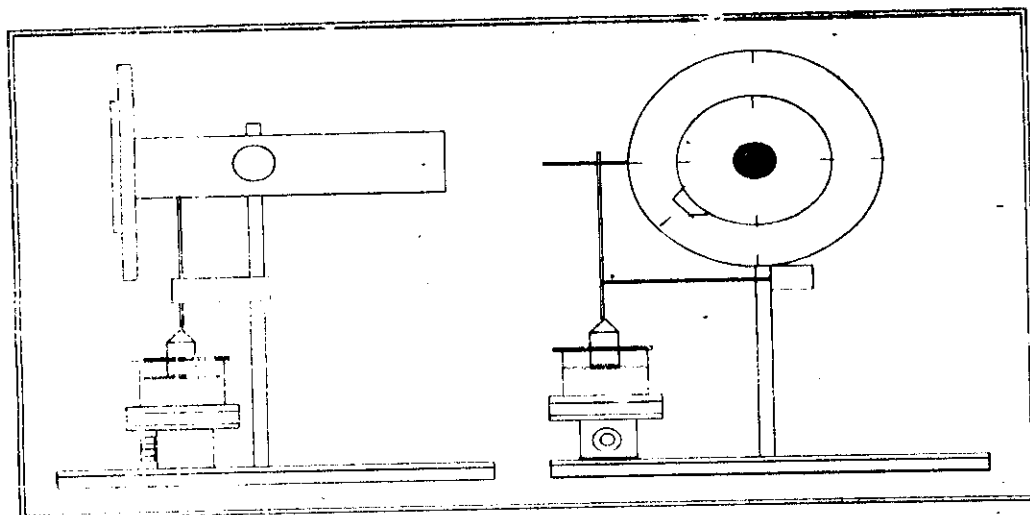


Fig.3.9 : Appareil de mesure de la tension superficielle

Comme le montre la figure ci-dessus, l'appareil n'est pas chargé d'un régulateur de température, de ce fait, les mesures ont été effectuées à différentes températures puis ramenées à 20°C, en utilisant la corrélation de Broke et Bird.

❖ **Corrélation de Broke et Bird :**

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{2/3}} = (0.133\alpha_c - 0.281)(1 - T_r)^{1/9}$$

En exprimant cette équation à deux températures différentes T_1 et T_2 , on déduit la relation suivante :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{1 - T_{r,1}}{1 - T_{r,2}} \right)^{1/9} \tag{3.2}$$

Avec : σ_1 : Tension superficielle à la température T_1 .
 σ_2 : Tension superficielle à la température T_2 .
La tension superficielle est exprimée en dyn/cm.

Le tableau suivant regroupe les différents résultats expérimentaux que nous avons obtenu pour les mélanges étudiés à la température de mesure et à 293.15 K. *(La tension superficielle est exprimée en dyne/cm)*

➤ **Mélanges binaires :**

□ **Données expérimentales et conversions :**

Mélange	Composition		T(K)	TS (T)	Tc mel (K)	Tr (T)	Tr (293K)	TS (293K)
M ₁	Hexane	Heptane	287,5	21,9	523,15	0,550	0,560	21,26
M ₂	Indécane	Tétraoécane	287,5	26,05	678,97	0,423	0,432	25,59
M ₃	Hexane	Cyclohexane	287,5	24	545,86	0,527	0,537	23,36
M ₄	Pentadécane	Heptane	288	22,4	559,04	0,515	0,524	21,88
M ₅	Heptane	Méthylcyclohexane	288	23,85	557,29	0,517	0,526	23,29
M ₆	Heptane	Ethylbenzène	288	25,95	580,81	0,496	0,505	25,39
M ₇	Ethylbenzène	Hexane	288	24,35	564,79	0,510	0,519	23,79
M ₈	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane	288	26,6	595,43	0,484	0,492	26,05
M ₉	Méthylcyclohexane	Hexane	288	22,4	539,22	0,534	0,544	21,84
M ₁₀	Hexane	Heptane	288	22,15	533,04	0,540	0,550	21,58
M ₁₁	Hexane	Heptane	288	21,3	515,02	0,559	0,569	20,71
M ₁₂	Tétradécane	Hexane	288	21,05	513,00	0,561	0,571	20,46
M ₁₃	Hexane	Décane	288	22,2	552,30	0,521	0,531	21,67
M ₁₄	Hexane	Décane	288	22	521,74	0,552	0,562	21,40
M ₁₅	Ethylbenzène	Toluène	288	31,25	585,28	0,492	0,501	30,59
M ₁₆	Benzène	Cyclohexane	288	31,05	560,61	0,514	0,523	30,33

M ₁₇	Heptane	*Méthylcyclohexane	288	23,3	551,64	0,522	0,531	22,74
M ₁₈	Hexane	Nonane	288	18,95	522,55	0,551	0,561	18,44
M ₁₉	Hexane	Cyclohexane	288	25,2	540,52	0,533	0,542	24,57
M ₂₀	Benzène	Cyclohexane	288	27	555,53	0,518	0,528	26,36

Après la collecte et la conversion des données expérimentales de tensions superficielles pour des mélanges binaires, nous avons comparé les écarts enregistrés par plusieurs corrélations, entre autre la corrélation de contributions de groupes proposée.

Le tableau (3.10) regroupe les différents résultats obtenus par les corrélations sélectionnées, ainsi que leurs déviations par rapport à l'expérience.

Tableau 3.10: Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de la tension superficielle pour les mélanges binaires par différentes corrélations

Mélange N°	Composition		Corrélation Proposée	MacLeod Sugden	Boundi	Broke et Bird	%AAD	%AAD	%AAD	%AAD
	%mouss1	%mouss2					Corrélation Proposée	MacLeod Sugden	Boundi	Broke et Bird
M ₁	48,49	51,51	19,07	19,40	18,60	19,97	7,43	8,70	12,50	6,97
M ₂	49,57	50,43	19,10	26,35	25,86	24,95	2,25	2,97	1,06	2,47
M ₃	16,93	83,07	22,68	23,58	22,48	23,88	2,90	0,94	3,75	2,23
M ₄	21,19	78,81	21,91	21,72	21,06	21,62	0,17	0,59	3,71	1,14
M ₅	47,22	52,78	22,54	21,80	21,85	22,51	3,22	6,40	6,18	3,34
M ₆	45,88	54,12	25,58	25,19	24,51	25,54	0,75	0,76	3,46	0,59
M ₇	57,39	42,61	25,09	24,73	23,93	25,00	5,46	3,94	0,58	5,08
M ₈	53,58	46,42	24,67	24,32	23,51	24,59	5,30	6,66	9,76	5,61
M ₉	52,3	47,7	21,64	20,93	20,85	21,57	0,90	4,13	4,51	1,23
M ₁₀	19,62	80,38	20,21	19,92	19,19	20,33	6,31	7,68	11,07	5,75
M ₁₁	74,3	25,7	19,20	18,94	18,07	19,27	7,29	8,51	12,74	6,93
M ₁₂	21,41	78,59	20,37	20,23	19,37	20,08	0,43	1,12	5,29	1,83
M ₁₃	46,97	53,03	21,47	21,37	20,69	21,58	0,92	1,37	4,52	0,39
M ₁₄	80,33	19,68	19,74	19,55	18,71	19,81	7,78	8,63	12,60	7,43
M ₁₅	19,27	80,73	29,50	27,96	28,39	29,17	3,53	8,59	7,18	4,62
M ₁₆	81,01	18,99	28,16	27,66	27,86	28,06	7,15	8,81	8,13	7,47
M ₁₇	64,88	35,12	21,88	21,29	21,09	21,91	3,77	6,39	7,24	3,65
M ₁₈	76,3	23,7	19,74	19,42	18,81	19,82	7,03	5,34	2,03	7,51
M ₁₉	45,7	54,3	21,75	21,03	20,98	21,67	11,47	14,41	14,61	11,78
M ₂₀	22,16	77,84	24,76	25,45	24,68	25,78	6,06	3,47	6,36	2,21
%AAD MOYEN							4,51	5,48	6,86	4,41

En examinant le tableau ci-dessus, nous pourrions dire que notre corrélation fournit les plus faibles écarts relativement à ceux enregistrés par les corrélations de MacLeod Sugden et de Boundi. Par contre, la corrélation de Broke et Bird, se basant sur la loi des états correspondants, se révèle plus efficace pour le calcul de certains mélanges binaires.

➤ **Mélanges ternaires :**

De la même manière que pour les mélanges binaires, nous avons procédé à l'application de la corrélation étudiée ainsi que d'autres corrélations recommandées dans la littérature, aux mélanges ternaires étudiés

▷ Résultats des mesures des tensions superficielles :

N°	Mélange			Composition			Tension Superficielle (dyn/cm)
	Composé ₁	Composé ₂	Composé ₃	%mass ₁	%mass ₂	%mass ₃	
M ₁	Hexane	Heptane	Nonane	33,2	33,43	33,37	24,25
M ₂	Hexane	Tr.écane	Dodécane	30,5	34,95	34,56	26,5
M ₃	Cyclohexane	Benzène	Hexane	32,99	36,2	30,81	23,1
M ₄	Méthylcyclohexane	Toluène	Heptane	26,38	41,15	32,47	24
M ₅	Heptane	Benzène	Toluène	27,99	35,77	36,24	26,05
M ₆	Heptane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	29,97	34,09	35,94	23,9
M ₇	Dodécane	Tridécane	Cyclohexane	32,04	33,82	34,14	26,05
M ₈	Benzène	Toluène	EtBZ	24,59	36,97	38,44	28
M ₉	Benzène	EtBZ	Tridécane	21,81	63,5	14,69	29,1
M ₁₀	Benzène	EtBZ	Méthylcyclohexane	23,51	57,78	18,71	29,05
M ₁₁	Heptane	Tridécane	Hexane	33,12	35,62	31,26	21,5
M ₁₂	Tridécane	Cyclohexane	Benzène	29,2	32,56	38,24	26,75
M ₁₃	Heptane	Décane	Méthylcyclohexane	18	40,26	41,75	24,15
M ₁₄	Décane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	33,22	34,63	32,15	25,15
M ₁₅	Décane	Benzène	Toluène	28,66	36,11	35,23	27,35
M ₁₆	Décane	Toluène	EtBZ	29,42	35,84	34,74	27,9
M ₁₇	Tridécane	Méthylcyclohexane	Toluène	14,55	64,54	20,91	26
M ₁₈	Tridécane	Cyclohexane	Ethylbenzène	11,53	21,8	66,67	28,2
M ₁₉	Benzène	Toluène	Hexane	31,5	25,78	42,73	22,7
M ₂₀	Benzène	Toluène	Méthylcyclohexane	27,36	22,79	49,85	26

α) Calculs de la tension superficielle par les corrélations et estimation des écarts par rapport à l'expérience :

L'application de la corrélation proposée pour le calcul de la tension superficielle, ainsi que d'autres corrélations recommandées dans la littérature, a donné les résultats résumés dans le tableau (3.11).

Tableau 3.11: Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de la tension superficielle pour les mélanges ternaires par différentes corrélations

N°	Mélanges			Corrélation Proposée	Mae leod sugden	Bondi	Broke et Bird	%AAD	%AAD	%AAD	%AAD
	Terminé	Terminé	Terminé					Corrélation Proposée	Mae leod sugden	Bondi	Broke et Bird
M ₁	31,2	31,43	31,57	20,77	20,40	20,02	20,90	14,33	15,84	17,47	11,28
M ₂	30,5	34,95	34,56	23,51	23,40	23,10	23,04	11,27	11,69	12,82	13,05
M ₃	32,99	36,2	30,81	24,11	23,64	23,61	24,43	4,37	2,35	2,22	5,77
M ₄	26,38	41,15	32,47	25,25	24,16	24,29	25,13	5,24	0,66	1,22	4,71
M ₅	27,99	35,77	36,24	26,94	25,48	26,06	26,70	3,42	2,18	0,05	2,52
M ₆	29,97	34,39	35,5	22,90	22,79	22,46	23,37	4,14	4,62	6,02	2,19
M ₇	32,04	33,82	34,14	24,89	25,24	24,83	24,91	4,44	3,10	4,65	4,35
M ₈	24,59	36,97	38,44	29,59	28,26	28,58	29,29	5,68	0,94	2,07	4,61
M ₉	21,81	63,5	14,67	29,12	28,40	28,27	28,77	0,10	2,40	2,82	1,12
M ₁₀	23,51	57,76	18,71	28,66	27,68	27,83	28,40	1,33	4,69	4,19	2,21
M ₁₁	33,12	35,62	31,26	21,89	21,78	21,09	21,64	1,83	1,31	1,87	0,66
M ₁₂	29,2	32,56	38,24	26,40	26,00	26,17	26,43	1,30	2,77	2,14	1,18
M ₁₃	18	40,26	41,2	23,47	22,95	22,94	23,49	2,80	4,95	4,98	2,72
M ₁₄	33,22	34,63	32,15	23,88	23,92	23,60	24,38	5,02	4,88	6,12	3,05
M ₁₅	28,66	36,11	35,23	27,83	26,47	27,12	27,61	1,76	3,20	0,83	0,94
M ₁₆	29,12	35,84	34,74	27,99	27,22	27,00	27,86	0,32	2,40	3,21	0,12
M ₁₇	14,55	64,54	20,91	25,63	24,57	25,04	25,32	1,40	5,49	3,66	2,59
M ₁₈	14,53	21,8	66,67	27,99	27,95	27,19	28,07	0,72	0,86	3,55	0,44
M ₁₉	11,5	35,79	42,73	14,84	21,63	14,88	14,64	2,47	4,11	5,27	8,34
M ₂₀	27,16	22,79	49,55	2,85	25,32	26,25	26,57	1,30	2,59	0,96	2,20
%AAD MOYEN								4,11	4,05	4,30	3,84

En examinant les résultats du tableau (3.11), nous remarquerons que les quatre corrélations que nous nous sommes proposées d'appliquer, entre autre la corrélation que nous avons élaborée, donnent toutes le même ordre de grandeur d'écart moyen par rapport aux données expérimentales (environ 4%), ce qui nous amène à affirmer la fiabilité de la corrélation proposée et son applicabilité aux calculs de la tension superficielle des mélanges ternaires que nous avons étudié.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS :

Pour avoir une meilleure visualisation des résultats de calculs faits auparavant, nous avons tenté de les représenter sous forme graphique, en traçant l'écart enregistré en fonction des mélanges que nous disposons. Les graphes (3.11) et (3.12) illustrent la variation des écarts par rapport à l'expérience, obtenus par application des quatre corrélations différentes, pour les mélanges binaires et ternaires, respectivement.

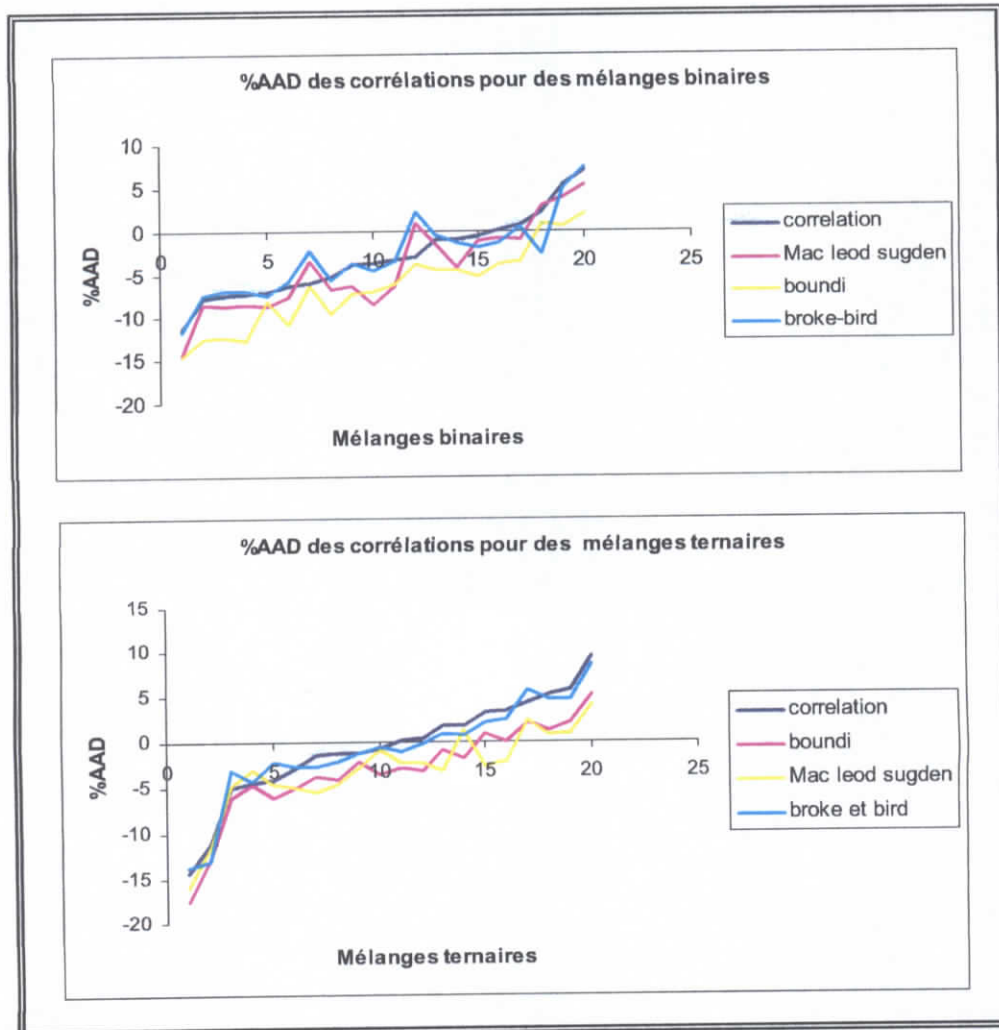


Fig.3.11 et 3.12 : Représentation graphique des résultats de calculs de la tension superficielle pour les mélanges binaires et ternaires

IV.3. FACTEUR ACENTRIQUE :

Le facteur acentrique est une propriété qu'on ne peut pas mesurer expérimentalement, nous avons pris comme référence les valeurs fournies par la corrélations de Pitzer :

$$\omega = -\log_{10} (P_r)_{0,7T_c} - 1$$

La pression à une température de $0.7T_c$ a été déterminée par le biais de l'équation d'Antoine, qui donne la relation entre la pression et la température, comme c'est indiqué ci-dessous :

$$\text{Log}_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

Avec :

P : Pression exprimée en mmHg.

T : Température exprimée en °C

A, B, C : Constantes spécifique à chaque corps pur.

De cette manière, on a pu déterminer la valeur de référence pour chaque corps purs, et en appliquant l'additivité en fraction molaire, on obtient la valeur de référence pour chaque mélange. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (3.12) et (3.13) suivants :

Tableau 3.12 :

Détermination de la valeur du facteur acentrique de référence pour les corps purs constituant les mélanges

Composé	MM	T_c	T_c	P_c	$T = 0,7 T_c$	T	Pression	P	P_r	ω
Unité	g/mol	K	°C	Bar	Antoine	°C	mmHg	Bar		
Hexane	86,177	507,50	234,50	30,12	355,25	82,25	1139,270	1,519	0,0504	0,297
Heptane	100,204	540,30	267,30	27,36	378,21	105,21	923,329	1,231	0,0450	0,347
Tridécano	134,362	675,80	402,80	16,50	473,06	200,06	309,338	0,412	0,0250	0,602
Tétradécano	168,550	691,90	418,90	15,20	484,33	211,33	673,798	0,898	0,0591	0,228
Cyclohexane	84,160	553,50	280,50	40,73	387,45	114,45	1892,135	2,522	0,0619	0,208
Benzène	78,114	562,16	289,16	48,98	393,51	120,51	2277,068	3,035	0,0620	0,207
Toluène	92,141	591,80	318,80	41,06	414,26	141,26	1391,894	1,855	0,0452	0,345
Nonane	128,255	594,70	321,70	22,80	416,29	143,29	619,952	0,826	0,0362	0,440
Décane	142,285	617,70	341,70	21,00	432,12	159,19	511,952	0,685	0,0326	0,480
Méthylcyclohexane	98,187	572,19	299,19	34,71	400,54	127,53	1518,144	2,024	0,0583	0,234
Ethylbenzène	106,167	617,20	344,20	36,06	432,04	159,04	1352,314	1,802	0,0500	0,301
pentadécano	212,419	706,80	433,80	14,20	494,76	221,76	224,801	0,300	0,0211	0,675

Tableau 3.13 : Détermination du facteur acentrique de référence pour les mélanges binaires sélectionnés

Mélange	Mélanges	x molaire		ω référence
		Composé 1	Composé 2	Mélange
M ₁	Hexane - Heptane	52,25	47,74	0,321
M ₂	Benzène - Toluène	53,55	46,44	0,271
M ₃	Hexane - Cyclohexane	45,11	54,88	0,248
M ₄	Benzène - Cyclohexane	58,56	41,43	0,207
M ₅	Hexane - Benzène	40,85	59,14	0,244
M ₆	Undécane - Tétradécane	51,40	48,59	0,420
M ₇	Pentadécane - Heptane	11,25	88,74	0,383
M ₈	Heptane - Méthylcyclohexane	46,71	53,28	0,286
M ₉	Heptane - Ethylbenzène	47,31	52,68	0,322
M ₁₀	Ethylbenzène - Hexane	52,22	47,77	0,299
M ₁₁	Ethylbenzène - Méthylcyclohexane	51,63	48,36	0,268
M ₁₂	Méthylcyclohexane - Hexane	49,03	50,96	0,266
M ₁₃	Hexane - Nonane	82,73	17,26	0,322
M ₁₄	Hexane - Heptane	22,10	77,89	0,336
M ₁₅	Hexane - Heptane	77,07	22,92	0,308
M ₁₆	Tétradécane - Hexane	2,98	97,01	0,295
M ₁₇	Hexane - Décane	59,34	40,65	0,374
M ₁₈	Benzène - Toluène	21,97	78,02	0,314
M ₁₉	Benzène - Cyclohexane	82,13	17,86	0,207
M ₂₀	Hexane - Méthylcyclohexane	64,41	35,58	0,306

Une fois les valeurs de références obtenues, nous avons procédé à l'application de la corrélation de contribution de groupes que nous avons établie pour déterminer la valeur du facteur acentrique de chaque mélange. Les résultats obtenus ont été ensuite comparés avec ceux obtenus par application d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Les tableaux (3.14) et (3.15) résument tous les résultats obtenus.

Tableau 3.14 : Comparaison des résultats obtenus lors du calcul du facteur acentrique pour les mélanges binaires par différentes corrélations

Mélange	Composition		Corrélation Proposée	Edmister	Lee-Kesler	Watanasiri	Constantinou
	%mol ₁	%mol ₂					
M ₁	52,25	47,74	0,326	0,377	0,367	0,343	0,313
M ₂	53,55	46,44	0,251	0,252	0,238	0,225	0,239
M ₃	45,11	54,88	0,258	0,288	0,276	0,275	0,240
M ₄	58,56	41,43	0,235	0,230	0,216	0,217	0,207
M ₅	40,85	59,14	0,269	0,280	0,267	0,245	0,246
M ₆	51,40	48,59	0,629	0,654	0,654	0,625	0,617
M ₇	11,25	88,74	0,388	0,429	0,425	0,409	0,375
M ₈	46,71	53,28	0,314	0,316	0,314	0,319	0,274
M ₉	47,31	52,68	0,317	0,334	0,331	0,329	0,316
M ₁₀	52,22	47,77	0,296	0,313	0,309	0,300	0,296
M ₁₁	51,63	48,36	0,286	0,259	0,262	0,280	0,261
M ₁₂	49,03	50,96	0,294	0,300	0,296	0,292	0,257

M ₁₃	82,73	17,26	0,327	0,372	0,363	0,342	0,315
M ₁₄	22,10	77,89	0,339	0,390	0,381	0,361	0,326
M ₁₅	77,67	22,92	0,315	0,366	0,355	0,327	0,303
M ₁₆	2,98	97,013	0,315	0,365	0,354	0,323	0,303
M ₁₇	59,34	40,65	0,376	0,411	0,409	0,396	0,363
M ₁₈	21,97	78,02	0,255	0,268	0,254	0,242	0,256
M ₁₉	82,17	17,89	0,240	0,229	0,215	0,207	0,212
M ₂₀	64,41	35,584	0,325	0,344	0,340	0,338	0,295

Tableau 3.15 : Calcul des écarts par rapport aux valeurs expérimentales

	N°	Corrélation Proposée	Méthodes de référence			
			Edmister	Lee-Kesler	Watanasiri	Constantinou
%AAD	M ₁	1,54	17,49	14,36	6,86	2,29
	M ₂	7,51	7,07	12,26	17,09	11,80
	M ₃	4,06	16,00	11,24	10,95	3,07
	M ₄	12,98	10,66	4,12	4,76	0,02
	M ₅	10,29	14,70	9,34	0,58	1,00
	M ₆	49,74	55,51	55,51	48,63	46,74
	M ₇	1,05	11,86	10,77	6,59	2,27
	M ₈	9,52	10,24	9,66	11,46	4,34
	M ₉	1,57	3,69	2,67	2,19	1,83
	M ₁₀	0,85	4,81	3,33	0,46	1,01
	M ₁₁	6,62	3,50	2,35	4,28	2,88
	M ₁₂	10,49	12,61	11,33	9,86	3,45
	M ₁₃	1,71	15,52	12,90	6,16	2,05
	M ₁₄	1,01	16,31	13,53	7,66	2,73
	M ₁₅	2,02	18,54	15,11	6,15	1,88
	M ₁₆	6,71	23,62	19,97	9,48	2,69
	M ₁₇	0,53	10,04	9,25	5,80	2,79
	M ₁₈	18,96	14,68	19,08	22,87	18,65
	M ₁₉	15,83	10,21	3,43	0,34	1,95
	M ₂₀	6,19	12,22	10,90	10,24	3,85
%AAD MOYEN		8,46	14,46	12,55	9,62	5,86

➤ **Mélanges ternaires :**

Nous avons adopté la même démarche que précédemment pour le calcul des valeurs de références des facteurs acentriques, et nous avons regroupés les résultats dans le tableau (3.16). Nous donnons également dans le tableau (3.17) les écarts par rapport à l'expérience, enregistrés pour chaque mélange ternaire.

Tableau 3.16 : Comparaison des résultats obtenus par application des corrélations pour les mélanges ternaires

Composé1	Composé2	Composé3	Composition			w référence	Corrélation Proposée	Edmister	Lee Kesler	Watanasiri	Constantinou
			%mol1	%mol2	%mol3						
Hexane	Heptane	Isomane	39,35	34,08	26,57	0,352	0,355	0,396	0,390	0,378	0,342
Hexane	Tridécano	Dodécano	47,42	25,4	27,18	0,356	0,453	0,483	0,482	0,461	0,441
Cyclohexane	Benzène	Hexane	32,32	38,21	29,48	0,234	0,254	0,267	0,254	0,247	0,232
Heptane	Toluène	Méthylecyclohexane	31,7	42,97	31,18	0,25,85	0,293	0,397	0,300	0,296	0,276
Heptane	Benzène	Toluène	24,7	40,51	34,79	0,289	0,275	0,288	0,276	0,262	0,263
Heptane	Cyclohexane	Méthylecyclohexane	27,94	37,85	34,7	0,255	0,278	0,282	0,277	0,290	0,244
Dodécano	Tridécano	Cyclohexane	24,2	23,61	52,19	0,306	0,396	0,407	0,405	0,411	0,378
Benzène	Toluène	Ethylbenzène	29,2	37,22	33,59	0,290	0,264	0,265	0,254	0,250	0,263
Benzène	Ethylbenzène	Tridécano	29,18	62,5	8,33	0,299	0,303	0,291	0,288	0,289	0,299
Benzène	Ethylbenzène	Méthylecyclohexane	29,06	52,54	18,39	0,261	0,275	0,255	0,253	0,259	0,260
Heptane	Tridécano	Hexane	37,28	21,8	40,92	0,382	0,387	0,434	0,426	0,401	0,375
Tridécano	Cyclohexane	Benzène	15,3	37,39	47,31	0,268	0,291	0,292	0,281	0,278	0,267
Heptane	Dodécano	Méthylecyclohexane	20,23	31,87	47,9	0,337	0,359	0,354	0,357	0,370	0,322
Dodécano	Cyclohexane	Méthylecyclohexane	24,1	42,32	33,67	0,284	0,304	0,299	0,297	0,319	0,270
Dodécano	Benzène	Toluène	19,25	44,19	36,55	0,311	0,295	0,298	0,288	0,280	0,282
Dodécano	Toluène	Ethylbenzène	22,4	42,14	35,46	0,361	0,319	0,326	0,323	0,325	0,323
Tridécano	Toluène	Méthylecyclohexane	8,72	23,56	68,22	0,232	0,304	0,283	0,283	0,295	0,261
Tridécano	Cyclohexane	Ethylbenzène	6,59	27,27	56,14	0,295	0,291	0,287	0,285	0,298	0,291
Benzène	Toluène	Hexane	34,21	23,73	42,06	0,278	0,273	0,294	0,281	0,260	0,260
Benzène	Toluène	Méthylecyclohexane	31,69	22,38	45,93	0,250	0,265	0,246	0,240	0,244	0,229

Tableau 3.17 : Calcul des écarts par rapport aux valeurs expérimentales

N°	Corrélation Proposée	Edmister	Lee-Kesler	Watanasiri	Constantinou
M ₁	0,773	12,496	10,736	7,385	3,002
M ₂	27,298	35,705	35,605	29,513	2,146
M ₃	8,729	14,061	8,591	5,609	0,803
M ₄	7,556	2,871	5,215	6,376	12,716
M ₅	5,027	0,351	4,765	9,577	9,169
M ₆	8,660	10,576	8,392	13,393	4,650
M ₇	29,369	33,241	32,558	34,548	3,116
M ₈	8,756	9,255	12,265	13,806	9,636
M ₉	1,400	2,390	3,449	3,183	0,310
M ₁₀	5,269	2,326	3,271	0,826	1,060
M ₁₁	1,418	13,505	11,453	4,939	1,824
M ₁₂	8,711	9,057	4,775	3,943	0,486
M ₁₃	6,578	5,057	6,030	9,746	4,458
M ₁₄	7,172	5,223	4,687	12,288	4,839
M ₁₅	5,273	1,264	7,362	9,936	9,234
M ₁₆	11,675	9,661	10,526	9,825	10,384
M ₁₇	4,722	2,402	2,430	1,568	9,752
M ₁₈	1,327	2,706	3,469	0,797	1,467
M ₁₉	1,704	5,789	1,161	6,298	6,381
M ₂₀	5,991	1,749	3,958	2,388	8,584
%AAD MOYEN	7,870	9,134	9,035	9,297	5,201

En examinant les résultats du tableau (3.15) et (3.17), nous pouvons dire que, contrairement aux corps purs, la corrélation de Constantinou donne cette fois ci, les plus faibles écarts, mais cela n'exclut pas le fait que la corrélation proposée fournit des écarts acceptables et peut être considérée comme étant efficace pour le calculs du facteur acentrique des mélanges binaires et ternaires.

▪ **REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS :**

Les figures (3.13) et (3.14), donnent respectivement la variation des écarts par rapport aux valeurs expérimentales, enregistrées par application des cinq corrélations que nous avons utilisées, entre autre la corrélation proposée, pour les mélanges binaires et ternaires étudiés.

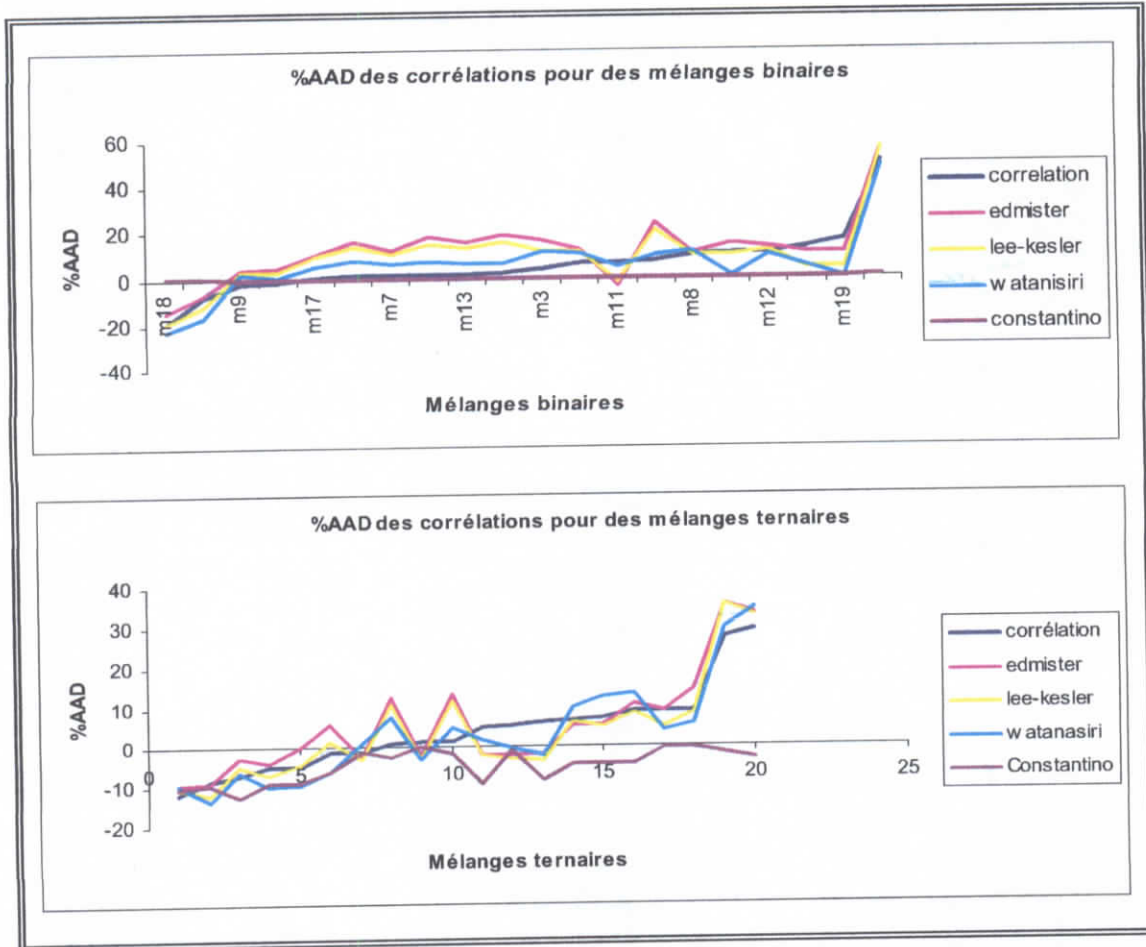


Fig.3.13 et 3.14 : Représentation graphique des résultats de calculs du facteur acentrique pour les mélanges binaires et ternaires

V. APPLICATIONS AUX FRACTIONS PETROLIERES :

Notre dernière démarche consiste à appliquer les corrélations établies aux calculs des propriétés des fractions pétrolières. A cette fin, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

1. En appliquant la règle d'additivité (relation 3.3), tout en ayant comme données, la composition détaillée de la fraction.

$$Prop = \sum_{i=1}^n x_i Prop_i \quad (3.3)$$

Avec n le nombre de composés de la fraction.

x_i et $Prop_i$: fraction molaire et la propriété calculée pour le constituant i .

Cette méthode n'a été appliquée qu'aux fractions pétrolières légères de type essences, dont nous connaissons la composition détaillée.

2. En appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudocomposants : ceci revient à considérer dans un premier lieu à assimiler la fraction pétrolière à une paraffine, puis à une naphène et ensuite à un aromatique, ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière, et en connaissant la teneur des trois familles correspondantes dans la fraction pétrolière, nous déterminons la propriété de la fraction pétrolière par simple additivité (relation 3.4) :

$$Prop = Prop_P X_P + Prop_N X_N + Prop_A X_A \quad (3.4)$$

Avec $Prop$: la propriété de la fraction pétrolière qu'on se propose de calculer

$Prop_P, Prop_N, Prop_A$: la propriété de la paraffine, la naphène et l'aromatique représentatif de la fraction.

3. En adoptant la même démarche que précédemment, mais cette fois-ci en considérant la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction.

V.1. CARACTERISTIQUES DES FRACTIONS UTILISEES :

N° fraction	Intervalle d'ébullition (°C)	Densité à 20°C	Densité à 15°C	Indice de réfraction n_D^{20}	Tension superficielle (N/M)	Pont d'aniline (°C)	Viscosité à 20°C (cst)
F ₁	65 - 70	0,6472	0,6844	1,3925	-	-	-
F ₂	5 - 21	0,6610	0,6618	1,3806	-	-	-
F ₃	220 - 236	0,8073	0,8033	1,4562	-	-	-
F ₄	165 - 220	0,7907	0,7947	1,45	-	62,0	1,72
F ₅	375 - 380	0,8885	0,8916	1,5035	-	-	-
F ₆	366 - 375	0,8977	0,8946	1,5126	-	-	-
F ₇	80 - 165	0,7340	0,7383	1,4162	0,023	-	-
F ₈	165 - 250	0,7925	0,7965	1,4466	0,0261	-	-
F ₉	250 - 375	0,8416	0,83785	1,4713	0,0281	-	-
F ₁₀	370 - 375	0,85235	0,8556	1,4794	0,0285	-	-

En utilisant différentes corrélations permettant la détermination des caractéristiques des fractions pétrolières, nous avons pu regrouper les données suivantes :

N° de la fraction	Composition			Masse molaire	Température moyenne d'ébullition °C								
	%P	%N	%A		T ₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₇₀	T ₁₀₀	S°c/%	T ₁₀₀	T _{max}	
F ₁				89,58									67,5
F ₂				81,20	5	12,5	42,5	57,5	80	0,75	42,5		42,5
F ₃	22,59	26,92	33,47	168,01									225
F ₄	62,52	16,30	21,16	154,87	165	173,5	207,5	224,5	250	0,85	207,5		205,15
F ₅	62,49	25,49	12,09	313,397									377,5
F ₆	68,07	23,58	9,34	438,85	380	395	455	485	530	1,5	455		454,6
F ₇	82,05	16,74	7,19	111,77	86	88,5	122,5	139,5	165	0,85	122,5		122,5
F ₈	71,77	22,09	5,97	157,30	165	173,5	207,5	224,5	250	0,85	207,5		207,5
F ₉	71,02	22,30	6,66	243,64	250	262,5	312,5	337,5	375	1,25	312,5		311,5
F ₁₀	70,68	22,37	6,93	283,59	320	325,5	347,5	358,5	375	0,55	347,5		347,5

❖ Remarques :

DETERMINATION DE LA COMPOSITION :

Nous avons utilisé, en fonction des données que nous avons sur les fractions pétrolières à étudier, soit la méthode de Riazi-Daubert, soit la méthode n.d.p.a, que nous donnerons ci-après :

➤ Méthode de Riazi-Daubert :

Pour M < 200 (fraction légère) :

$$\begin{aligned} \%P &= 373,87 - 408,29 \text{ SpGr} + 1,470 \text{ m} \\ \%N &= 150,27 + 210,152 \text{ SpGr} - 2,388 \text{ m} \\ \%A &= 100 - (\%P + \%N) \end{aligned}$$

Pour M > 200 (fraction lourde) :

$$\begin{aligned} \%P &= 198,42 - 27,722 \text{ Ri} - 15,643 \text{ C/H} \\ \%N &= 59,77 + 16,174 \text{ Ri} + 6,80048 \text{ C/H} \\ \%A &= 100 - (\%P + \%N) \end{aligned}$$

avec :

$$C/H = \frac{100}{2,5531Kuop - 0,0022248T_{ob} (^{\circ}R) - 14,77732618} - 1$$

$$m = M \times (\eta - 1,475)$$

$$Ri = \eta_{20}^{20} - \frac{d_{20}^4}{2}$$

➤ Méthode n.d.p.a :

$$\begin{aligned} \%A &= 1039.4 \times \eta - 470.4 \times d - 0.315 \times PA - 1094.3 \\ \%N &= 1573.3 \eta + 840.15 \times d - 0.4619 \times PA + 1662.2 \\ \%P &= 100 - (\%N + \%A) \end{aligned}$$

DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE :

A cette fin, nous avons utilisé la corrélation de Hersh, qui donne la masse molaire en fonction de la T_{max} et de l'indice de réfraction :

$$MM = 10^{(0.9019764 \times T_{max} + 1.939 \times 36 + \text{Log}(2.15 \cdot \eta))}$$

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE MOYENNE D'EBULLITION :

La température moyenne d'ébullition a été déterminée, soit par le milieu de l'intervalle d'ébullition dans le cas des fractions pétrolières étroites (fractions n° 3. et 5), soit à partir de l'abaque du Whitier (figure 3.15), où la détermination des températures : t_0 , t_{10} , t_{50} , t_{70} et t_{100} est nécessaire.

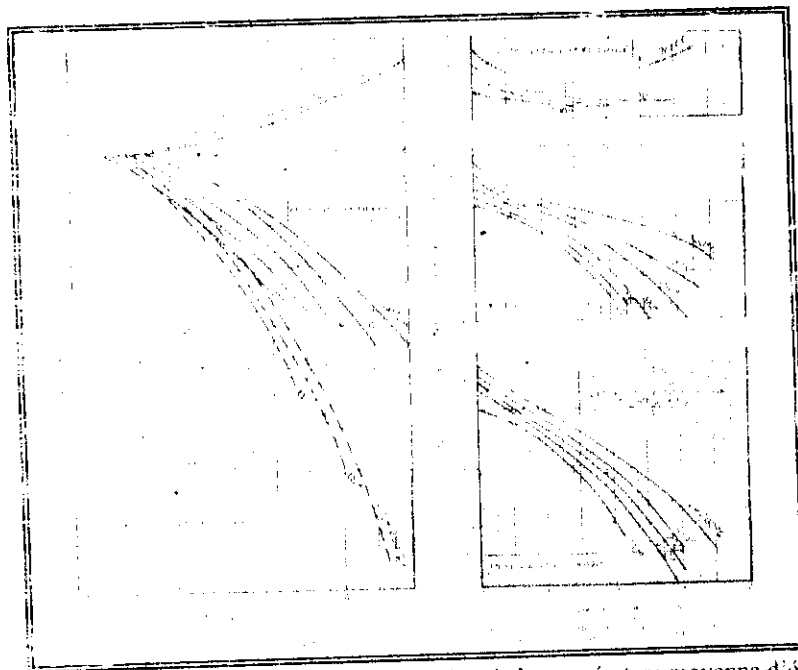


Fig. 3.15 - Abaque du Whitier pour la détermination de la température moyenne d'ébullition

V.2. CALCUL DES INDICES DE CORRELATION PAR LA CORRELATION DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES ÉTABLIE :

❖ Fractions légères :

▪ Première fraction :

Il s'agit en fait, d'une fraction étroite légère, dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a donné les résultats regroupés dans le tableau (3.18).

□ Résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse :

Tableau 3.18 : Résultats de l'analyse par CPG de la fraction pétrolière

Noms	% massiques
i-Pentane	0,80
n-Pentane	3,88
2,2-Diméthylbutane	0,14
Cyclopentane + 2,3-Diméthylbutane	1,66
2-Méthylpentane	13,25
3-Méthylpentane	10,01
n-Hexane	49,18
2,2-Diméthylpentane	0,00
méthylcyclopentane	8,64
2,4-Diméthylpentane	0,64
2,2,3-Triméthylbutane	0,15
Benzène	7,23
3,3-Diméthylpentane	
Cyclohexane	3,47
2-Méthylhexane	0,32
2,3-Diméthylpentane	0,13
1,1-Diméthylcyclopentane	0,12
3-Méthylhexane	0,23
1-trans-3-Diméthylcyclopentane	0,06
1-cis-3-Diméthylcyclopentane	0,05
1-trans-2-Diméthylcyclopentane + 3Éthylpentane	0,07
Total	100,000

□ Détermination de l'indice de corrélation de la fraction par la corrélation proposée :

Nous avons appliqué la corrélation de contributions de groupes que nous avons établie pour chaque constituant et en utilisant la règle d'additivité, nous pouvons évaluer l'indice de corrélation de la fraction pétrolière. Nous avons comparé la valeur obtenue avec la valeur déterminée à partir de l'indice de réfraction mesuré expérimentalement, en appliquant la relation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

Composé	% mass	Corrélation
i-Pentane	0,80	0,214
n-Pentane	3,88	0,219
2,2-Diméthylbutane	0,14	0,227
Cyclopentane+2,3-Diméthylbutane	1,66	0,232
2-Méthylpentane	13,25	0,223
3-Méthylpentane	10,01	0,228
n-Hexane	49,18	0,228
2,2-Diméthylpentane	0,00	0,236
Méthylcyclopentane	8,64	0,246
2,4-Diméthylpentane	0,64	0,234
2,2,3-Triméthylbutane	0,15	0,239
Benzène	7,23	0,289
Cyclohexane	3,47	0,257
2-Méthylhexane	0,32	0,231
2,3-Diméthylpentane	0,13	0,239
1,1-Diméthylcyclopentane	0,12	0,254
3-Méthylhexane	0,23	0,235
1-trans-3-Diméthylcyclopentane	0,06	0,253
1-cis-3-Diméthylcyclopentane	0,05	0,254
1-trans-2-Diméthylcyclopentane+3Ethylpentane	0,07	0,253
Indice de corrélation du mélange	100	0,23
Indice de corrélation expérimental		0,238
%AAD		1,56

Nous voyons bien, que l'application de la corrélation proposée fournit un résultat assez acceptable vu l'erreur qu'elle a donné par rapport à l'expérience.

▪ Deuxième fraction :

□ Résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse :

Les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, sont donnés ci-après :

Composition détaillée	% massiques
<i>Paraffines</i>	
Butane	1,47
Pentane	25,87
Hexane	25,41
Heptane	0,12
Isopentane	10,57
2,2dimétC4	0,49
2,3dimétC4	2,75
2métC5	12,53
3métC5	7,34
2,4 dimétC5	0,46
2,2,3 trimétC4	0,07

2méC6	0,5
3méC6	0,31
<i>Naphtènes</i>	
métCYC5	4,81
CYC6	2,46
1,1diméthylCYC5	0,11
1trans-3dimétCYC5	0,09
1-cis-3dimétCYC5	0,07
1-trans-2dimétCYC5	0,12
méthylCYC6	0,12
<i>Aromatiques</i>	
Bz	4,33

□ Détermination de l'indice de corrélation de la fraction par la corrélation proposée :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons calculé l'indice de corrélation de la fraction n°2. Le tableau suivant regroupe les calculs obtenus.

Composé	% massiques	corrélation
Butane	1,47	0,205
Pentane	25,87	0,219
Hexane	25,41	0,228
Heptane	0,12	0,235
isopentane	10,57	0,214
2,2diméthyl-butane	0,49	0,227
2,3diméthyl-butane	2,75	0,232
2méthyl-pentane	12,53	0,223
3méthyl-pentane	7,34	0,228
2,4 diméthyl-pentane	0,46	0,234
2,2,3 triméthyl-butane	0,07	0,239
2méthyl-hexane	0,5	0,231
3méthyl-hexane	0,31	0,235
Méthyl-cyclopentane	4,81	0,246
Cyclohexane	2,46	0,257
1,1diméthyl-cyclopentane	0,11	0,254
1trans-3diméthyl-cyclopentane	0,09	0,253
1-cis-3diméthyl-cyclopentane	0,07	0,254
1-trans-2-méthyl-cyclopentane	0,12	0,253
Méthyl-cyclohexane	0,12	0,261
terpène	4,33	0,289
I- mélange		0,228
I- expérimental		0,231
%AAD		1,603

La corrélation proposée se révèle efficace pour le calcul de l'indice de corrélation des fractions légères qu'elles soient étroites ou larges, vu les faibles écarts qu'elle fournit.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse ayant fourni une composition détaillée de la fraction, a certainement contribué à minimiser les écarts par rapport à l'expérience.

❖ **Fractions moyennes :**

▪ **Troisième fraction :**

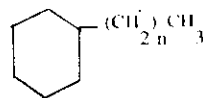
Première méthode : Détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière

- Nous supposons que la fraction pétrolière peut être assimilée à une normale paraffine de formule globale : C_nH_{2n+2} et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

La masse molaire serait égale à : $14n + 2 = 168 \Rightarrow n = 11.85 \approx 12$

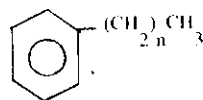
Le composé correspondant aurait donc pour formule chimique : $C_{12}H_{26}$. La valeur de son indice de corrélation calculé par la corrélation proposée est de : **I = 0,253**.

- La structure de l'hydrocarbure naphénique est obtenue en prenant en considération les composés cycliques avec une ramification d'une chaîne hydrocarbonée linéaire :



Le composé correspondant aurait pour formule chimique $C_{12}H_{24}$, ce qui correspond au n-hexylcyclohexane, dont la valeur de l'indice de corrélation calculée par la corrélation proposée est **I = 0,166**.

- Pour l'hydrocarbures de type aromatique, et dont la structure sera répercutée par la molécules de type :



Nous obtenons une valeur de n égale à 5.42, ce qui fait que nous aurons à considérer soit le n-hexylbenzène, soit le n-heptylbenzène, dont les valeurs des indices de corrélation calculés par la corrélation proposée seront respectivement de **I = 0,2898** et de **I = 0,2899**.

• **ADDITIVITE :**

A ce stade, nous pouvons calculer aisément par additivité l'indice de corrélation de la fraction, vu que nous disposons de la composition ainsi que des valeurs des indices de corrélation propres à chaque corps purs fictif. Selon que l'on considère le n-hexylbenzène ou le n-heptylbenzène, nous obtenons les résultats suivants pour l'indice de corrélation de la fraction pétrolière.

	<i>I</i> calculé	<i>n</i> exp	<i>I</i> -exp	%AAD
Valeur 1	0,2714	1,456	0,2719	0,18
Valeur 2	0,2715			0,16

Deuxième méthode : Détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique avant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière

Pour cette méthode, nous avons tenté de trouver dans la base de données dont nous disposons, les hydrocarbures appartenant aux différentes familles (paraffines, naphènes et aromatiques) et ayant la température d'ébullition qui se rapproche le plus de la T_{max} de la fraction en question. Par la suite, nous avons utilisé l'additivité pour accéder à la valeur de la propriété que nous voulons estimer. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous.

Composé ayant la même T_{max} que la fraction	Nom du composé	Température d'ébullition (K)	Valeur de <i>I</i> calculée
Paraffine	n-Tridécane	508,61	0,255
Naphène	n-hexylcyclohexane	497,8	0,259
Aromatique	Hexylbenzène	499	0,289

Et par additivité, nous avons obtenu les résultats suivants :

	<i>I</i> calculé	<i>n</i> exp	<i>I</i> -exp	%AAD
Résultats du calcul	0,270	1,456	0,271	0,58

▪ Quatrième fraction :

Première méthode : Calcul des indices de corrélation des trois pseudocomposants de même masse molaire que la fraction

Fraction en tant que	Nombre de carbone de la chaîne linéaire	Valeur de l'indice de corrélation calculé par la corrélation
Paraffine	11	0,251
Naphtène	4	0,265
Aromatique	4	0,289

Par simple additivité, nous évaluons l'indice de corrélation de la fraction pétrolière. Les résultats obtenus sont donnés ci-après.

Résultats du calcul	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
	0,261	1,45	0,268	2,63

D'après les résultats obtenus, la corrélation de contribution de groupes établie donne de faibles écarts par rapport à l'expérience et peut prédire l'indice de corrélation de la fraction pétrolière en question.

Deuxième méthode : Calcul des indices de corrélation des trois pseudocomposants de même température d'ébullition que la fraction

Composé ayant la même T_{max} que la fraction	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur calculée
Paraffine	Octane, 3,3-diethyl-	478	0,251
Naphtène	n-pentylcyclohexane	476,8	0,265
Aromatique	1-ethyl-4-propylbenzene	478	0,292

En appliquant l'additivité pour les trois corps représentatifs de la fraction, nous obtenons les résultats suivants :

Résultats du calcul	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
	0,279	1,45	0,268	4,01

L'application de la nouvelle corrélation de contributions de groupes aux fractions pétrolières moyennes aussi bien étroites que larges, a donné de très faibles écarts par rapport à l'expérience, selon que l'on adopte la recherche des hydrocarbures fictifs ayant la même masse molaire ou bien alors la même température d'ébullition que la fraction.

Le calcul par la deuxième méthode a donné des écarts plus grands relativement à ceux obtenus par la première méthode, ceci s'explique par la difficulté de trouver des hydrocarbures ayant une température d'ébullition proche de la température moyenne d'ébullition de la coupe en question.

❖ Fractions lourdes :

▪ Cinquième fraction :

L'application des deux méthodes de caractérisation à cette fraction a permis de calculer des indices de corrélation à partir de la corrélation de contributions de groupes établie.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	Valeur calculée par la corrélation	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur calculée
Paraffine	22	0,266	n-tricosane	653,2	0,246
Naphtène	16	0,271	cyclopentane, heptadecyl-	650	-0,269
Aromatique	16	0,290	benzene, hexadecyl-	650	0,290

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,270	1,5035	0,295	8,52
Deuxième méthode	0,258			12,77

▪ Sixième fraction :

Les résultats obtenus pour le calcul de l'indice de corrélation sont regroupés dans le tableau suivant :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	Valeur calculée par la corrélation	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur calculée
Paraffins	31	0,270	n-hentriacontane	730,8	0,270
Naphtène	25	0,273	cyclopentane, pentacosyl-	729	0,271
Aromatique	26	0,291	benzene, tetracosyl-	732	0,291

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,2735	1,5126	0,300	8,93
Deuxième méthode	0,2730			9,09

Nous remarquons que, pour les fractions lourdes, les écarts enregistrés par rapport à l'expérience pour les deux méthodes, sont importants et varient entre 8 à 12%. Ceci peut être expliqué par le fait que les hydrocarbures purs fictifs sélectionnés ne sont pas représentatifs des deux fractions pétrolières. Ceci peut être dû aussi aux incertitudes commises lors de l'utilisation des corrélations permettant le calcul de la composition et de la température moyenne d'ébullition (dans le cas de la fraction large).

▪ Septième fraction :

Les résultats d'application des deux méthodes de caractérisation de cette fraction pétrolière sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbons de la chaîne linéaire	I calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur de I calculée
Paraffine	8	0,241	n-octane	398,83	0,241
Naphténe	1	0,252	cis-1,3-diméthylcyclohexane	396,68	0,257
Aromatique	1	0,289	phylbenzene	499,32	0,289

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,245	1,4162	0,251	2,09
Deuxième méthode	0,246			1,85

▪ Huitième fraction :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbons de la chaîne linéaire	I calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur de I calculée
Paraffine	11	0,251	decane, 3-ethyl-	481,8	0,254
Naphténe	4	0,258	1-heptylcyclopentene	492	0,264
Aromatique	5	0,289	1-butyl-2-méthylbenzene	481	0,292

Nous avons regroupé les résultats de l'additivité dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,255	1,4466	0,266	4,35
Deuxième méthode	0,258			3,10

▪ Neuvième fraction :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbons de la chaîne linéaire	I calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur de I calculée
Paraffine	17	0,2619	n-Octadécane	589,4	0,2629
Naphténe	10	0,2651	Dodecylcyclopentane	584,3	0,2659
Aromatique	11	0,2903	benzene, undecyl-	586	0,2903

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,264	1,4713	0,279	5,40
Deuxième méthode	0,265			5,07

▪ **Dixième fraction :**

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	I calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	Valeur de I calculée
Paraffine	20	0,264	heneicosane	629,7	0,265
Naphtène	13	0,267	cycloheicosane	621	0,266
Aromatique	14	0,290	1,1-diphényloctane	619	0,319

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	I calculé	n exp	I-exp	%AAD
Première méthode	0,267	1,4794	0,283	5,84
Deuxième méthode	0,269			4,98

Pour les quatre dernières fractions (fractions n° 7, 8, 9 et 10), l'application de la corrélation de contributions de groupes proposée en utilisant deux méthodes de caractérisation des coupes pétrolières, a donné de bons résultats (les écarts enregistrés par rapport à l'expérience varient de 1,8 % à 5,84 % pour les deux méthodes), ce qui nous amène à affirmer la fiabilité de notre corrélation pour le calcul des indices de corrélation des fractions pétrolières traitées.

V.3. CALCUL DES TENSIONS SUPERFICIELLES PAR LA CORRELATION DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES ETABLIE :

Nous avons considéré les quatre dernières fractions, dont on a pu faire les mesures expérimentales de tensions superficielles. Nous donnerons ci-après, les résultats de nos calculs après avoir appliqué à ces fractions pétrolières, la nouvelle corrélation de contributions de groupes pour la prédiction de la tension superficielle, en utilisant les deux méthodes de caractérisation des coupes pétrolières. (La tension superficielle est exprimée en dyn/cm)

▪ Septième fraction :

Les résultats d'application des deux méthodes de caractérisation de cette fraction pétrolière sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Fraction en tant que	Première méthode		Deuxième méthode		
	Nbre de carbones de la chaîne linéaire	TS calculée	Nom du composé	Température d'ébullition	TS calculée
Paraffine	8	21,93	n-octane	398,83	21,93
Naphtène	1	23,79	cis-1,3-dimethylcyclohexane	396,68	24,56
Aromatique	1	29,56	Ethylbenzène	409,32	29,82

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	TS calculée	TS exp	%AAD
Première méthode	22,68	23	1,36
Deuxième méthode	22,78		0,92

▪ Huitième fraction :

Fraction en tant que	Première méthode		Deuxième méthode		
	Nbre de carbones de la chaîne linéaire	TS calculée	Nom du composé	Température d'ébullition	TS calculée
Paraffine	11	24,65	decane, 3-ethyl-	481,8	25,19
Naphtène	4	25,82	1-heptylcyclopentene	492	27,20
Aromatique	5	30,55	1-butyl-2-methylbenzene	481	30,70

Nous donnons dans le tableau ci-dessous, Les résultats de l'additivité des indices de corrélation des pseudo-composés :

	TS calculée	TS-exp	%AAD
Première méthode	25,26	26,1	3,18
Deuxième méthode	25,96		0,51

▪ Neuvième fraction :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	TS calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	TS calculée
Paraffine	17	27.74	n-Octadécane	589,4	28.11
Naphtène	10	28.41	Dodecylcyclopentane	584,3	28.74
Aromatique	11	31.74	benzene, undecyl-	586	31.74

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	TS calculée	TS exp	%AAD
Première méthode	28.15	28.1	0,21
Deuxième méthode	28.49		1,41

▪ Dixième fraction :

Première méthode			Deuxième méthode		
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	TS calculée	Nom du composé	Température d'ébullition	TS calculée
Paraffine	20	28.78	heneicosane	629,7	29.09
Naphtène	13	29.34	cycloheicosane	621	29.62
Aromatique	14	32.25	1,1-diphenyloctane	619	34.30

Nous avons regroupé les résultats de l'additivité dans le tableau suivant :

	TS calculée	TS exp	%AAD
Première méthode	29.15	28.5	2,29
Deuxième méthode	29.57		3.77

En examinant les quatre tableaux donnant les écarts enregistrés par rapport à l'expérience et après avoir appliqué aux fractions pétrolières la nouvelle corrélation de contributions de groupes, nous pouvons dire que le maximum de ces écarts ne dépasse pas 3.8%, ce qui nous confirme la viabilité de la corrélation de contributions de groupes proposée pour le calcul des tensions superficielles des fraction pétrolières étudiées.

V.4. CALCUL DES FACTEURS ACENTRIQUES PAR LA CORRELATION DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES ETABLIE :

Nous avons adopté la même démarche que précédemment afin d'appliquer la corrélation de contributions de groupes établie aux fractions pétrolières déjà étudiées. La seule particularité réside dans la détermination de la valeur de référence du facteur acentrique de la fraction pétrolière pour cela nous avons pris soit les valeurs du facteur acentrique existantes dans les tables, soit les valeurs calculées par la corrélation de Pitzer.

▪ **Première fraction :**

Après application de la corrélation de contributions de groupes que nous avons établie pour chaque constituant et en utilisant la règle d'additivité, nous avons pu évaluer le facteur acentrique de la fraction pétrolière. Nous avons comparé la valeur obtenue avec celle de référence déterminée par additivité en fractions molaires des facteurs acentriques des corps purs constitutifs de la fraction.

Compos.	%mass	%mol	ω référence	Ω calculé
i-Pentane	0,80	0,99	0,228	0,231
n-Pentane	3,88	4,81	0,252	0,260
2,2-Diméthylbutane	0,14	0,14	0,234	0,232
Cyclopentane + 2,3-Diméthylbutane	1,66	2,11	0,194	0,220
2-Méthylpentane	13,25	13,77	0,278	0,281
3-Méthylpentane	10,01	10,40	0,277	0,278
n-Hexane	49,18	51,12	0,301	0,305
2,2-Diméthylpentane	0,00	0,00	0,288	0,283
Méthylcyclopentane	8,64	9,19	0,230	0,239
2,4-Diméthylpentane	0,64	0,57	0,302	0,308
2,2,3-Triméthylbutane	0,15	0,13	0,250	0,246
Benzène	7,23	8,28	0,210	0,245
Cyclohexane	3,47	3,69	0,212	0,265
2-Méthylhexane	0,32	0,28	0,322	0,319
2,2-Diméthylpentane	0,13	0,11	0,292	0,296
1,1-Diméthylcyclopentane	0,12	0,10	0,240	0,241
3-Méthylhexane	0,23	0,20	0,332	0,319
1-trans-3-Diméthylcyclopentane	0,06	0,05	0,258	0,259
1-cis-3-Diméthylcyclopentane	0,05	0,04	0,258	0,258
1-trans-2-Diméthylcyclopentane + 3Ethylpentane	0,07	0,06	0,270	0,258
Facteur acentrique du mélange	100	100		0,283
Facteur acentrique de référence				0,274
%AAD				3,06

Nous voyons bien, que l'application de la corrélation proposée fournit un résultat assez acceptable, vu l'erreur qu'elle a donné par rapport à l'expérience.

▪ **Deuxième fraction :**

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons calculé le facteur acentrique de la fraction n°2. Le tableau suivant regroupe les calculs obtenus.

<i>Composé</i>	<i>%mass</i>	<i>%mol</i>	<i>α référence</i>	<i>α calculé</i>
Butane	1,47	2,05	0,200	0,215
Pentane	25,87	29,12	0,252	0,260
Hexane	25,41	23,94	0,301	0,305
Heptane	0,12	0,10	0,350	0,349
Isopentane	10,57	11,90	0,228	0,231
2,2diméthyl-butane	0,49	0,40	0,288	0,283
2,3diméthyl-butane	2,75	2,59	0,248	0,250
2méthyl-butane	12,53	11,81	0,278	0,281
3méthyl-pentane	7,34	6,92	0,277	0,278
2,4 diméthyl-pentane	0,46	0,37	0,302	0,308
2,2,3 triméthyl-butane	0,07	0,06	0,250	0,246
2méthyl-hexane	0,5	0,41	0,322	0,319
3méthyl-hexane	0,31	0,25	0,322	0,319
Méthyl-cyclopentane	4,81	4,64	0,230	0,239
Cyclohexane	2,46	2,37	0,212	0,265
1,1diméthyl-cyclopentane	0,11	0,09	0,240	0,241
1trans3diméthyl-cyclopentane	0,09	0,07	0,258	0,259
1-cis-3diméthyl-cyclopentane	0,07	0,06	0,258	0,258
1-trans-2diméthyl-cyclopentane	0,12	0,10	0,270	0,258
Méthyl-cyclohexane	0,12	0,10	0,235	0,284
Benzène	4,33	4,50	0,210	0,245
Facteur acentrique du mélange	100	100		0,270
Facteur acentrique de référence				0,262
%AAD				2,43

Nous remarquons que l'application de la nouvelle corrélation pour ces deux fractions légères, donne de faibles écarts par rapport aux données de références. Ceci peut être dû au fait que l'on a adopté comme mode d'identification, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse ce qui a minimisé les déviations par rapport aux données des tables.

▪ Troisième fraction :

Première méthode				Deuxième méthode			
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	ω référence	ω calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	ω référence	ω calculé
Paraffine	12	0,576	0,566	n-Tridécano	508,61	0,617	0,609
Naphtène	5	0,465	0,503	n-hexylcyclohexane	497,8	0,465	0,503
Aromatique	6	0,480	0,478	Hexylbenzene	499	0,480	0,478

Les résultats de l'additivité sont regroupés dans le tableau suivant :

	ω calculé	ω référence	%AAD
Première méthode	0,522	0,517	1,01
Deuxième méthode	0,521	0,515	1,16

▪ Quatrième fraction :

Première méthode			
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	ω référence	ω calculé
Paraffine	11	0,530	0,524
Naphtène	4	0,465	0,460
Aromatique	4	0,437	0,435

Par simple additivité, nous évaluons le facteur acentrique de la fraction pétrolière. Les résultats obtenus sont donnés ci-après.

	ω référence	ω calculé	%AAD
Résultats du calcul	0,464	0,460	0,86

D'après les résultats obtenus, la corrélation de contribution de groupes établie donne de faibles écarts par rapport à l'expérience et peut prédire l'indice de corrélation de la fraction pétrolière en question.

▪ Septième fraction :

Les résultats d'application des deux méthodes de caractérisation de cette fraction pétrolière sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Première méthode				Deuxième méthode			
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	ω référence	ω calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	ω référence	ω calculé
Paraffine	8	0,399	0,393	n-octane	398,83	0,399	0,393
Naphtène		0,235	0,302	cis-1,3-diméthylcyclohexane	396,68	0,236	0,302
Aromatique	1	0,264	0,283	ethylbenzene	409,32	0,303	0,302

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	ω calculé	ω référence	%AAD
Première méthode	0,388	0,392	0,85
Deuxième méthode	0,399	0,401	0,64

▪ Neuvième fraction :

Première méthode				Deuxième méthode			
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	ω référence	ω calculé	Nom du composé	Température d'ébullition	ω référence	ω calculé
Paraffine	17	0,769	0,777	n-Octadécane	589,4	0,811	0,818
Naphtène	10	0,662	0,673	Dodecylcyclopentane	584,3	0,698	0,715
Aromatique	11	0,733	0,691	benzene, undecyl-	586	0,733	0,691

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	ω calculé	ω référence	%AAD
Première méthode	0,804	0,810	0,804
Deuxième méthode	0,725	0,730	0,641

▪ Dixième fraction :

Première méthode			
Fraction en tant que	Nbre de carbone de la chaîne linéaire	ω référence	ω calculé
Paraffine	20	0,907	0,900
Naphtène	13	0,830	0,798
Aromatique	14	0,813	0,816

Les résultats de l'additivité sont donnés dans le tableau suivant :

	ω référence	ω calculé	%AAD
Résultats du calcul	0,900	0,887	1,37

Nous avons appliqué la nouvelle corrélation de contributions de groupes pour les fractions n°3,4,7,9 et 10, afin de déterminer leurs facteurs acentriques. Les écarts enregistrés par rapport aux valeurs de références sont en moyenne de l'ordre de 0,8% (1,37% au maximum) ce qui veut dire que nous ne sommes pas trop déviés de la référence. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les deux méthodes de caractérisation des fractions pétrolières se révèlent efficaces et applicables en combinaison avec la corrélation proposée.

V.5. TABLEAUX RECAPITULATIF DES RESULTATS OBTENUS POUR LES TROIS PROPRIETES ETUDIÉES :

Nous avons regroupé dans les tableaux (3.19, 3.20, 3.21), les résultats obtenus lors de l'application des trois corrélations de contributions de groupes élaborées, aux fractions pétrolières.

Tableau 3.19 : Résultats de l'application de la nouvelle corrélation pour l'estimation de l'indice de corrélation aux fractions pétrolières

	Indice de corrélation						
	Première méthode			Deuxième méthode		Troisième méthode	
	I référence	I calculé	%AAD	I calculé	%AAD	I calculé	%AAD
Fraction n°1	0,238	0,23	1,56				
Fraction n°2	0,231	0,228	1,603				
Fraction n°3	0,271			0,271	0,16	0,270	0,68
Fraction n°4	0,268			0,261	2,63	0,279	4,01
Fraction n°5	0,295			0,270	8,52	0,258	12,77
Fraction n°6	0,300			0,273	8,93	0,273	9,09
Fraction n°7	0,251			0,245	2,09	0,246	1,85
Fraction n°8	0,266			0,255	4,35	0,258	3,10
Fraction n°9	0,279			0,264	5,40	0,265	5,07
Fraction n°10	0,283			0,267	5,84	0,269	4,98

Tableau 3.20 : Résultats de l'application de la nouvelle corrélation pour l'estimation de la tension superficielle aux fractions pétrolières

	Tension Superficielle (dyn/cm)				
	Deuxième méthode			Troisième méthode	
	TS référence	TS calculé	%AAD	TS calculé	%AAD
Fraction n°7	23	22,68	1,36	22,78	0,92
Fraction n°8	26,1	25,26	3,18	25,96	0,51
Fraction n°9	28,1	28,15	0,21	28,49	1,41
Fraction n°10	28,5	29,15	2,29	29,57	3,77

Tableau 3.21 : Résultats de l'application de la nouvelle corrélation pour l'estimation du facteur acentrique aux fractions pétrolières

	Facteur acentrique								
	Première méthode			Deuxième méthode			Troisième méthode		
	ω référence	ω calculé	%AAD	ω référence	ω calculé	%AAD	ω référence	ω calculé	%AAD
Fraction n°1	0,274	0,283	3,06						
Fraction n°2	0,265	0,270	2,43						
Fraction n°3				0,522	0,517	1,01	0,521	0,515	1,16
Fraction n°4				0,464	0,460	0,86			
Fraction n°5				0,388	0,392	0,85	0,399	0,401	0,64
Fraction n°6									
Fraction n°7				0,388	0,392	0,85	0,399	0,401	0,64
Fraction n°8									
Fraction n°9				0,804	0,810	0,804	0,725	0,730	0,641
Fraction n°10				0,900	0,887	1,37			

CHAPITRE IV

**CREATION D'UNE BASE DE DONNEES ET D'UN
LOGICIEL DE CALCUL DES CORRELATIONS**

CREATION D'UNE BASE DE DONNEES ET D'UN LOGICIEL DE CALCUL DES CORRELATIONS

I. APPROCHE :

Vu les difficultés que nous avons rencontrées lors de la collecte des données et le temps consommé lors des applications des différentes corrélations, dans le but de faciliter l'utilisation des corrélations de contributions de groupes établies, nous avons pensé à élaborer une base de données regroupant toutes les propriétés collectées, ainsi qu'une application permettant le calcul facile et aisé de plusieurs corrélations au même temps dont l'insertion des données nécessaires, ne nécessite pas l'intervention de l'utilisateur.

Nous avons utilisé pour l'application la programmation orienté/objet par le Power Builder (version 6/Sybase), alors que la base de données a été créée par Sybase SQL anywhere.

La base de données est créée séparément de l'application afin de pouvoir modifier l'une ou l'autre, d'une manière indépendante et pour pouvoir migrer d'une version à une autre. On peut aussi centraliser la base de données d'un serveur et l'application dans des stations de travail (solution réseau) afin d'assurer une intégrité des données.

Cette application/base de données peut être installée et exploitée sous différentes plates-formes d'exploitation du type, MACOS (Macintosh), Windows (sous ses différentes générations 32 bits) et Unix (Linux), ce choix nous a offert une portabilité de notre application.

D'éventuels développements peuvent être réalisés sur la base de données et sur l'application, le champ est ouvert pour toutes les extensions possibles, ce qui confère à notre travail d'autres ouvertures et perspectives.

On peut aussi intégrer des modules de calculs, de simulation, passerelles avec d'autres logiciels de calculs vu l'architecture adoptée (application et base de données séparée).

On pouvait très bien programmer avec un langage classique mais nous avons préféré que notre application soit conviviale et interactive du point de vue fenêtrage et du point de vue efficacité de programmation, nous avons évité les branchements (appels de fonction : GOTO pour le fortran par exemple) car les langages de programmation classiques sont basés sur l'exécution séquentielle des instructions. L'orienté objet est basé sur ce qu'on appelle 'event/driven' c'est à dire que le programme est mené en fonction de l'événement, certes c'est plus difficile (par ce qu'on doit programmer chaque objet : fenêtre, datawindow, bouton, champs de calculs, liaison avec la base de données) mais ça ne fait pas restreindre le champ de développement d'un côté et ça facilite la compréhension du code source d'un autre côté.

Lors du lancement de l'application, deux fenêtres apparaissent, une donnant un menu des propriétés regroupées dans la base de données avec toutes les unités utilisées (figure 4.1), et l'autre donnant les principales opérations de notre application (figure 4.2).

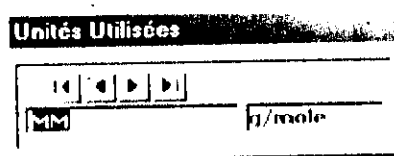


Fig.4.1 : Menu des propriétés regroupées

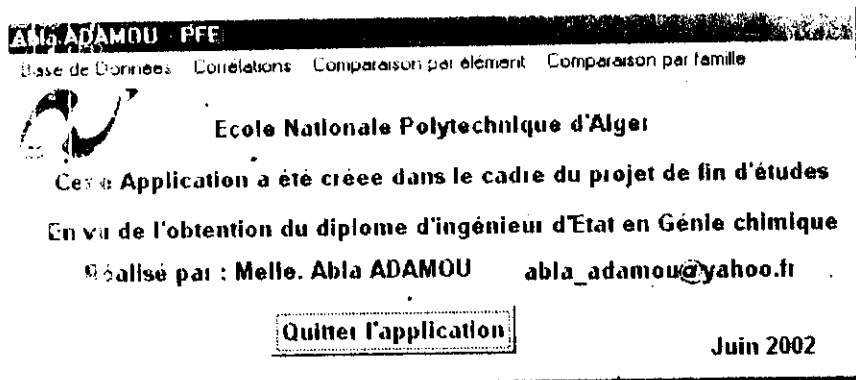


Fig.4.2 : Principales opérations de l'application

Comme le montre la figure ci-dessus, quatre menus figurent : Base de données, corrélations, comparaison par élément et comparaison par famille.

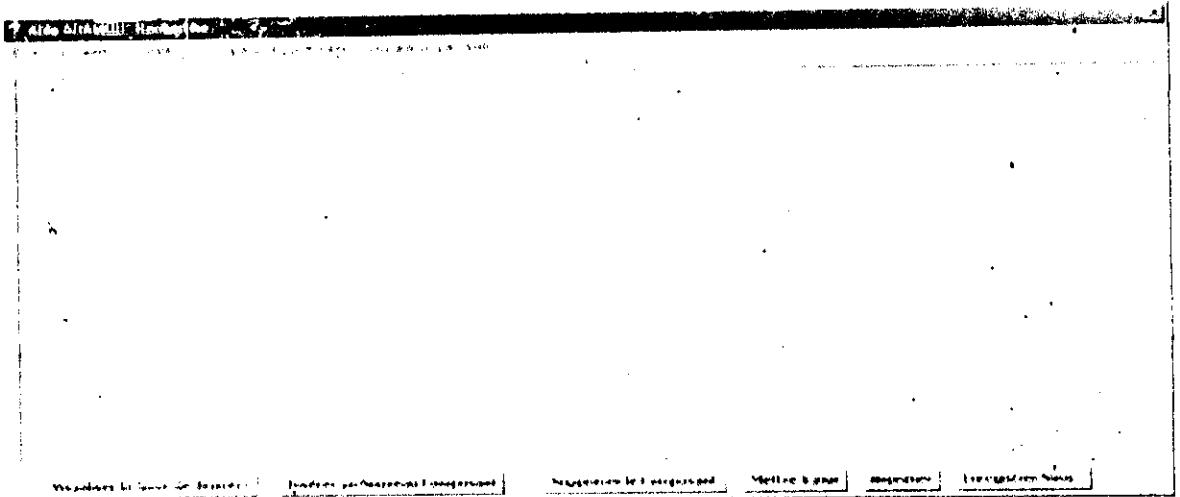
Nous allons exposer chacun de ces menus dans l'ordre que nous avons donné.

II. BASE DE DONNEES :

En cliquant sur 'Base de données', nous nous situons dans le champ de la base de données, où nous trouverons plusieurs opérations :

- Opérations.
- Recherche par composant.

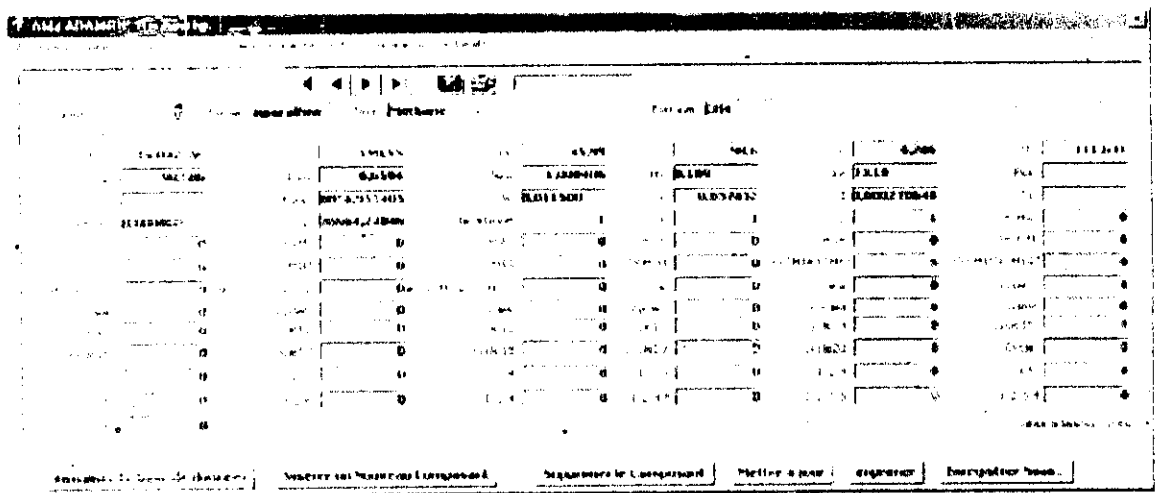
En cliquant sur 'opérations', nous ferons apparaître la fenêtre suivante :



La touche 'visualiser la base de données', permet de consulter la base de données collectée à partir de plusieurs banques de données de renommée internationale. Cette base de données contient vingt propriétés thermodynamiques de plus de 1700 hydrocarbures à savoir :

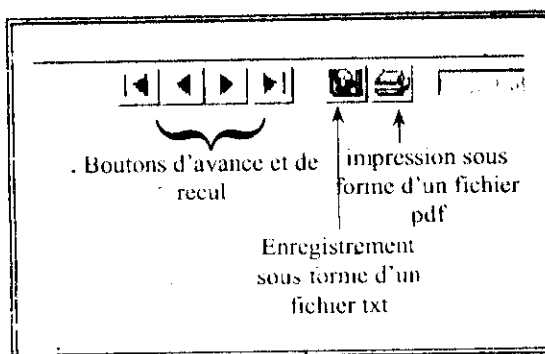
Densité, masse molaire, température critique, pression critique, volume critique, facteur de compressibilité critique, température d'ébullition, température de congélation, indice de réfraction, indice de corrélation, enthalpie de vapeur, entropie de vapeur, facteur de caractérisation Kuop, pouvoir calorifique inférieur et supérieur, le facteur acentrique, volume molaire, tension superficielle et la chaleur spécifique standard.

Nous avons inséré également tout les groupements structuraux que nous avons considérés lors de l'établissement de nos corrélations.



Comme le montre la figure ci-dessus, nous avons le premier composé des n-paraffines : le méthane, avec toutes ses propriétés ainsi que sa famille d'appartenance, nous pouvons passer aux autres hydrocarbures existant dans la base de données, par des boutons d'avance et de recul.

Nous avons pensé à mettre deux autres options, permettant l'enregistrement sous forme d'un fichier text et un autre pour une impression sous forme d'un fichier pdf. Tout ces accessoires sont donnés ci-après :

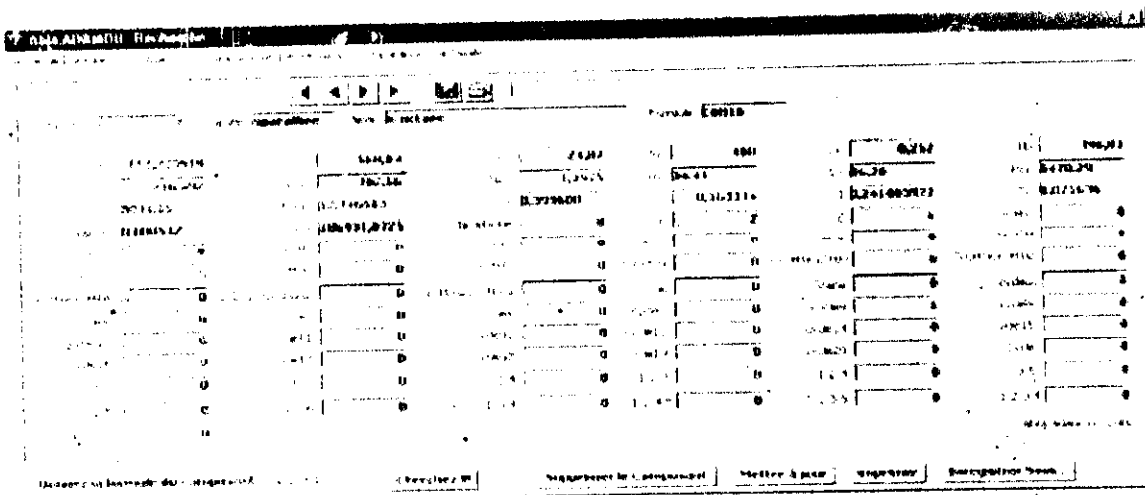


On peut également enregistré et imprimé par un cliquer sur les touches : 'enregistrer sous' et 'imprimer'. Pour mettre à jour cette banque de données, nous devons cliquer 'sur insérer un nouveau composé', puis 'mettre à jour' pour valider l'opération. On peut également supprimer des composés, en cliquant sur 'supprimer le composé'.

La deuxième opération qu'on peut effectuer sur cette base de données, est la recherche des composés. Cette recherche peut se faire par le biais de la touche : 'rechercher un composé'. Nous devons tout d'abord taper la formule chimique du composé, puis cliquer sur 'chercher !!!', on aura l'affichage d'un parmi n composés ayant la même formule chimique dont l'ordre de l'apparence de n composés, est le suivant :

- n-paraffines
- iso-paraffines
- oléfines
- alcynes
- nahtène
- aromatiques

On peut savoir le nombre de composés existants de même formules globales, en examinant le petit cadran qui existe juste en haut de la fenêtre. Nous avons pris l'exemple de C_8H_{18} , où nous avons vingt hydrocarbures ayant la même formule chimique. La famille d'appartenance de chaque composé est donnée juste à gauche de la datawindow.



On peut également supprimer un composé, imprimer et enregistrer sur un fichier, comme précédemment.

III. CORRELATIONS :

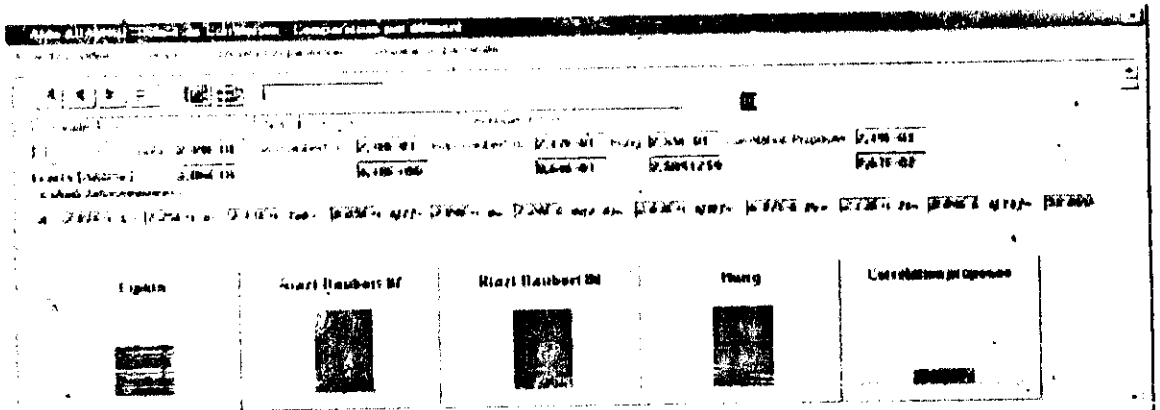
En cliquant maintenant sur quitter, se trouvant dans le menu 'base de données' et en cliquant encore une fois sur 'corrélation', nous trouverons un menu, là où on peut avoir le calcul des trois propriétés traitées à savoir : l'indice de corrélation, la tension superficielle et le facteur acentrique, au même temps. Tout cela par un simple clique sur 'toutes les corrélation'.

En fait, nous obtenons une fenêtre, où apparaissent les trois propriétés calculées par différentes corrélations entre autre les nouvelles corrélations de contributions de groupes. L'avantage que nous avons, est que nous n'avons pas besoin d'insérer les données nécessaires pour chaque corrélation, c'est en fait, une exploitation des données de la base de données, qui évite l'utilisateur la perte de temps lors de la recherche des propriétés nécessaires à son calcul.

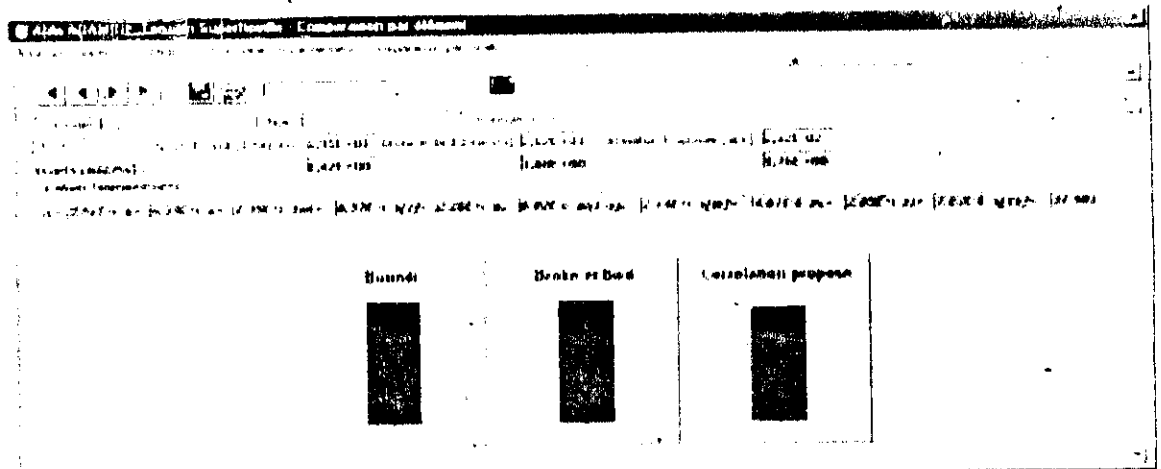
Les corrélations que nous avons utilisées dans notre application sont les suivantes :

<u>INDICE DES CORRELATION :</u>	<u>FACTEUR ACENTRIQUE :</u>	<u>TENSION SUPERFICIELLE :</u>
• Lipkin Martin	• Lipkin Martin	• Boundi
• Riazi-Daubert80	• Riazi-Daubert80	• Broke et Bird
• Riazi-Daubert87	• Riazi-Daubert87	• Corrélation proposée
• Huang	• Huang	
• Corrélation proposée	• Corrélation proposée	

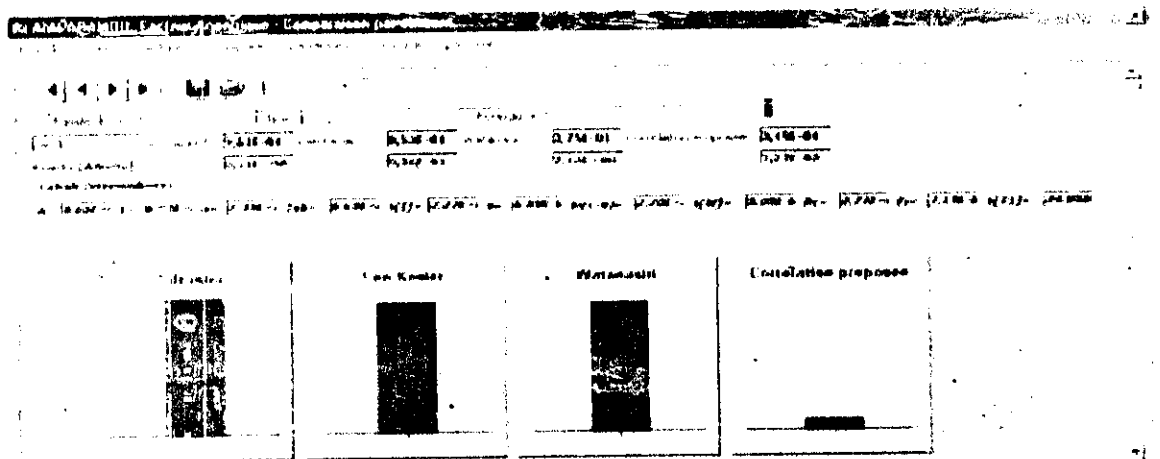
Nous avons pris l'exemple du 2,3-diméthylpentane. Les données expérimentales se trouvent écrites en blanc tout à gauche de la fenêtre, comme le montre la figure ci-dessous.



Exemple 4.1 - Représentation graphique des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul de l'indices de corrélation du n-décane



Exemple 4.2 - Représentation graphique des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul de la tension superficielle du 3-methylhexane

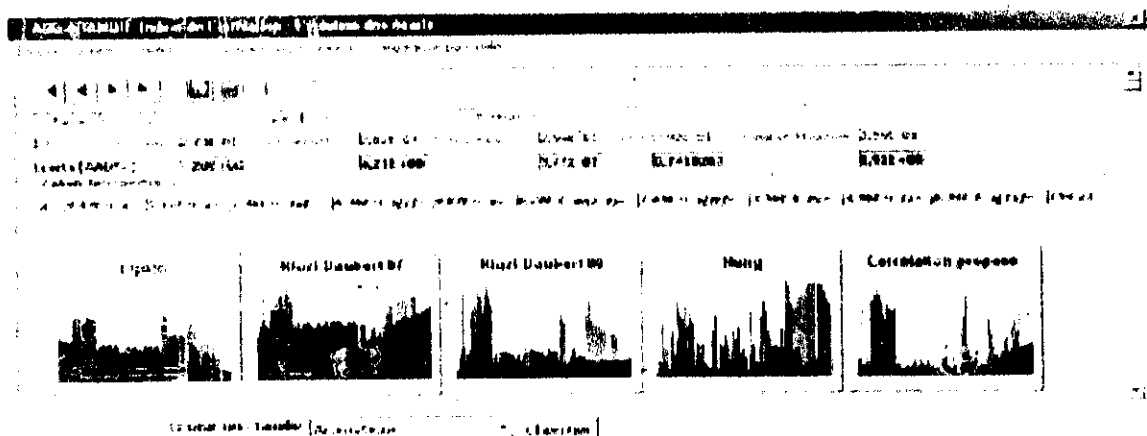


Exemple 4.3 - Représentation graphique des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul du facteur acentrique du n-heptane

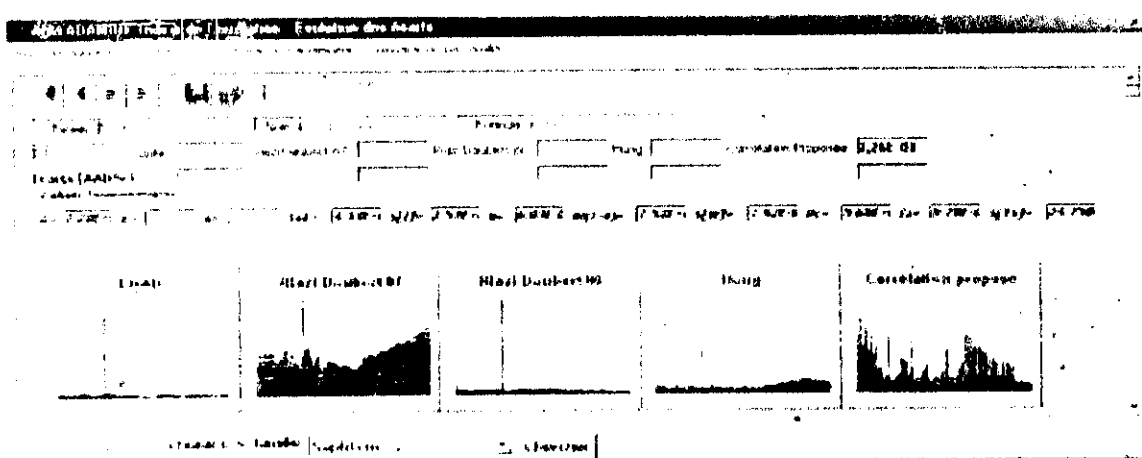
V. COMPARAISON PAR FAMILLE:

Nous avons pensé qu'il serait encore plus intéressant de faire le même genre de représentations des résultats de calculs, mais cette fois-ci, pour chaque famille d'hydrocarbures. Il faut tout d'abord procéder au choix de la famille d'hydrocarbures, dans un menu qui apparaît juste au bas de la fenêtre, puis en cliquant sur 'chercher', nous aurons l'affichage des histogrammes représentatifs des écarts moyens enregistrés par rapport aux données des tables. Ce travail a été fait pour les trois propriétés physiques d'hydrocarbures.

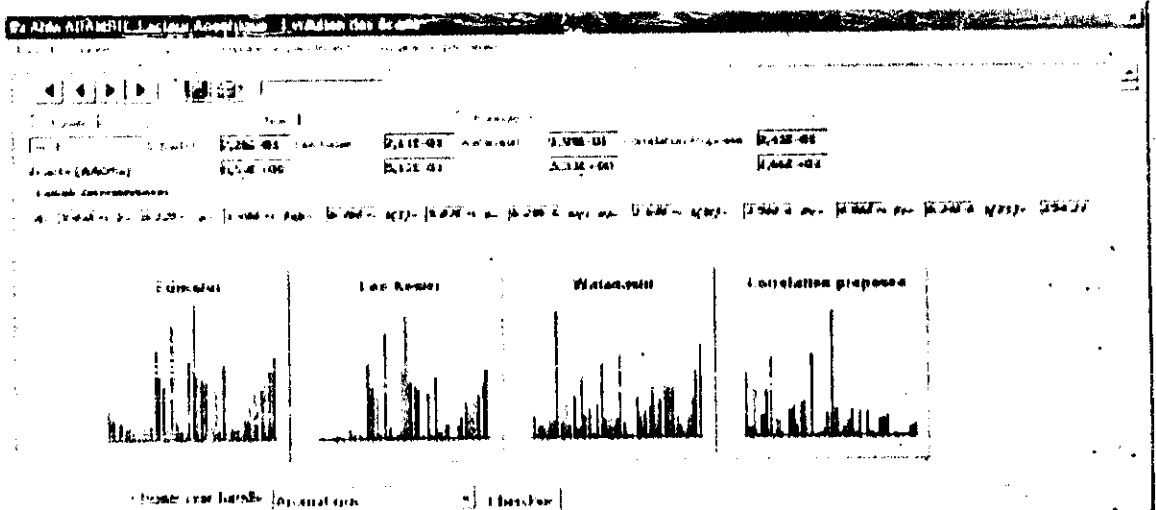
Nous donnerons ci-dessous, des exemples de cette application dans le cas des représentations graphiques de l'évolution des écarts par familles chimiques d'hydrocarbures.



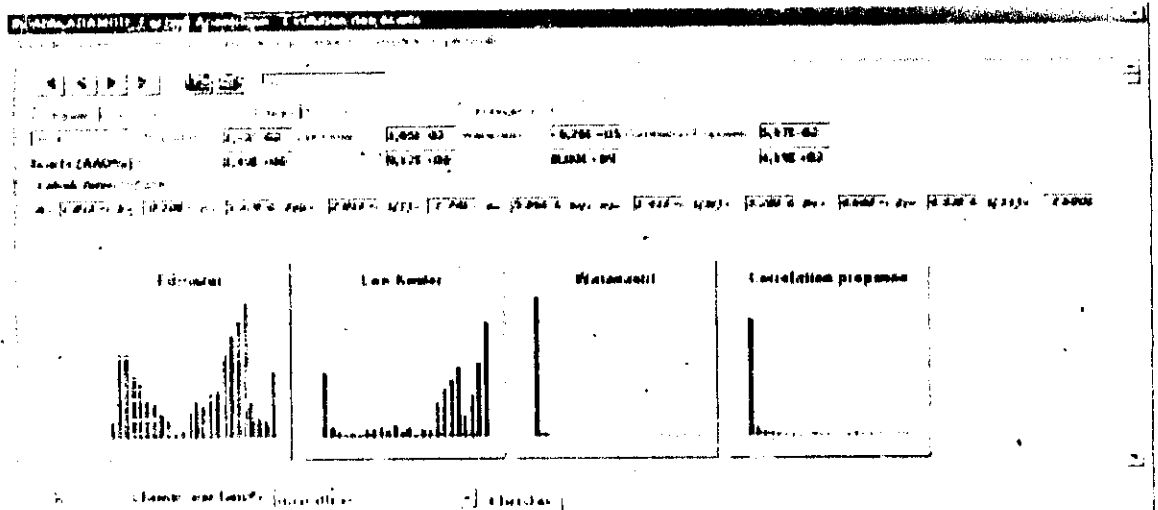
Exemple 4.4 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des indices de corrélation, dans le cas des aromatiques



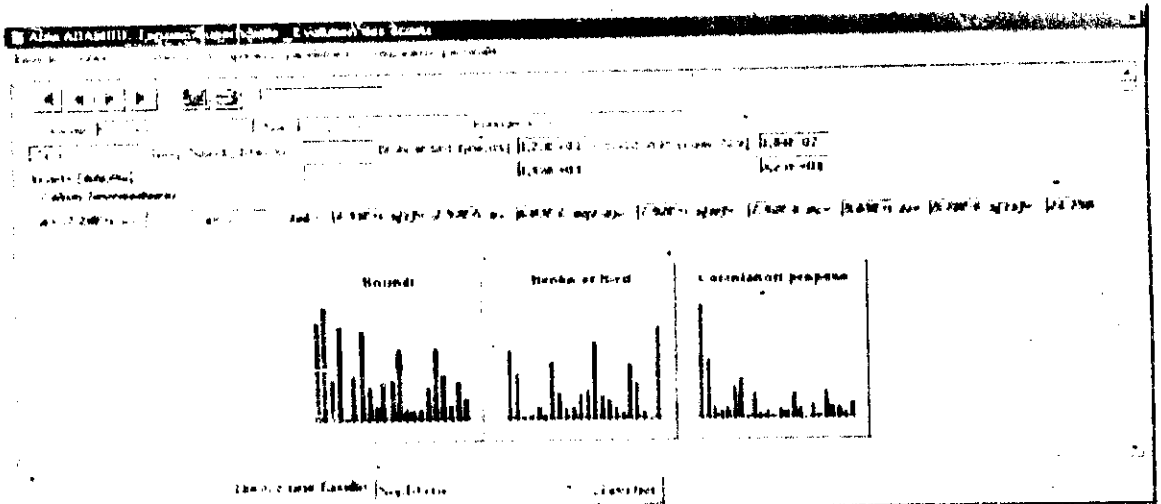
Exemple 4.5 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des indices de corrélation, dans le cas des naphthènes



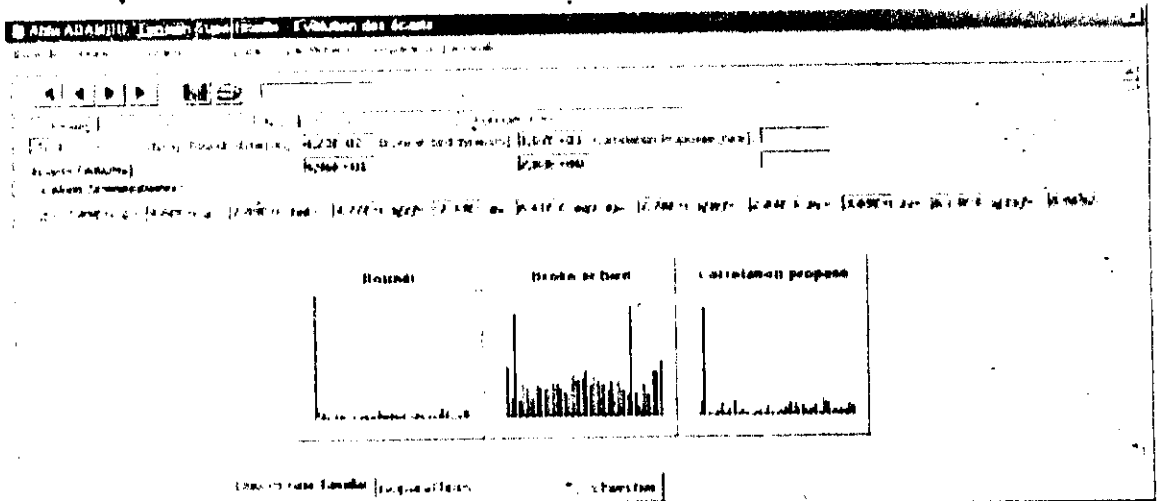
Exemple 4.6 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des facteurs acentriques, dans le cas des aromatiques



Exemple 4.7 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des facteurs acentriques, dans le cas des n-paraffines



Exemple 4.8 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des tensions superficielles, dans le cas des naphtènes



Exemple 4.9 : Evolution des écarts par rapport aux données des tables, enregistrés par différentes corrélations pour le calcul des tensions superficielles, dans le cas des isoparaffines

Bien sûr, pour quitter l'application, il faut seulement cliquer sur 'quitter l'application', qui se trouve sur la première fenêtre (voir figure 4.2).

V. CONCLUSION :

Pour récapituler, nous avons créé une base de données et un logiciel permettant le calcul des trois propriétés physiques à savoir : l'indice de corrélation, le facteur acentrique et la tension superficielle. Plusieurs opérations sont offertes par cette application :

1. Consultation d'une banque de données regroupant vingt propriétés thermodynamiques, ainsi que les groupements structuraux considérés lors de l'établissement de nos nouvelles corrélations.
2. Recherche facile des propriétés des hydrocarbures.
3. Calcul des trois propriétés citées ci-dessus et les écarts par rapport aux données des tables enregistrés par plusieurs corrélations entre autre les corrélations de contributions de groupes proposées. Avec l'avantage que les données nécessaires pour chaque calcul se fait sans intervention de l'utilisateur.
4. Représentation graphique (par histogrammes) des écarts enregistrés par différentes corrélations, pour chaque hydrocarbure appartenant aux différentes familles d'hydrocarbures.
5. Représentation graphique de l'évolution des écarts par rapport à l'expérience, pour chacune des trois propriétés, et ceci par famille d'hydrocarbures.

L'application élaborée permet également, la sauvegarde et l'impression des résultats, ainsi que la mise à jour de la base de données créée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté trois parties principales :

Dans une première étape, nous avons proposé trois corrélations basées sur le principe de contributions de groupes pour l'estimation de trois propriétés physiques du pétrole très importantes dans l'industrie du raffinage, à savoir : l'indice de corrélation, la tension superficielle et le facteur acentrique. La base de ce travail a nécessité une démarche bien étudiée qui consiste en fait, en une collecte de données de la littérature (banque de données et corrélations), à une définition de nouveaux groupements structuraux, et enfin à une sélection d'une parmi vingt équations dérivant d'une nouvelle corrélation généralisée. Cette sélection a été faite sur la base que chaque corrélation fournisse de faibles écarts par rapport aux données des tables et qu'elle soit extrapolable aux hydrocarbures purs lourds.

Effectivement, chaque équation proposée présente de faibles écarts par rapport aux données de référence. Ces écarts sont inférieurs pour la plus part des cas à ceux enregistrés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

Notre premier objectif étant réalisé, nous nous sommes intéressé en second lieu, à l'application de ces corrélations aux mélanges de compositions connues. Les écarts obtenus par rapport à des valeurs de référence sont tout à fait recevables.

Nous nous sommes attachés en dernier lieu, à appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières. nous avons montré que les résultats obtenus sont au même ordre de grandeur que ceux donnés par l'expérience quand celle ci est disponible, ou d'autre 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 nouvelles corrélations, semblent toutes deux acceptables dans la majorité des cas. Généralement, les écarts obtenus par rapport aux valeurs de référence sont faibles dans le cas des fractions étroites et moyennes, et légèrement élevés pour les fractions lourdes. Différents facteurs peuvent alors constituer des sources d'erreurs dont, principalement, les hypothèses concernant le choix des hydrocarbures de références, l'additivité ainsi que les erreurs provenant de l'imprécision de la masse molaire et de la composition.

Enfin, dans le but de faciliter l'utilisation des corrélations proposées et la recherche des données, nous avons élaboré un logiciel de calcul des propriétés physiques dans lequel sont intégrés les corrélations de contributions de groupes proposées dans cette étude. Nous avons inséré également une base de données, regroupant une vingtaine de propriétés rassemblées à partir de différentes banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale, ainsi que tout les groupements structuraux que nous avons considéré lors de l'établissement de nos corrélations.

Nous avons utilisé pour cela la programmation orienté/objet par le Power Builder (version 6/Sybase) et la Sybase SQL anywhere pour la création de la base de données.

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. Elles permettent également, de pallier aux insuffisances des méthodes existantes qui ne permettent pas de distinguer entre les isomères de position d'une part et d'autre part au fait qu'elles ne s'appliquent pas aux hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées. 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.

Pour terminer, nous devons mentionner que la prise en compte des interactions inter et intra - moléculaires lors de l'établissement des corrélations de contributions de groupes, constitue une nouvelle approche et de nouveaux horizons pour ces méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques et physiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, New York, (1983)
2. Boundi, cité par Hwang, Tsionopoulos, Cunningham et Wilson., Ind Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21, (1982)
3. Broke, J.M., R.B. Bird, Aiche J., 1, p.174, (1955)
4. Chems Eddine CHITOUR, « RAFFINAGE : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Edition OPU, tome1, Alger, 1999.
5. Chems Eddine CHITOUR, « RAFFINAGE : Thermodynamique des fluides réels », Edition OPU, tome2, Alger, 1998.
6. Chems Eddine CHITOUR, « RAFFINAGE : Les propriétés thermiques », Edition OPU, tome3, Alger, 1999
7. Chems Eddine CHITOUR, « Thermodynamique du pétrole », Edition DAHLAB, volume 3, 1997.
8. Chems Eddine CHITOUR, « Corrélation du pétrole brut et les fractions pétrolières », Edition OPU, tome 2, Alger, 1983.
9. L. Coniglio, E. Rauzy and C. Berro, Fluid Phase Equilibria, 87 (1993).
10. Constantinou, L., R. Gani., J.P. O'Connell, Fluid Phase Equilibria, 103, p11-22 (1995).
11. DIPPR, Design Institute of chemical Engineers, (1983).
12. F. Dawish, T.A. Al-Sahhaf, M.A. Fahim, Fluid Phase Equilibria 105 (1995).
13. Ho-Mulin and Kiang Chu Chao, AIChE Journal (vol. 30 No.6), November, 1984.
14. Joel Escobedo and G. Ali Mansoori, AIChE Journal, vol. 42, No.5, May 1996
15. Karen Schou Pedersen and Aage Fredeslund, Chemical Engineering Science vol. 39, No.6, pp. 1011-1016, 1984.
16. Liming Liu and Changhua Chen, American Chemical Society 1996.
17. Maxwell, J.B., data book on hydrocarbon, Ed Van Nostrand, (1961).
18. Mohammed R. Riazi and Taher A. Al-Sahhaf, 1995 American Chemical Society.
19. Mohammed R. Riazi and Taher A. Al-Sahhaf, Fluid Phase Equilibria 117 (1995).
20. Ping Li, Pei-Sheng Ma, Jian-Guo Dai, Wen Cao, Fluid Phase Equilibria 118 (1996) 13-26
21. Reid, R.C., J.M. Prausnitz et T.K. Sherwood, « the properties of gases and liquids », 3^e Edition Mac Graw Hill, (1977).
22. N. Skander, « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes », Thèse de Magister, Département du génie chimique, Ecole nationale polytechnique, Directeur de thèse Pr C.E.CHITOUR.
23. Stephen A Newman, Foster Wheeler Synfuels Corporation Livingston, N.J., Hydrocarbon Processing, December 1981.
24. Suphat Watanisiri, V.H. Owens et K.E. Starling, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., n°2, (1985).
25. Takeshige Wakabayashi, Fuel 1997 volume 76 Number 11.
26. TRAN PHUC THINH and TRUONG KHAC TRONG, the canadian journal of chemical engineering, vol. 54, August, 1976.
27. Vidal J., « Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique », publications de l'Institut Français du pétrole, Edition Technip, tome 1 et 2, (1974).

28. Wauquier, J.P., « Pétrole brut. Produit pétroliers. Schéma de fabrication », publications de l'Institut Français du pétrole, Edition Technip, Tome 1 (1994).
29. Whuitier, P., « le pétrole : raffinage et génie chimique », tome 1, ed.technip, (1972).
30. 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.F. Chelal, Alger, (1993).