

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

MEMOIRE DE MAGISTER

Dirigé par : Pr .C.E. CHITOUR

Présenté par : N. BENHABILES.

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE
GROUPES SANS ET AVEC INTERCATIONS POUR LA PREDICTION DES PROPRIETES
PHYSIQUES DES CORPS PURS ET LEURS APPLICATIONS AUX MELANGES ET AUX
FRACTIONS PETROLIERES**

Membres de jury :

Président	M^{me} R. DERRICHE	Professeur (E.N.P)
Rapporteur	M^r C.E CHITOUR	Professeur (E.N.P)
	M^{lle} N. SKANDER	Docteur d'Etat (CRD-SONATRACH)
Examineurs :	M^r E.H BENYOUCEF	Professeur (E.N.P)
	M^r T. AHMED ZAID	Maître de conférence (E.N.P)
Invitée :	M^{lle} O.REBBAS	Chercheur (SONELGAZ)

Année 2006

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé 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 Chems Eddine CHITOUR.

Toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements vont tout d'abord, à Monsieur le Professeur CHITOUR pour m'avoir orienté et soutenu tout au long de ce travail.

J'exprime une énorme reconnaissance à M^{lle} SKANDER, Docteur d'Etat en Génie Chimique pour m'avoir consacré de son temps, pour son aide et ses encouragements.

Je tiens également à remercier M^me DERRICHE, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je suis très reconnaissante à M^r AHMED ZAID, Maître de Conférences à l'ENP, ainsi qu'à M^r BENYOUCEF, Professeur à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime une reconnaissance très particulière à M^{lle} REBBAS, Magister en Génie Chimique pour son aide et ses précieux conseils.

Je souhaiterais exprimer mes sincères remerciements à tous les enseignants du département de Génie Chimique.

ملخص- إنشاء علاقات تجريبية جديدة تعتمد على مبدأ مساهمة المجموعات مع الأخذ بعين الاعتبار التصادم من أجل تقدير الخصائص الفيزيائية للأجسام النقية، الخلائط و كذا الأجزاء البترولية. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة يتمثل في إنشاء معادلات قائمة على مبدأ مساهمة المجموعات من أجل تقدير بعض الخصائص الفيزيائية كاللزوجة و الضغط السطحي للأجسام التي تنتمي إلى مختلف العائلات الهيدروكربونية، ولقد حصلنا على نتائج مقبولة مقارنة مع تلك المحصل عليها من خلال استعمال طرق مقترحة في المراجع. تم بعد ذلك، تطبيق معادلاتنا الجديدة على بعض الخلائط الهيدروكربونية ذات تركيبات معلومة و كذلك بعض الأجزاء البترولية و اتضح أنها تعطي نتائج مشابهة للطرق الأخرى مما يدل على صلاحية استعمالها في هذه الحالة.

الكلمات الجوهرية مبدأ مساهمة المجموعات، اللزوجة، الضغط السطحي، المركبات الهيدروكربونية، الخلائط الهيدروكربونية الأجزاء البترولية

Résumé : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes sans et avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.

L'objectif de cette présente étude est l'établissement de nouvelles corrélations basées sur le principe de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la tension superficielle et la viscosité des corps purs appartenant à différentes familles ; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques. Comparées à d'autres méthodes de la littérature, elles présentent une bonne fiabilité.

Dans une seconde approche, nous avons tenté d'appliquer ces nouvelles corrélations, d'une part, aux mélanges de corps purs de compositions connues , et d'autre part, aux fractions pétrolières du type légères, moyennes et lourdes, les résultats s'avèrent acceptables relativement aux méthodes proposées par d'autres auteurs.

Mots clés : contribution de groupes, tension superficielle, viscosité, les hydrocarbures purs, mélanges d'hydrocarbures , fractions pétrolières.

Abstract : Establishing of new correlations of groups contributions with interactions to predict physical properties of pure hydrocarbons, their mixtures and oil fractions.

In this study we establish the new correlations for the estimation of viscosity and surface tension of pure hydrocarbons belonging to different families. These correlations are based at the principle of groups contribution with interactions and they were compared with other methods and reveals better results.

The new equations were also used to estimate the properties of mixtures of known compositions like to oil fractions. The comparison between predicted properties and those calculated by others correlations given in literature yields acceptable results.

Keywords : groups contribution, viscosity, surface tension, pure hydrocarbons, mixtures, oil fractions.

SOMMAIRE**SYMBOLES ET ABREVIATIONS****INTRODUCTION GENERALE** 1**Chapitre I : LE PETROLE BRUT ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES**

I. Généralités sur le pétrole brut	3
1. Définition du pétrole	3
2. Origine	3
3. Le raffinage	3
4. Composition du pétrole brut	4
a. Les hydrocarbures paraffiniques	4
b. Les hydrocarbures naphthéniques	5
c. Les hydrocarbures aromatiques	6
d. Les composés hétéro-atomiques	6
d.1 Les composés oxygénés	6
d.2 Les composés sulfurés	6
d.3 Les composés azotés	6
5. Classification des pétroles bruts	6
6. Prix du pétrole	7
II. Analyses et caractérisations des pétrole bruts	8
1. Fractionnement des pétroles bruts	8
1.1 Distillation préparative de laboratoire	8
1.2 Distillation non préparative	9
1.3 La distillation simulée par la chromatographie gazeuse.	10
2. caractérisation des pétroles bruts et des produits pétroliers	11
2.1 Caractérisation à partir des propriétés physique globales	11
2.1.1 Facteur de caractérisation Kuop	11
2.1.2 Caractérisation par méthode n.d.m et n.d.pa	11
2.2 caractérisation des coupes pétrolières à partir des analyses structurales	12
2.2.1 caractérisation par familles d'hydrocarbures.	12
2.2.1.1 Utilisation de la spectrométrie de masse	12
2.2.1.2 Utilisation de la spectrométrie dans l'ultraviolet	13
2.2.2 Caractérisation par la répartition d'atomes de carbone	14
2.2.2.1 Utilisation de la spectrométrie infrarouge	14
2.2.2.2 Utilisation de la résonance magnétique nucléaire	15
2.2.3 Caractérisation à partir des techniques chromatographique	15
2.2.3.1 Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse	15
2.2.3.2 Utilisation du couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse	16
III. Evaluation des pétroles bruts	16
1. Densité	16
2. Point d'écoulement et le point de trouble	16
3. Viscosité des pétroles bruts	17

4. Tension de vapeur	17
5. Le point éclair	17
6. Le point d'aniline	17
7. Teneur en soufre des pétroles bruts	17
8. La teneur en eau sédiments et sels des pétroles bruts	18
9. Indice d'acide des pétroles bruts	18
IV. La prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures et de leur mélanges	18
1. La viscosité	18
2. La tension superficielle	23
3. Densité	28
4. La masse molaire	29
5. Indice de réfraction	32
6. Volume molaire	34
7. La température d'ébullition	34
8. Les propriétés critiques	35
Chapitre II :ÉTABLISSEMENT DE NOUVEAUX MODELES NUMERIQUES DE PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES	
1.1. Introduction	37
1.2. Fondement thermodynamique des méthodes de contributions de groupes	38
2. Démarche suivie	39
a. Collecte des données	39
b. Définition des groupements structuraux	39
c. Définition des termes principaux d'interactions intramoléculaires	40
d. Elaboration d'équation générale reliant la propriété à la température	43
e. Etablissement de nouvelle corrélation généralisée	43
f. Sélection des meilleurs corrélations.	45
g. Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupe	45
h. applications aux mélanges d'hydrocarbures et les fractions pétrolières	45
3. Résultats de calcul	45
3.1 La tension superficielle	45
3.1.1 Cas de la méthode de contribution de groupes sans interactions	45
3.1.2 Cas de la méthode de contribution de groupe avec interactions	52
3.1.3 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la tension superficielle	59
3.1.4 Application des corrélations établies au calcul de la tension superficielle des mélanges de composition finie	68
a. Cas des mélanges binaires	68
b. Cas des mélanges ternaires	71
3.1.5 Applications aux fractions pétrolières	73
3.2 La viscosité	76
3.2.1 Cas de la méthode de contribution de groupe sans interactions(MCGSI)	76
3.2.2 Cas de la méthode de contributions de groupes avec interactions intramoléculaires	82
3.2.3 Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité	89
3.2.4 Détermination de la viscosité de mélanges de composition finies	96
a. Cas des mélanges binaires	96
b. Cas des mélanges ternaires	99
3.3.5 Applications aux fractions pétrolières	101
a. Résultats obtenus	102

a.1 En utilisant la caractéristique de la masse molaire	102
a.1.1 Fractions moyennes	102
a.1.2 Fractions lourdes	102
a.2. En utilisant la caractéristique de la température d'ébullition	105
a.2.1 Fractions moyennes	105
a.2.2. Fractions lourdes	105
CONCLUSION GENERALE	109
ANNEXES	
BIBLIOGRAPHIE	

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

%A	: pourcentage en aromatique
AAD(%)	: Average Absolute Deviation(%)
AAD _{moy} (%)	: la moyenne des déviations absolues
AFNOR	: Association Française de Normalisation
API	: American Petroleum Institute
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CG-MS	: chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
d ₄ ¹⁵	: densité ou masse volumique liquide à 15°C
d ₄ ²⁰	: densité ou masse volumique liquide à 20°C
ε _i	: niveau énergétique.
F	: fraction pétrolière
IR	: Infra Rouge
ISO	: International Standard Organization
K	: constante de Boltzman
K _{uop}	: facteur de caractérisation
M	: mélange binaire ou ternaire
MM	: masse moléculaire
m/e	: le rapport de la masse sur la charge
MCGSI	: méthode de contribution de groupes sans interactions
MCGAI	: méthode de contribution de groupes avec interactions
n ²⁰	: indice de réfraction
n _i	: nombre de moles du constituant i
Nc	: nombre d'atome de carbone
%N	: pourcentage en naphène
nC8	: n-octane
nC9	: n-nonane
nC10	: n-decane
nC11	: undecane
nC13	: tridecane
nC14	: tetradecane
nC15	: pentadecane
nC16	: hexadecane
nC17	: heptadecane
nC18	: octadecane
nC19	: nonadecane
nC20	: eicosane
nC21	: heineicosane
nC22	: dicosane
nC2cy6	: ethylcyclohexane
nC3cy6	: propylcyclohexane
nC4cy6	: butylcyclohexane
nC7cy6	: heptylcyclohexane
nC8cy6	: octylcyclohexane
nC9cy6	: nonylcyclohexane
nC10cy6	: decylcyclohexane
nC11cy6	: undecylcyclohexane
nC12cy6	: dodecylcyclohexane
nC13cy6	: tridecylcyclohexane

nC14cy6	: tetradecylcyclohexane
nC15cy6	: pentadecylcyclohexane
nC16cy6	: hexylcyclohexane
nC2Bz	: ethylbenzene
nC3Bz	: propylbenzene
nC4Bz	: butylbenzen
nC5Bz	: pentylbenzene
nC6Bz	: hexylbenzene
nC7Bz	: heptylbenzene
nC8Bz	: octylbenzene
nC9Bz	: nonylbenzene
nC10Bz	: decylbenzene
nC11Bz	: undecylbenzene
nC12Bz	: dodecylbenzene
nC13Bz	: tridecylbenzene
nC14Bz	: tetradecylbenzene
nC15Bz	: pentadecylbenzene
nC16Bz	: hexadecylbenzene
nC17Bz	: heptadecylbenzene
%P	: pourcentage en paraffines
P	: parachor
P _c	: pression critique
Q	: fonction de répartition
RMN	: résonance magnétique nucléaire
res	: «résiduelle» la différence entre la valeur expérimentale de la propriété et la valeur calculée
SpGr	: specific gravity
T	: la température absolue
TBP	: true boiling point
T _c	: température critique
T _{eb}	: température d'ébullition
T _{mav}	: température moyenne pondérée
T _r	: température réduite
T _s	: tension superficielle
TVR	: tension de vapeur Reid
U	: énergie interne
U ₀	: énergie interne de référence
UV	: Ultra Violet
V _c	: volume critique
v	: viscosité cinématique
η	: viscosité dynamique
ρ	: masse volumique
X _p	: fraction molaire en paraffine
X _N	: fraction molaire en naphène
X _A	: fraction molaire en aromatique

INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole constitue la source d'énergie la plus demandée, il couvre 60% de la consommation mondiale. Le marché est demandeur de produits pétroliers aux caractéristiques précises : gaz liquéfiés, essences, kérosènes, 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 fine 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 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 contribution de groupes. Leurs formes et leurs précisions sont assez variées. Du point de vue forme, les corrélations de contribution de groupes établies par différents auteurs ont connu une évolution importante dans le temps et ce, en raison de la nécessité qui est rapidement apparue de tenir compte de l'environnement du groupe ou de l'atome dont on évalue la contribution. Quant à la précision avec laquelle on peut prédire les propriétés des corps purs à l'aide de ce type de corrélations, elle dépend largement du choix des motifs structuraux. Un facteur également important réside dans le nombre et l'exactitude des données expérimentales que fournit la littérature et dans le choix de la fonction mathématique pour représenter les données expérimentales. Cette dernière doit en effet, permettre un bon lissage des données expérimentales et extrapoler convenablement les propriétés aux composés à grande masse moléculaire.

L'extension de ce concept aux mélanges a été suggérée pour la première fois par Langmuir (1925) et depuis, plusieurs méthodes ont été développées pour l'estimation des propriétés des mélanges et plus particulièrement les grandeurs d'excès et les coefficients d'activité. Les méthodes les plus connues sont, sans nul doute, la méthode proposée par Abrams et Prausnitz (1975) et connue sous le nom de méthode UNIFAC et la méthode ASOG développée par Der et Deal. Ces deux méthodes font intervenir dans leurs expressions la différence de taille et de forme des constituants du mélanges ainsi que les interactions entre les différents groupes.

L'étude qui nous a été confiée est en fait, une contribution à mieux connaître les hydrocarbures purs et leurs mélanges en l'occurrence les fractions pétrolières et ce en développant de nouveaux modèles numériques basés sur le principe de contribution de groupes structuraux et d'interactions intramoléculaires afin de prédire les propriétés physiques à des températures différentes.

Le rapport de notre travail comporte deux grandes parties :

- La première partie est consacrée aux généralités sur le pétrole brut, son origine, sa composition et son raffinage, suivie d'une mise au point de son évaluation à travers la détermination des propriétés physico-chimiques globales et sa caractérisation à partir des techniques chromatographiques, du facteur de caractérisation et la méthode n.d.m. Elle expose les méthodes de calcul des propriétés thermiques, critiques, de transports, optiques des hydrocarbures purs, des mélanges simples de composition finie et enfin des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières.
- La seconde partie concerne l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité et la tension superficielle des hydrocarbures purs des cinq familles ; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques sur un intervalle de température variant de 20°C à 100°C (fractions légères jusqu'au kérosène). Dans ce but, nous avons proposé pour chaque propriété une nouvelle corrélation empirique généralisée dont les variables sont la température, les contributions dues aux groupements structuraux, termes correctifs permettant de distinguer entre les différents isomères de positions et les contributions des termes d'interactions entre groupements constitutifs et leur environnement. Ces nouvelles corrélations sont comparées, par la suite, à des méthodes proposées par d'autres auteurs. Pour ce faire, nous avons calculé les déviations moyennes standards par rapports aux données des banques de grandes renommées (TRC et DIPPR).

Afin de remédier aux insuffisances de données spécifiques sur les mélanges de corps purs, nous avons tenté de détendre l'application des corrélations établies pour la prédiction des propriétés des mélanges binaires et ternaires d'hydrocarbures. Quant à la règle de mélange employée, notre choix s'est porté sur la règle de Kay (1936) pour l'estimation de la tension superficielle et le modèle basé sur la moyenne logarithmique pour le cas de la viscosité. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des autres méthodes disponibles dans la littérature.

En vue de valider ces nouvelles méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes de composition inconnue, nous avons considéré chaque fraction comme étant un mélange ternaire, composé d'une paraffine, d'un naphène et d'un aromatique. Le calcul de la propriété moyenne de ce mélange est basé sur l'hypothèse d'additivité des propriétés.

CHAPITRE I : PETROLE BRUT ET HYDROCARBURES

I. GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

1. DEFINITION DU PETROLE [1]

Le pétrole brut, du latin médiéval « petro oleum », du latin classique « petra » (pierre), et « oleum » (huile), est une huile minérale naturelle, de couleur très foncée, douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée. Il se compose en presque totalité d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques et souvent d'un peu de soufre à l'état de combinaisons organiques et de traces de composés oxygénés et azotés. Sa densité varie de « 0.8 à 0.95 » elle est inférieure à un «1», par conséquent, le pétrole flotte sur l'eau.

Il existe cependant des pétroles lourds (Boscav du Venezuela).

2. ORIGINE [1]

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

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

3. LE RAFFINAGE [11]

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

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

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

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

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

4. COMPOSITION DU PETROLE BRUT [2]

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents, et appelées hydrocarbures. En outre, le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote essentiellement sous forme de composés tels que:hydrogène sulfuré,mercaptans R-SH, disulfures et polysulfures(R-S-S-R-)_n acides naphthéniques, etc. ce sont les composés sulfurés les plus gênants par suite de leur corrosivité, de leur mauvaise odeur et de leur action sur les catalyseurs; il sont particulièrement concentrés dans les fractions lourdes du pétrole brut qui renferment souvent à l'état de traces des composées organo-metalliques à base de fer, nickel, vanadium etc.

Compte tenu de la tétravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogène, les différentes possibilités de combinaison de ces atomes peuvent se classer selon deux règles générales : addition des atomes de carbone en chaînes ou en cycles, avec saturation ou non entre les atomes de carbone.

a. LES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES

Les hydrocarbures paraffiniques ou les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule générale C_nH_{2n+2} .

Les 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 naturel. Les composés renferment entre 5 et 15 atomes de carbones sont

des liquides. A partir de l'hexadecane $C_{16}H_{34}$, 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 de cristallin.

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

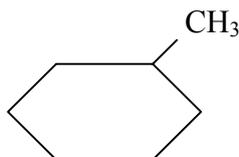
Les hydrocarbures paraffiniques donnent lieu à des réactions de substitution. Le nombre d'isomères varie de façon exponentielle.

b. LES HYDROCARBURES NAPHTENIQUES

Les hydrocarbures naphténiques ou les cyclo-alcanes sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale C_nH_{2n} , simples ou substitués par des chaînes d'alcanes dont plusieurs portent des groupements méthyle.

Le nombre de cycle 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 substitutions 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_7H_{14} méthylcyclohexane



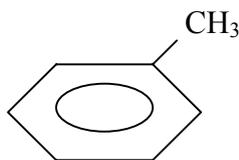
c. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Les hydrocarbures aromatiques sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule. En règle générale, ils sont moins abondants dans le pétrole que les paraffines et les naphténes.

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.

Nous classons généralement les hydrocarbures aromatiques en deux types : les hydrocarbures purs, qui ne comportent que des cycles aromatiques et des chaînes latérales paraffiniques et les hydrocarbures naphténo-aromatiques qui comportent en plus des cycles naphténiques. Leurs teneurs varient suivant les pétroles ; la moyennes étant de 10 à 20% (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins.

❖ Exemple : Toluene C_7H_8



d. LES COMPOSES HETERO-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.

d.1 LES COMPOSES OXYGENES

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 des anhydres et dérivés furaniques.

d.2 LES COMPOSES SULFURES

Le pétrole de la plupart des réserves mondiales actuelles est sulfureux, ou très sulfureux. On peut rencontrer des mercaptans, des sulfures.

d.3 LES COMPOSES AZOTES

Les composés azotes sont contenus dans les pétroles en qualités bien faibles, comparés aux composés oxygénés ou sulfurés.

Nous considérons deux groupes de produits azoté : basiques et non basiques. Les composées basiques isolés sont la pyridine, la quinoléine et l'isoquinolines et certains de leurs homologues supérieurs. Les produits non basiques sont encore assez mal connus ; cependant, on a pu établir la présence de produits de type pyrole, indole ou carbazole.

5. CLASSIFICATION DES PETROLES BRUTS [2], [7], [10]

La composition chimique du pétrole brut est très variable, aussi bien dans la nature que dans la diversité des composants. Chaque pétrole est composé au moins d'un millier de molécules d'hydrocarbures. Cette énorme variation rend très difficile une classification unique et simple.

Selon ces classifications, on différencie les différents types de pétroles selon leurs densité, leur fluidité et leur teneur en différents types d'hydrocarbures. On les distingue, parfois selon leur provenance.

A l'époque ou l'industrie pétrolière n'était qu'à ses débuts, les pétroles était divisé selon leurs densité en :

Tableau 1.1 : L'ancienne classification des pétroles bruts [10]

Type du pétrole	Densité
Pétrole léger	0.77-0.84
Pétrole moyen	0.84-0.89
Pétrole lourd	>0.89

Un autre type de classification consiste à subdiviser le pétrole en trois classes : I, II, III selon la teneur en soufre du brut, de l'essence, du carburateur et de l'huile diesel ; en type : T1, T2, T3 selon le rendement en fraction distillant au dessous de 350°C (tableau 1.2) ; en groupes : M1, M2, M3, M4 selon la teneur potentielle en huiles, en sous groupes : N1, N2 selon l'indice de viscosité des huiles de base, et en espèces : P1, P2, P3 d'après la teneur en paraffines.

Tableau 1.2 : classification technologique des pétroles en types.

classes	Teneur en soufre(%massique)				Distillant à T<350°C (%)		Teneur potentielle en huile (%massique)			Indice de viscosité des huiles de base		Alcanes du pétrole % massique	
	Brut	Essence à T<120°C	Carburateur 120-240°C	Huile 240-350C	type		groupe			Sous groupe		espèce	
I	<0.50	<0.15	<0.1	<0.2	T1	>45	M1	>25	>45	N1	>85	P1	<1.5
II	0.51-2.0	<0.15	<0.25	<1.0	T2	30-44.9	M2	15-25	>45				
III	>2.0	>0.15	>0.25	>1.0	T3	<30	M3	15-25	30-45	N2	40-85	P2	1.51-6.0
							M4	<15	<30			P3	>60

Sacchanen quand à lui présente une classification qui partage les bruts en trois catégories, bruts paraffiniques, bruts naphéniques et bruts asphaltiques suivant la prédominance de l'une ou de l'autre classe chimique. On ne parle pas de pétrole à base aromatique parce que dans les pétroles bruts découverts jusqu'ici, les hydrocarbures aromatiques n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères, par contre on emploie quelques fois la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions les plus lourdes du pétrole brut contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels. Sacchanen donne les compositions suivantes des pétroles bruts typiques des trois séries principales (tableau 1.3).

Tableau 1.3 : classification du pétrole selon Sacchannen.

Nature des hydrocarbures	Brut paraffinique	Brut naphénique	Brut asphaltique
Paraffines	40	12	5
Naphènes	48	75	15
Aromatiques	10	10	20
Asphaltènes(polycyclique)	2	3	60

Cette répartition n'est en fait pas très efficace et l'imprécision augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Il est par exemple très difficile de décider si un naphénique très substitué avec une chaîne paraffinique se comporte comme une paraffine ou un naphène, c'est le cas très souvent d'hydrocarbures à point d'ébullition élevés. Plus tard, Wauquier et ses collaborateurs (1994), ont défini onze groupes différents de pétroles bruts d'après la masse volumique de la coupe essence lourde et celle du résidu de distillation à température d'ébullition supérieure à 350°C.[3]

Tableau 1.4 : classification du pétrole brut selon Wauquier.

Base du pétrole brut	Densité de la coupe essence lourde(d_4^{15})	Densité du résidu>350°C(d_4^{15})
Paraffinique	Inférieure à 0.760	Inférieure à 0.930
Paraffinique intermédiaire	Inférieure à 0.760	Entre 0.930 et 0.975
Paraffinique asphaltique	Inférieure à 0.760	Supérieure à 0.975
Intermédiaire paraffinique	Entre 0.760 et 0.780	Inférieure à 0.930
Intermédiaire	Entre 0.760 et 0.780	Entre 0.930 et 0.975
Intermédiaire asphaltique	Entre 0.760 et 0.780	Supérieure à 0.975
Naphénique paraffinique	Entre 0.780 et 0.800	Inférieure à 0.930
Naphénique intermédiaire	Entre 0.780 et 0.800	Entre 0.930 et 0.975
Aromatique paraffinique	Supérieur à 0.800	Inférieure à 0.930
Aromatique intermédiaire	Supérieur à 0.800	Entre 0.980 et 0.975
asphaltique	Supérieur à 0.780	Supérieur à 0.975

En fait toutes ces différentes classifications ne sont pas très efficaces et, l'imprécision augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Il est par exemple très difficile de décider si un naphthénique très substitué avec une chaîne paraffinique se comporte comme une paraffine ou un naphthène, c'est le cas très souvent d'hydrocarbures à point d'ébullition élevés.

De ce fait, d'autres chercheurs ont tenté d'introduire d'autres critères pour discriminer entre les différents types de pétroles bruts, tels que le facteur caractérisation K_{uop} , l'indice de réfraction et l'indice de corrélation de Huang ou encore le facteur I/d.

6. PRIX DU PETROLE

La détermination d'un cours de référence international pour le prix du pétrole brut est complexe car il n'existe pas un seul type de brut mais autant de bruts que de gisements, chacun possédant des caractéristiques différentes. De plus, il n'existe pas un marché au comptant pour chaque type de brut mais plutôt sept principaux marchés physiques qui reflètent chacun les prix de plusieurs bruts. Le baril de pétrole est vendu en moyenne de 54\$, au cours de l'année (2006).

II. ANALYSES ET CARACTERISATIONS DES PETROLE BRUTS

1. FRACTIONNEMENT DES PETROLES BRUTS [3]

Les pétroles bruts et produits pétroliers formant un continuum d'espèce chimique depuis les gaz jusqu'aux produits les plus lourds, il est évidemment impossible, vu leur complexité, d'identifier leurs composants. Différentes techniques de fractionnement sont alors mises en œuvre pour la caractérisation de ces produits, elles font l'objet de protocoles normalisés. Certaines sont préparatives et destinées à séparer des fractions pour des analyses ultérieures, d'autres sont analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle-même en évaluant le rendement en différentes coupes.

1.1 DISTILLATION PREPARATIVE DE LABORATOIRE

Elle fait l'objet de la norme ASTM D2892 et correspond à une technique de laboratoire, définie pour une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5 :1, et est connue sous le nom de TBP (True Boiling Point).

Elle s'applique aux pétroles bruts stabilisés (débutanisés) mais peut s'étendre à un mélange pétrolier quelconque sauf les gaz de pétrole liquéfiés, les naphthas très légers et les fractions ayant un point initial d'ébullition au-dessus de 400°C. La charge peut varier de 0.5 à 30l. elle permet ; de recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et de résidu ainsi que la détermination des rendements des coupes à la fois en poids et en volume, et le tracé d'une courbe de distillation représentant la température en fonction soit du % poids soit du % volume recueilli. L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite (jusqu'à 2 mm de mercure).

En effet, au delà d'une température de 340°C dans le bouilleur, on assiste au début de craquage thermique du résidu. Si l'on arrête alors la distillation, le résidu contenu dans le bouilleur constitue le résidu atmosphérique. Pour pouvoir continuer la distillation, celle-ci est alors conduite sous vide, ce qui permet de réduire la température dans le bouilleur. La distillation est ainsi conduite jusqu'à un point d'ébullition correspondant, si l'opération était conduite à la pression atmosphérique, à 535°C environ. Le résidu dans le ballon constitue le résidu sous vide.

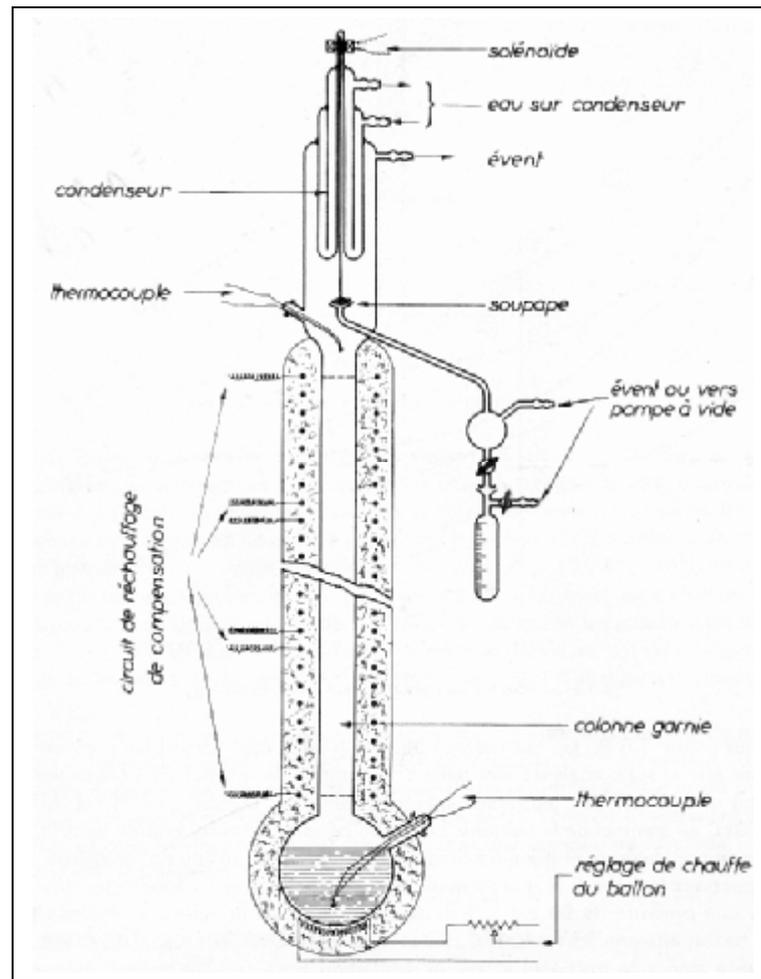
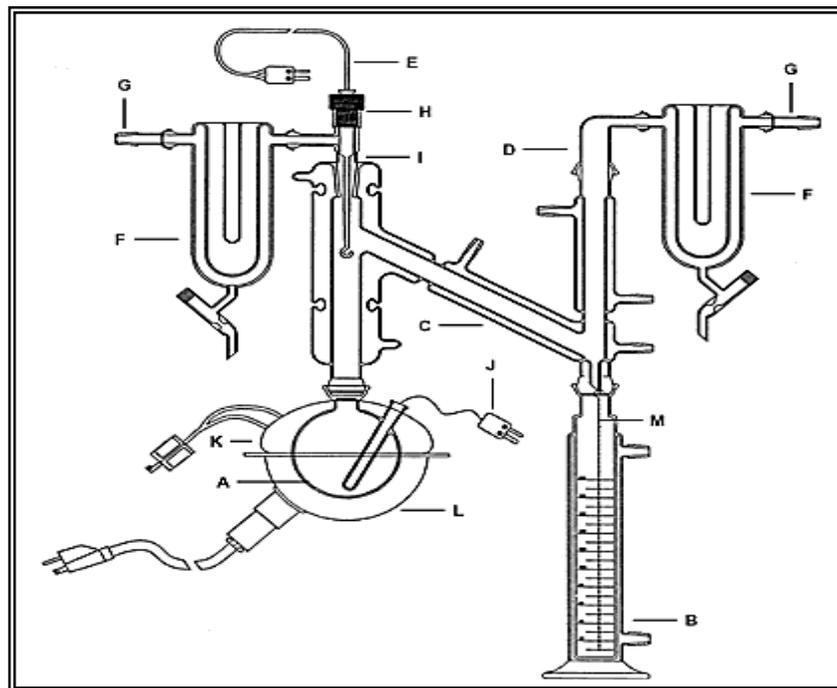


Figure 1.1 :Schéma de l'appareil de distillation type TBP. [2]

1.2 DISTILLATION NON PREPARATIVE

Cette distillation correspond à la méthode ASTM D86. cette méthode s'applique à la distillation des essences, des kérosènes, des fuels et des produits pétroliers similaires. La prise de l'échantillon est de 100ml ; les conditions de distillation sont précisées en fonction de la nature de l'échantillon. On observe simultanément la lecture de la température et du volume condensé ; les résultats du test sont calculés et reportés sous la forme température d'ébullition en fonction du volume distillé.

La distillation ASTM est moins sélective que les autres types de distillation. Néanmoins, elle présente l'avantage d'être rapide et nous renseigne sur la volatilité des constituants présents dans les mélanges distillés.



A : Ballon	B : colonne de rectification	C : condensateur à eau
D : colonne de raccordement	E : indication de température	
F : pompe à vide	G : événements	H : couvercle de serrage
I : eau sur condenseur	J : thermocouple ASTM	
K : réglage de chauffage	L : système de chauffage	M : soupape

Figure 1.2: Appareil de distillation ASTM [3]

1.3 LA DISTILLATION SIMULEE PAR LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.

La distillation simulée est une technique analytique qui permet, à partir du chromatogramme de l'échantillon, de tracer la courbe de distillation d'un produit pétrolier à l'aide de corrélations donnant le pourcentage distillé en fonction du point d'ébullition. Les différents composés contenus dans le produit à distiller sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse.

L'utilisation de cette technique dans les laboratoires de l'industrie pétrolière est de plus en plus répandue. Ses applications ont connu un développement très rapide dû essentiellement à l'évolution sans cesse croissante enregistrée dans le traitement de données issues des procédés analytiques. Tout ceci a conduit à un gain de temps considérable ainsi qu'à l'amélioration de la précision des résultats, comparativement aux distillations conventionnelles. La distillation simulée s'applique à tout les types de produits pétroliers, des essences aux résidus. De nombreuses procédures sont disponibles et ne cessent d'être améliorées. Elle fait l'objet de la norme ASTM D3710 pour les produits dont le point final est inférieur à 260°C et la norme ASTM D2887 pour les produits dont les points d'ébullition sont supérieures à 38°C et des points finaux de 538°C au maximum.[3]

2. CARACTERISATION DES PETROLES BRUTS ET DES PRODUITS PETROLIERS [3]

Si la distillation et les analyses élémentaires sur coupes pétrolière fournissent déjà une bonne évaluation des qualités d'un pétrole brut, elles sont néanmoins insuffisantes. En effet, de très nombreux usages du pétrole réclament une analyse moléculaire détaillée et ce, pour toutes les fractions issues de la distillation.

2.1 CARACTERISATION A PARTIR DES PROPRIETES PHYSIQUES GLOBALES

2.1.1 FACTEUR DE CARACTERISATION K_{uop} [2]

Le facteur de caractérisation K_{uop} a été introduit par les chercheurs de la société « Universal Oil Products Co ». Il repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport H/C (donc à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre d'atomes de carbones. Il a été ainsi défini un facteur de caractérisation K_{uop} pour les corps purs, faisant intervenir uniquement leur point d'ébullition et leur masse volumique.

$$K_{uop} = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{SpGr}$$

T_{eb} : la température d'ébullition (Rankin)

$SpGr$: densité standard à 15.6°C.

K_{uop} des hydrocarbures purs examinés est alors de :

- 13 pour les paraffines
- 12 pour les hydrocarbures où le poids relatif des chaînes et cycles sont équivalents,
- 11 pour les naphthènes purs,
- 10 pour les aromatiques purs.

Pour élargir l'application de ce facteur de caractérisation aux mélanges complexes d'hydrocarbures qui sont les coupes pétrolières, il a fallu entrer le concept d'une température moyenne pondérée d'ébullition d'une coupe de pétrole. Celle-ci est calculée à partir des courbes de distillation soit ASTM soit TBP. La température moyenne pondérée T_{mav} est alors définie à partir de laquelle distillent 10, 20, 50, 80 ou 90% du produit étudié. On définit ainsi :

-à partir de la courbe de distillation (en vol) TBP : $T_{mav} = \frac{T_{20} + T_{50} + T_{80}}{3}$

-à partir de la courbe de distillation (en vol) ASTM : $T_{mav} = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4}$

Dans le cas des fractions étroites on prend le milieu de l'intervalle d'ébullition comme un point correspondant à T_{mav} . [4]

2.1.2 CARACTERISATION PAR METHODE N.D.M ET N.D.PA [2], [24]

Comme la masse volumique, l'indice de réfraction n des hydrocarbures varie à la fois avec la structure chimique (ils vont dans le sens n paraffine < n naphthène < n aromatique) et avec la masse moléculaire avec laquelle il croît.

Par l'accumulation de résultats obtenus à partir des analyses complexes et diverses coupes pétrolières, on a pu établir des corrélations entre indice de réfraction, densité et masse moléculaire d'une part, et les pourcentages en carbone paraffiniques, naphthéniques et aromatiques d'autre part. Il faut comme dans toutes les corrélations se garder de les utiliser si les mesures effectuées sont en dehors du domaine de corrélation ayant servi à les établir. [4]

Pour $M < 200$ (fraction légère) :

$$\begin{aligned}\%P &= 373.87 - 408.29SpGr + 1.47m \\ \%N &= -150.27 + 210.152SpGr - 2.3888m \\ \%A &= 100 - (\%P + \%N)\end{aligned}$$

Pour $M > 200$ (fraction lourde):

$$\begin{aligned}\%P &= 198.42 - 27.722R_i - 15.643\frac{C}{H} \\ \%N &= 59.77 - 76.174R_i + 6.80048\frac{C}{H} \\ \%A &= 100 - (\%P + \%N)\end{aligned}$$

avec :

$$\frac{C}{H} = \frac{100}{2.5531K_{uop} - 0.0022248T_{eb}(^{\circ}R) - 14.77732618} - 1$$

$$m = M \times (n - 1.475)$$

$$R_i = n_D^{20} - \frac{d_{4}^{20}}{2}$$

Quant à la méthode n-d-PA de Robert est basée sur la mesure de l'indice de réfraction à 20°C n_D^{20} , de la densité à la même température d_4^{20} et du point d'aniline en °C. le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\%C_A &= 1039.4 * n^{20} - 470.4 * d_4^{20} - 0.315 * PA - 1094.3 \\ \%C_N &= -1573.3n^{20} + 840.15 * d^{20} - 0.4619PA + 1662.2 \\ \%C_P &= 100 - (\%C_A + \%C_N)\end{aligned}$$

Cette méthode s'applique aux fractions pétrolières légères et moyennes et donne une bonne précision, néanmoins elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours possible surtout pour les fractions pétrolières lourdes qui sont colorées (difficulté de repérer le point de disparition des deux phases).

2.2 CARACTERISATION DES COUPES PETROLIERES A PARTIR DES ANALYSES STRUCTURALES

A mesure que les températures d'ébullition augmentent, les coupes deviennent de plus en plus complexes et les moyens analytiques doivent s'adapter à cette complexité. La figure 1.1 décrit le schéma le plus courant de séparation de produits pétroliers et les analyses qui leurs sont appliquées le plus généralement.

Si pour un gaz de pétrole ou une essence, l'analyse par chromatographie gazeuse peut donner la concentration de chaque individu chimique présent, ce résultat ne peut pas être atteint dans les coupes plus lourdes pour lesquelles on doit se contenter, soit d'une analyse par famille chimique, soit d'une répartition par type d'atome de carbone, soit de la représentation de tout l'échantillon par une molécule moyenne.[3]

2.2.1 CARACTERISATION PAR FAMILLES D'HYDROCARBURES.

2.2.1.1 UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Dans un spectromètre de masse les molécules, sous forme gazeuse, sont ionisées, fragmentées et ces fragments ionisés détectés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/e). La représentation graphique de l'intensité des ions en fonction de (m/e) constitue le spectre de masse. Cette méthode permet d'analyser par familles d'hydrocarbures de nombreuses coupes pétrolières jusqu'aux distillats sous vide, puisque les molécules doivent être vaporisées. L'étude des résidus sous vide peut se pratiquer par un mode d'introduction directe.

2.2.1.2 UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE DANS L'ULTRAVIOLET

Dans le spectre du rayonnement électromagnétique, l'ultraviolet se situe en énergie entre les rayons X mous et le visible, ce qui correspond à des énergies d'une centaine à quelques dizaines d'électrons volt.

Les molécules rencontrées dans les produits pétroliers et donnant lieu à une absorption dans l'UV sont avant tout les hydrocarbures aromatiques et à un degré moindre les dioléfines conjuguées et les oléfines. Les hydrocarbures saturés, alcanes ou naphthènes, ne donnent aucun signal aux longueurs d'ondes supérieures à 180nm. Cette particularité, qui peut sembler restrictive, est en fait un avantage car la connaissance de la teneur en hydrocarbures aromatiques est très souvent recherchée au cours du raffinage. L'intérêt de l'absorption U.V tient également au fait que pour les hydrocarbures aromatiques, la condensation des noyaux provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que des variations importantes des coefficients de sensibilité. Cette caractéristique est utilisée pour doser les hydrocarbures aromatiques dans une coupe gazeuse.

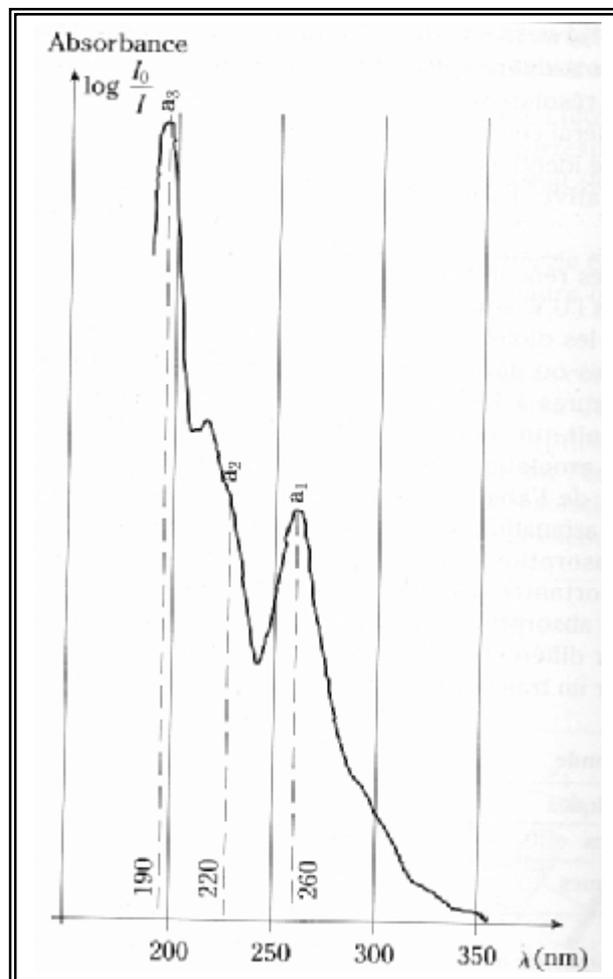


Figure 1.3: Spectre UV d'une coupe gazeuse

2.2.2 CARACTERISATION PAR LA REPARTITION D'ATOMES DE CARBONE [3]

Le nombre de constituants individuels dans une coupe pétrolière d'hydrocarbures croît très vite avec son point d'ébullition. Il n'est plus question alors de résoudre une telle coupe en ses constituants individuels : à l'analyse par familles donnée par la spectrométrie de masse, on peut préférer une répartition par type de carbones, ce qui peut être obtenu par la spectrométrie d'absorption infrarouge, qui a également d'autres applications dans le domaine de l'industrie du pétrole. Une autre répartition est également possible, qui consiste à décrire une coupe grâce à des motifs structuraux, par la mise en œuvre de la résonance magnétique nucléaire, on pourra alors représenter la molécule moyenne de la coupe considérée.

2.2.2.1 UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE

L'infrarouge est la région du spectre qui s'étend de l'extrémité rouge du spectre visible aux plus courtes ondes hertziennes. Il comprend les longueurs d'onde qui vont de 0.8μ à 0.3 mm. Lorsqu'une radiation infrarouge rencontre une molécule, on observe pour certaines longueurs d'onde, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. La représentation graphique du pourcentage d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence constitue le spectre infrarouge. L'interprétation de ces spectres permet d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures moléculaires et de faire des mesures quantitatives de concentration.

Dans l'industrie pétrolière, cette technique spectrale est utilisée dans la caractérisation des coupes pétrolières en déterminant la répartition par type de carbone. La méthode consiste à mesurer l'absorbance à 1600cm^{-1} due aux vibrations de valence carbone-carbone dans les cycles aromatiques et à 720cm^{-1} dues aux déformations des enchaînements paraffiniques, lesquelles sont directement corrélées respectivement à la concentration en carbone aromatique et en carbone paraffinique. Le pourcentage en carbone naphthénique est déduit des pourcentages des deux autres familles.

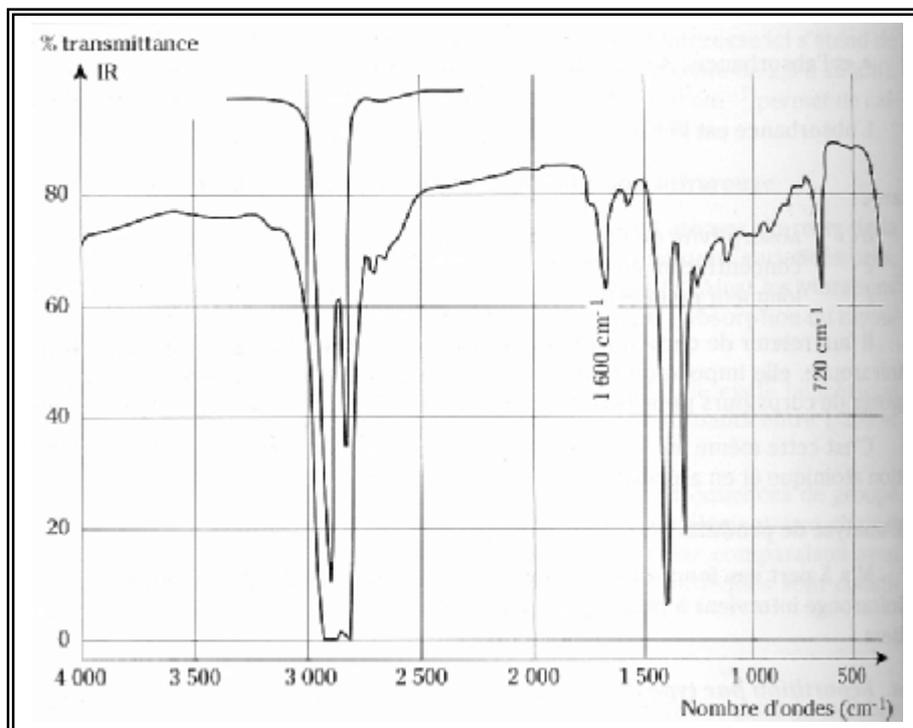


Figure 1.4 : Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière

2.2.2.2 UTILISATION DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

C'est un outil d'analyse structurale permettant l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique nucléaire non nul. Des noyaux tel que ^1H et ^{13}C , placés dans un champ magnétique donné, ne peuvent s'orienter que selon deux directions auxquelles correspondent deux états énergétiques dans le champs magnétique, la différence de l'énergie entre ces deux états est caractéristique du noyau. Dans les produits pétroliers issus des distillations directes des pétroles bruts, la RMN de l'hydrogène permet la détermination du pourcentage des différents types d'atomes d'hydrogène et la RMN du ^{13}C permet la détermination du pourcentage de carbone aromatique, saturé(C, CH, CH₂, CH₃).

2.2.3 CARACTERISATION A PARTIR DES TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES

Les techniques chromatographiques, en particulier la chromatographie en phase gazeuse, sont très répandues à tous les stades de l'industrie du pétrole et les problèmes traités sont très divers : composition des gaz, recherche et dosage d'impuretés, suivi d'unité, analyse de charges et d'effluents...etc.

2.2.3.1 UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

C'est une méthode d'analyse dans laquelle les molécules se partagent entre une phase stationnaire, constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse, désignée sous le nom de gaz vecteur. La séparation se fait le long d'une colonne contenant le solvant lourd, elle est balayée en permanence par le gaz vecteur, (hélium, hydrogène, argon, azote...). Le produit à séparer est injecté en tête de colonne ou il est vaporisé et entraîné par le gaz vecteur. On définit, par analogie avec la distillation, le nombre de plateaux théoriques d'une colonne.

Très répandue dans tous les laboratoires d'analyse organique. La chromatographie gazeuse a un pouvoir de séparation très élevé et a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures.

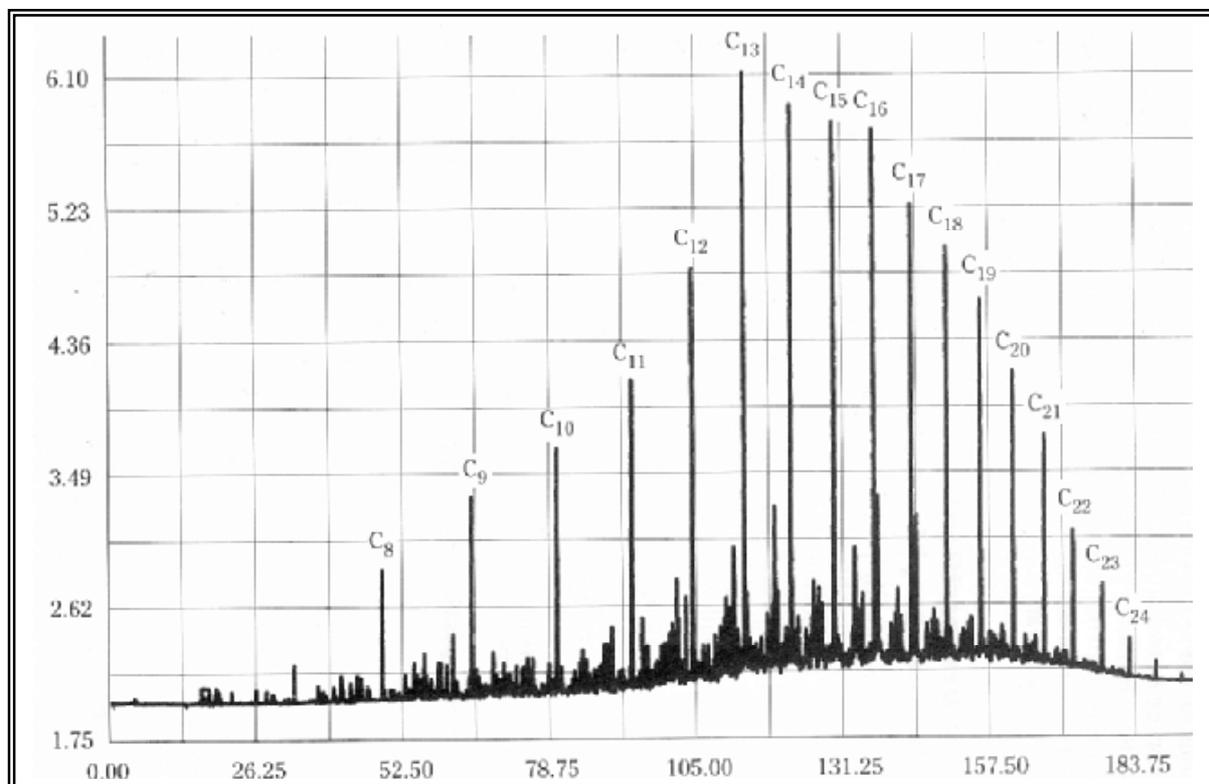


Figure 1.5 : Chromatogramme d'un gazole avec les paraffines normales repérées par le Nombre d'atomes de carbones

2.2.3.2 UTILISATION DU COUPLAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC LA SPECTROMETRIE 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, 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.

III. EVALUATION DES PETROLES BRUTS

La connaissance des caractéristiques physico-chimique globale des pétrole bruts va conditionner le traitement initial (séparation des gaz associés et stabilisation sur le champ de production), le transport, le stockage, et bien entendu, le prix.

Une analyse détaillée des propriétés des produits qui en sont issus est d'une importance technique et économique primordiale, car elle va permettre au raffineur de faire un choix pour sélectionner les charges des différentes unités de séparation, de transformation et de conversion, fixer leurs conditions opératoires, afin de satisfaire les exigences du marché dans les meilleurs conditions. Nous citons dans ce qui suit les propriétés physico-chimiques globales des pétroles bruts liées au transport au stockage et au prix.[3]

1. DENSITE

La connaissance de la densité a une importante valeur commerciale car la cotation des pétroles bruts dépend en partie de cette propriété. La densité est exprimée le plus souvent en degrés API.

Les densités des bruts se situent généralement entre 0.800 et 1.000, bien qu'on ait observé des bruts de densités se situant en dehors de cet intervalle, 0.787 (48.2°API) pour des bruts de l'Alaska, des Etats Unis et Venezuela et de 1.028 (6°API) pour le brut de Californie.

La mesure expérimentale de la densité est régie par différentes norme, il est possible de la mesurer en utilisant des aéromètres (NF T60-101, ASTM D1298)ou encore des pycnomètres (NF T66-007, ASTM D1217).[5]

2. POINT D'ÉCOULEMENT ET LE POINT DE TROUBLE

La diminution de la température d'un pétrole brut ou d'un produit pétrolier a pour effet d'augmenter sa viscosité. Une diminution importante conduit à la formation de petit cristaux. Ce phénomène est clairement apparent s'agissant des produits clairs et est caractérisé par l'apparition d'un louchissement ou voile laiteux . la température correspondant est appelée point de trouble. Sa mesure s'effectue selon les normes ASTM D2500 ou ISO 3015.

Si l'abaissement de la température est suffisant, le produit cesse d'être fluide et s'approche de l'état solide en s'épaississant. Le passage à l'état solide ne se fait pas comme dans le cas des corps purs, à une température constante, mais dans un intervalle de température.

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées. La mesure de cette température est régie par la norme NFT60-105, ASTM 97 ou ISO 3016.[5]

3. VISCOSITE DES PETROLES BRUTS

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinerie, ainsi que la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tout les bruts. La viscosité est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée, c'est la viscosité cinématique, exprimée en mm^2/s . celle-ci est définie par les normes NF T60-100 ou ASTM D445. elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré : norme ASTM D88. elle est exprimée alors en secondes Saybolt(S.S.U). [5]

4. TENSION DE VAPEUR REID

Elle mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. La valeur de la tension de vapeur (T.V.R) mesurée à 37.8°C , exprimée en pression relative, est due pour une part à l'air emprisonné initialement dans l'appareil et pour le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolière qui sont vaporisées dans la bombe REID. (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323).[5]

5. LE POINT ECLAIR

Le point éclair est la température minimale à laquelle un produit pétrolier, lorsqu'il est chauffé, s'enflamme au contact d'une source (flamme). La méthode expérimentale consiste à chauffer dans un creuset ouvert ou fermé, à vitesse déterminée, un échantillon de produit jusqu'à ce qu'une petite quantité des vapeurs formées explosent au contact d'une flamme de veilleuse. Cette mesure est régie par la norme NF M07-011 et ASTM D56.[5]

6. LE POINT D'ANILINE

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits à analyser sont complètement miscibles. L'essai relatif à sa mesure est régi par la norme ASTM D611-64

Le point d'analyse est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques. L'aniline possédant un caractère aromatique très prononcé. Elle est miscible dans les aromatiques. Ces produits ont de faibles points d'aniline. Au contraire, un produit pétrolier riche en paraffines, donne lieu à deux phases distinctes. La température de miscibilité de ces produits avec l'aniline est très élevée.[5]

7. TENEUR EN SOUFRE DES PETROLES BRUTS

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspension. D'une manière générale, la teneur en soufre totale d'un brut est comprise entre 0.05 et 5% en poids, rapport qui s'accordent avec la teneur en soufre des débris organiques qui sont à l'origine des pétroles bruts.

La connaissance de la teneur et de la quantité de produits sulfurés contenus dans les bruts et les coupes pétrolières est d'une importance primordiale pour le raffineur, car elles constitue une contrainte dans l'établissement du schéma de raffinage et l'élaboration des produits finis. En effet certains de ces produits contiennent ou engendrent des composés corrosifs au cours des diverses opérations de raffinage. Ils diminuent la durée de vie de certains catalyseurs (reformage catalytique), détériorent la qualité des produits finis en altérant leur couleur et leur conférant une odeur désagréable, réduisent la durée de vie des huiles lubrifiantes.

Elle est régie par la norme (ASTM D129, ASTM D1266, NF T60-109, NF M07-005).[3]

8. LA TENEUR EN EAU SEDIMENTS ET SELS DES PETROLES BRUTS

Les pétroles bruts contiennent, en très faibles quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produits peuvent détériorer les équipements (corrosion, érosion, dépôts, bouchages, empoisonnement de catalyseurs, etc.).

La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon une méthode normalisée (NF M07-020 ; ASTM D96 et D1796) qui consiste à déterminer le volume d'eau et séparés de brut par centrifugation en présence d'un solvant (du toluène) et d'un agent désémulsionnant.

La teneur en sel tel que le chlorure est évaluée par une méthode normalisée (NF M07-023, ASTM D3230).[3]

9. INDICE D'ACIDE DES PETROLES BRUTS

Les pétroles bruts contiennent des acides carboxyliques. Ceux-ci sont dosés par neutralisation avec de la potasse caustique ; le résultat de l'analyse est exprimé en mg/g de brut. La présence de ces acides dans les pétroles bruts et les coupes pétrolières présente quelques inconvénients pour le raffineur, parce qu'ils forment des émulsions sables avec de la soude caustique au cours du dessalage ou de la fabrication d'huiles de lubrification ; très corrosifs à haute température (350-400°C), ils attaquent les tuyauteries en aciers carbone ordinaire, ce qui oblige à utiliser des tuyauteries en aciers alliés.[3]

IV. LA PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEUR MELANGES

La détermination des propriétés physiques des hydrocarbures et leurs mélanges, fait appel à des techniques expérimentales. Cependant, la plupart de ces mesures exigent un temps de manipulation plus ou moins long et surtout un coût onéreux, des équipements requis.

A cet effet ces techniques sont souvent remplacées par des méthodes prédictives (corrélations et approches graphiques) pour estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût. Par conséquent, cette partie de notre étude est engagée dans cette voie et ce afin de mieux caractériser les pétroles bruts et leurs produits.

1. LA VISCOSITE [6]

1.1 DEFINITION

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres. Nous distinguons la viscosité dynamique et la viscosité cinématique.

1.2 VISCOSITE ABSOLUE OU DYNAMIQUE

Deux couches contiguës de fluide en mouvement parallèle exercent l'une contre l'autre, par frottement intérieur, une force tangentielle. La viscosité dynamique est la force nécessaire par unité de surface, pour maintenir entre deux plans parallèles séparés par une unité de distance, un gradient de vitesse égal à 1.

$$\eta = \left(\frac{df}{dS} \right) * \left(\frac{dz}{dv} \right)$$

η : viscosité dynamique en Poise ou centipoise.

df : force tangentielle extérieure.

dS : l'aire des couches de fluide

dz : élément de longueur

dv : variation de vitesse

1.3 VISCOSITE CINEMATIQUE

C'est le rapport de la viscosité absolue η en centipoises et de la masse volumique ρ mesurée à la même température. L'unité utilisée est le Stokes ou centistokes

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

1.4 METHODES DE MESURE DE LA VISCOSITE

La méthode consiste à mesurer le temps de l'écoulement d'une quantité de produit, soit à travers un tube capillaire, soit à travers un orifice calibré. Compte tenu des caractéristiques du viscosimètre, nous disposons d'une relation entre le temps de l'écoulement et la valeur de la viscosité :

$$\nu = C * t - \frac{B}{t}$$

ν : viscosité cinématique en $\text{mm}^2/\text{seconde}$ (centistokes)

C, B : constantes de viscosité

t : temps d'écoulement observé en secondes.

Il existent plusieurs types de viscosimètre les plus utilisés sont :

- Viscosimètres capillaires d'Oswald, d'Ubbelohde et de Cannon .
- Viscosimètres rotatifs tels que : les viscosimètres rotatifs pour contrôle industriel et contrôle de processus et les viscosimètres Cône-plan pour la mesure des propriétés viscoélastiques.
- Viscosimètres à chute de bille dont nous distinguons les viscosimètres à chute de bille conventionnels et les viscosimètres à bille liée.

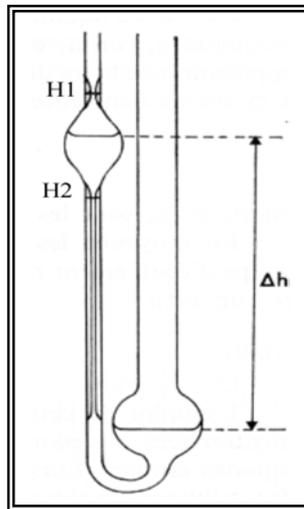


Figure 1.6: viscosimètre d'Oswald

1.5 CAS DES CORPS PURS

Les viscosité des corps purs sont déduites généralement par expérience et sont données dans les tables pour les différentes familles d'hydrocarbures (API, DIPPR). Elles peuvent être estimées à partir des corrélations empiriques.

❖ **Equation de Souders [6]**

$$\text{Log}(\text{Log}(10 \cdot \eta)) = \frac{I \cdot \rho_l}{M} - 2.900$$

η : viscosité absolue (cP)

I : facteur de contribution (des valeurs tabulées pour différents groupements)

ρ_l : densité du liquide (g/cm³)

M : masse moléculaire.

❖ **Equation d'Orrick-Erbar [10]**

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

$$\text{Ln}\left(\frac{\eta}{\rho \cdot M}\right) = A + \frac{B}{T}$$

avec :

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

$$B = (275 + 99n) + CG$$

η : viscosité liquide, (cP)

ρ : masse volumique (g/cm³)

M : masse moléculaire

T : température (K)

CG : contribution de groupe, donnée dans le tableau ci-après

n : nombre d'atome de carbone, autre que ceux données dans le tableau

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

Tableau 1.5 : valeurs des paramètres A et B de l'Equation d'Orrick et Erbar

Groupement	A	B
Atomes de carbone	-6.95-0.21*n	275+99*n
R3-C	-0.15	35
R4-C	-1.2	400
C6-H12	-0.45	250
C6-H6	0	20
-OH	-3	1600
-COOH	-0.9	770

❖ **Equation de Velzen et al [14]**

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

$$\text{Log}(\eta) = B \left(\frac{1.8}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

avec

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

T, T₀ : température en Kelvin

η_l : viscosité absolue (cp)

selon que les hydrocarbures à chaîne linéaire contenant N atomes de carbone, les valeurs de B et T₀ sont différentes :

pour $N < 20$

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

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

Pour $N > 20$

$$B_3 = 530.59 + 13.740 * N$$

$$T_0 = 238.59 + 8.164 * N$$

Avec

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

Ou :

N : longueur de la chaîne équivalente

N* : nombre de carbone.

N_i : nombre de fois le groupement fonctionnel apparaît dans la molécule.

ΔN_i, ΔB_i : contribution de groupe données dans les tables.

❖ Equation de Thomas [26]

Thomas propose l'expression suivante pour le calcul de la viscosité au dessus de la température normale d'ébullition.

$$\text{Log} \left(\frac{8.569 * \eta}{(\rho^{1/2})} \right) = \theta * \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

η_l : viscosité du liquide (cP)

ρ : densité en (g/cm³)

T_r : température réduite

θ : constante de viscosité

La constante de viscosité est un paramètre qui est constant et dépend de la structure du liquide. Elle est obtenue en additionnant les contributions individuelles des atomes de molécules du liquide. Cette méthode n'est applicable pour les alcools, les acides, les hétérocycles, les amines et les aldéhydes mais peut être utilisés pour les hydrocarbures.

❖ Equation d'Andrade [27]

Cette corrélation donne des résultats satisfaisants, l'erreur expérimentale est d'environ 5%

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

A et B des constantes données pour chaque hydrocarbures.

η : viscosité absolue, mPa.s à la température T(K).

l'introduction d'un terme correctif s'est révélé nécessaire pour des substances plus complexes. Nous pouvons obtenir la viscosité des hydrocarbures paraffiniques liquides en fonction du nombre d'atomes de carbone.

❖ Equation de Mehotra [28]

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

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

η : viscosité absolue (mPa.s)

T : température absolue (K)

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

$$b = -5.745 + 0.616 * \text{Ln}(\text{ECN}) - 40.468 * (\text{ECN})^{-1.5}$$

L'ECN est l'Equivalent Carbon Number, c'est à dire le nombre d'atomes de carbone moyen qui représente un mélange ou une fraction pétrolière, il est donné par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{ECN}_p &= (M - 2.016) / 14.027 \\ \text{ECN}_N &= M / 14.027 \\ \text{ECN}_A &= (M + 6.048) / 14.027 \end{aligned}$$

1.6 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [7]

La viscosité est une propriété non additive, cependant certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité du Log.Log de la viscosité des différents composés d'un mélange

$$\text{Log}(\text{Log}(\eta_{mel})) = \sum X_i (\text{Log}(\text{Log}(\eta_i)))$$

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

❖ Corrélation de Kendall-Monroe [48]

$$\eta_m = \left(\sum_i X_i \mu \eta_i^{1/3} \right)^3$$

X_i : fraction molaire

η : viscosité absolue du mélange, en centipoise.

η_i : viscosité absolue du constituant i en centipoise.

μ : des valeurs tabulées pour les différents groupements.

1.7 CAS DES FRACTIONS PETROLIERES

En admettant la règle d'additivité énoncée, auparavant, et connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphènes et aromatiques, nous pourrions écrire :

$$\text{Log}(\text{Log}(\eta)) = X_p * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_p))) + X_N * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_N))) + X_A * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_A)))$$

$\eta_p, \eta_N, \eta_A, X_p, X_N, X_A$ viscosités dynamiques et fractions molaires respectivement des paraffines, des naphènes et des aromatiques.

❖ Correlation de Beg -Amin-Hussein [29]

Cette corrélation fait appel à la connaissance de deux grandeurs : la densité et la température. Elle est donnée par :

$$\nu = A * \text{Exp}\left(\frac{B}{T}\right)$$

ν : viscosité cinématique en centistokes.

T : température absolue, en K

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

$$A = -0.0339 * (\text{API})^{0.188} + 0.241 * \left(\frac{T_{eb}}{B}\right)$$

$$B = \text{Exp}(5.417 + 0.00342 * T_{eb})$$

T_{eb} : température d'ébullition à 50%vol, en K

API : densité de la substance.

❖ Corrélations d'Abbot-Kaufman-Domash [30]

Abbot, Kaufman et Domash ont développé de nouvelles corrélations aux deux températures d'études 100 et 210°F qui font appel à la densité API et au facteur K_{uop} .

$$\begin{aligned} \text{Log}(v_{100}) = & 4.39371 - 1.94733 * K_{uop} + 0.127690 * K_{uop}^2 + 3.2629 * 10^{-4} * \text{API}^2 - \\ & 1.182496 * 10^{-2} * K_{uop} * \text{API} + 0.171617 * K_{uop}^2 + 10.9943 * \text{API} + \\ & 9.50663 * 10^{-2} * \text{API}^2 - (0.860218 * K_{uop} * \text{API}) / (\text{API} + 50.3642 \\ & - 4.78231 * K_{uop}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Log}(v_{210}) = & -0.463634 - 0.166532 * \text{API} + 5.13447 * 10^{-4} * \text{API}^2 \\ & + (8.0325 * 10^{-2} * K_{uop} + 1.24899 * \text{API} + 0.19768 * \text{API}^2) / \\ & (\text{API} + 26.786 - 2.6296 * K_{uop}) \end{aligned}$$

❖ **Corrélations de l'API [19]**

$$\text{Log}(v_{100}) = -1.2926 + 9.461 * 10^{-3} K_{uop} + \frac{3.0522 K_{uop} + 9.9538 * 10^{-2} K_{uop}^2}{\text{API} + 113.74 - 10.216 K_{uop}}$$

$$\text{Log}(v_{210^{\circ}F}) = -0.878 + \frac{3.0952 K_{uop} - 5.8946}{\text{API} + 121.12 - 10.725 * K_{uop}}$$

2. LA TENSION SUPERFICIELLE [6]

2.1 DEFINITION

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 δGS . 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 notons TS et est exprimée en ergs/cm² ou en dyne/cm. Elle s'écrit alors :

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

δGS : énergie libre de surface.

δS : surface correspondant à 1cm².

T : température.

P : pression.

Tableau 1.6: tensions superficielles de quelques corps purs

composé	Tension superficielle(dyne/cm)
Liquide organique	20-40
eau	72.8
métaux	300-600
mercure	471.6
platine	1819

2.2 METHODE DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE [6]

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, parmi lesquelles nous citons les méthodes suivantes :

2.2.1 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. A l'aide de tables numériques on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre d_e et du diamètre d_s mesuré à une distance du sommet égale à d_e mesuré à une distance du sommet égale à D_e .

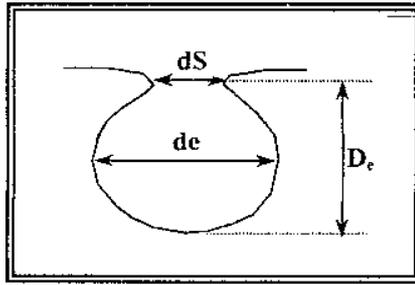


Figure 1.7: méthodes de la goutte pendante

2.2.2 METHODE DE LA BULLE

Le soufflage des bulles fournit un second procédé commode de mesure des tensions superficielles. La pression P_{\max} appliquée pour faire une bulle est équilibrée par la différence de pression entre les deux cotés de la surface courbée ($\Delta P/2*TS/r$) à laquelle s'ajoute la pression hydrostatique correspondant à la profondeur h de l'orifice du tube au dessous de la surface du liquide

$$P_{\max} = (2*TS/r) + g*h*(d - d_0)$$

r : rayon de l'orifice du tube.

d : densité du liquide.

d_0 : densité de l'air soufflé ;

g : accélération de la pesanteur ;

h : différence de hauteur dans le tube en U.

2.2.3 La méthode stalagmométrique

Cette méthode très utilisée consiste à former des gouttes de liquides au bout d'un capillaire, en recueillant le liquide dont on mesure le poids si l'on connaît le nombre de gouttes, on en déduit le poids ou le volume d'une goutte. Ce poids est tel qu'il équilibre exactement la force superficielle qui s'exerce sur le périmètre du tube.

$$2*\pi*r*TS = m*g$$

m : poids d'une goutte en grammes ;

r : rayon extérieur du tube à section mouillante en cm.

Généralement un terme correctifs calculé d'après les tables est introduit, du fait que lorsque la goutte tombe, une partie du liquide reste fixé sous le tube

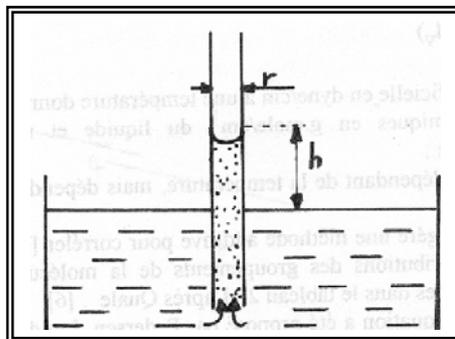


Figure 1.8 : Méthode stalagmométrique

2.2.4 METHODE DE L'ARRACHEMENT DE L'ANNEAU

La méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour « arracher » un anneau rigide immergé dans le fluide. L'anneau est relié par l'intermédiaire d'un fil de torsion à une balance de mesure.

Il suffit de diviser la force mesurée au moment de l'arrachement par deux fois le périmètre de l'anneau pour obtenir la tension superficielle mesurée, car nous formons deux ménisques.

2.3 CAS DES CORPS PURS

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

❖ Equation de Mac Leod Sudgen [31]

Mac Leod et Sudgen en 1923 ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques des liquides et des vapeurs.

$$(TS)^{1/4} = [P] * (d_l - d_v)$$

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

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

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

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

$$[P] = 40 + 2.38 * M$$

❖ Equation de Goldhammer [32]

$$TS = \frac{([P] * d_{lb})^4 * (1 - T_r)}{(1 - T_{ebr})^{4n}}$$

4n : varie entre 1.0 et 1.24

d_{lb} : masse volumique du liquide à T_{eb} (g.mole/cm³)

T_r : température réduite égale à T/T_c

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

T_{ebr} : température d'ébullition réduite égale à T_{eb}/T_c .

T : température en K.

T_c : température critique en K.

❖ Equation d'Othmer [18]

$$TS = TS_1 * \left[\frac{(T_c - T)}{(T_c - T_1)} \right]^n$$

TS_1 : tension superficielle à la température T_1

TS : tension superficielle à la température T ;

T, T_1 : température en K ;

n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

❖ Equation de Brock et Bird [10]

En utilisant les lois des états correspondants, ces auteurs proposent pour les liquides non polaire l'équation suivante :

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

P_c : pression critique (atm)

T_c : température critique (K)

$$T_r = T/T_c$$

$$T_{ebr} = T_{eb}/T_c$$

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{ebr} * \ln P_c}{1 - T_{eb}} \right)$$

$$\phi = 0.1207 \left(1 + \frac{T_{ebr} * \ln P_c}{1 - T_{ebr}} \right) - 0.281$$

$$TS = P_c^{2/3} * T_c^{1/3} * \phi * (1 - T_r)^{11/9}$$

Cette corrélation des états correspondants n'est pas applicable aux alcools et aux acides.

❖ Corrélation de Dermoune-Chitour [33]

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

Paraffines :

$$TS = 1.0114080609910^{-10} * T_{eb}^5 + 5.4902779209810^{-8} * T_{eb}^4 - 1.114274099.10^{-5} * T_{eb}^3 + 0.000882876953829 * T_{eb}^2 + 13.1018242361$$

Naphènes :

$$TS = 1.0612109838.10^{-8} * T_{eb}^5 - 6.46086053807.10^{-6} * T_{eb}^4 + 1.51394928145 * 10^{-3} * T_{eb}^3 + 0.169409955246 * T_{eb}^2 + 8.99452427797 * T_{eb} - 156.164069836$$

Aromatiques :

$$TS = 1.83853424926 * 10^{-7} * T_{eb}^4 - 0.000102261127432 * T_{eb}^3 + 0.0207284022166 * T_{eb}^2 - 1.80231879416 * T_{eb} + 84.5373031125$$

T_{eb} : température d'ébullition en °C

❖ Corrélation de Zidekhier-Chitour [34]

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

Paraffines :

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

Naphène :

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

Aromatique :

$$TS = 8.23228 + 2.52518 * N - 0.0508118 * N^2 - 0.000228769 * N^3 + 1.34985 * 10^{-5} * N^4$$

N : nombre d'atomes de carbone ;

TS : tension superficielle en dyne/cm.

❖ Corrélation de Skander-Chitour [15]

Ces auteurs proposent des corrélations pour la prédiction des tensions superficielles des hydrocarbures de type n-alcane, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzenes connaissant seulement le nombre d'atomes de carbone : elles sont basées sur le même principe que les équation de Zidelkhier-Chitour, sauf que les données de référence sont celles du DIPPR

Les équations proposées sont de la forme

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

Les constantes a, B, c et d sont données pour chaque famille dans le tableau ci-après.

Tableau 1.7 : Constantes de l'équation de Skander-Chitour

Familles chimiques	a	b	c	d
n-alcanes	-15.489197	49.980704	3.1254045	-1.0720868
n-alkylcyclohexanes	22.298482	9.014923	10.633427	-2.1806274
n-alkylbenzenes	27.694314	2.7062063	9.2238513	-3.7531335

2.4 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET FRACTIONS PETROLIERES

La tension superficielle d'un mélange liquide n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des divers constituants, car dans un mélange, la composition à la surface n'est pas identique à celle existant au sein du liquide. Nous pouvons en première approximation admettre l'additivité des propriétés. Pour estimer la tension superficielle d'un mélanges, nous faisons appel à des corrélations empiriques.

❖ Corrélation de MacLeod-Sudgen modifiée [31]

Ces auteurs proposent une relation de la forme suivante :

$$TS^{1/4} = \frac{d_{ml} * \sum (x_i * TS_i^{1/4})}{d_{li}}$$

TS : tension superficielle du mélange en dyne/cm ;

TS_i : tension superficielle du constituant i ;

d_{ml} : densité du mélange liquide ;

d_{li} : densité du constituant i liquide.

❖ Corrélation de Sanborn et Evans [36]

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

$$TS = \left(\frac{673.7}{K_{uop}} \right) * \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1.232}$$

$$K_{uop} = \frac{T_{ebr}^{1/3}}{SpGr_{60/60}}$$

K_{uop} : facteur de caractérisation de Watson

T_c : température critique absolue ;

T_{eb} : température d'ébullition absolue ;

TS : tension superficielle en dyne/cm

SpGr : specific gravity 60/60°F

❖ Utilisation des méthodes d'additivité

Connaissant la composition du mélange complexe ou de la fraction pétrolière, il est possible de déduire la propriété moyenne en considérant en première approximation l'additivité de la propriété.

$$TS_{mel} = \sum TS_i * x_i$$

x_i et TS_i : composition molaire et tension superficielle du constituant i.

❖ Corrélation de Weinaug-Katz [37]

Weinaug-Katz proposent l'équation suivante :

$$TS = \left(\frac{P_l}{V_l} \right) - \left(\frac{P_g}{V_g} \right)$$

P_l, P_G : parachors des liquides et des gaz

V_l, V_G : volumes molaires des phases liquides et gazeux en cm³/g.mole ;

Le parachor du mélange se déduit en écrivant :

$$P_l = \sum x_i P_{li}$$

$$P_G = \sum y_i P_{Gi}$$

P_{li} et P_{Gi} étant les parachors du composé i ;

x_i et y_i étant les fractions molaire du composé i dans les phases liquides et gazeuses.

3. DENSITE

3.1 DEFINITION [6]

La densité est le rapport d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard, dans le cas des liquides.

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific gravity ; définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F : ($Sg_{60/60°F}$), c'est à dire environ la densité à 15°C

Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité ; le degré API, défini par l'Americain Petroluem Institut comme une fonction hyperbolique de la specific garvity.

$${}^0API = \frac{141.5}{Sg_{60/60°F}} - 131.5$$

Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, nous pourrons toujours confondre la specific gravity 60/60°F et la densité à 15°C.

$$d_4^{15} = 0.99904 \cdot Sg_{60/60°F}$$

$$d_4^{15} = 0.998475 \cdot Sg + \frac{1.16128}{100} \quad \text{pour } 0.5 \leq Sg \leq 1.5$$

3.2 CAS DES CORPS PURS

Sur la base des données de l'API Technical Data Book, Dermoune et Chitour donnent sur des abaqes, la variation de la densité en fonction de différentes autres propriétés physiques. A titre d'exemple ; l'indice de réfraction, la masse molaire, la température critique et la température d'ébullition. Connaissant donc la famille de l'hydrocarbure pur et connaissant l'une des autres propriétés, il est possible de déduire la densité de l'hydrocarbure.

❖ Equation de Rackett [38]

L'équation de Rackett est la plus connue en ce qui concerne l'estimation de la densité du liquide saturé, elle est de la forme :

$$\frac{1}{\rho_s} = V_c Z^{(1-T_r)^{2/7}} = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé (g/cm^3)

V_c : Volume critique (cm^3/g)

P_c : pression critique (atm)

T_r : température réduite (T/T_c)

Z_c : facteur de compressibilité

❖ Equation de Spencer et Danner [39]

L'équation de Rackett a été modifiée par Spencer et Danner pour donner :

$$\frac{1}{\rho_s} = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

Z_{RA} représente le coefficient SDR de Rackett modifié par Spencer-Danner, ses valeurs sont données pour différents hydrocarbures.

❖ Corrélation de Skander- Chitour [15]

La corrélation proposée est basée sur la méthode des contributions de groupes :

$$d_4^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{C}\right)^d}$$

avec a, b, c, d constantes données pour les différentes familles dans le tableau suivant

Tableau 1.8 : Valeurs des coefficients de la corrélation de Chitour et coll

Famille	a	b	c	d
Paraffines	0.069565408	0.77788982	2.1733177	-1.1293012
Naphtène	0.74856893	0.091408515	9.3554691	-2.2602122
aromatique	0.85429415	1.290834	1.6227784	3.0424987

3.3 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [2]

La densité est une propriété additive, nous pouvons donc écrire :

$$d = \frac{\sum V_i * d_i}{\sum V_i}$$

V_i : volume du constituant i.

d_i : densité du constituant i.

3.4 CAS DES FRACTIONS PETROLIERES [2]

La densité des fractions pétrolières peut être facilement déterminée expérimentalement. Elle peut être aussi estimer par des corrélations, connaissant ou non la composition molaire en paraffines(P), naphtènes (N) et aromatiques (A). la densité moyenne de la fraction pétrolière est calculée en admettant l'additivité des densités des fractions, soit :

$$d = X_P * d_P + X_N * d_N + X_A * d_A$$

4. LA MASSE MOLAIRE [6]

4.1 DEFINITION

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de cette substance.

La mesure de la masse molaire de l'hydrocarbure peut être réalisée au laboratoire par ébulliométrie, cryoscopie, tonométrie et osmométrie.

4.2 CAS DES CORPS PURS

Les masses molaires des hydrocarbures sont portées dans des tables, d'autre part, Dermoune-Abbas Turki-Chitour ont porté graphiquement la masse molaire en fonction d'autres propriétés physiques telles que la densité, l'indice de réfraction, l'enthalpie de vaporisation, etc. Il est donc possible de connaître la propriété physique et la formule de cet hydrocarbure, de retrouver la masse molaire par simple lecture, connaissant la famille à laquelle appartient l'hydrocarbure.

❖ Méthode graphique du K_{uop} [2]

La masse molaire des hydrocarbures purs peut être estimée par des courbes isopropriétés, connaissant le K_{uop} , la densité et la température d'ébullition, Whuithier rapporte un abaque proposé par Nelson, Watson et Murphy.

❖ **Equation de Hersh [35]**

Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{Log}M=0.0019764*T_{eb}+1.939436+\text{Log}(2.1500-n_D^{20})$$

M : masse molaire

T_{eb} : température d'ébullition normale (°C)

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

❖ **Equation de Robert [39]**

Elle est de la forme :

$$M=1705.45*n_D^{20}+792.93*d_4^{20}+40553PA-3287$$

d_4^{20} : densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C

PA : point d'aniline

4.3 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [40]

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problème pour un mélange de corps purs, car c'est une propriété additive, il est donc possible d'écrire :

$$M=\frac{\sum x_i*M_i}{\sum x_i}$$

x_i : fraction molaire du constituant i

M_i : masse molaire.

4.4 CAS DES FRACTIONS PETROLIERES [2]

En déterminant la composition de la fraction pétrolière en paraffine, naphtène, aromatiques, nous pouvons calculer la masse de la fraction pétrolière en utilisant l'additivité des propriétés des fractions

$$M=M_P*X_P+M_N*X_N+M_A*X_A$$

M_P , M_N et M_A masses moléculaires des hydrocarbures de type paraffines, naphtènes et aromatiques.

Cependant, différentes abaques ont été établis et proposés par Maxwell et qui donnent la masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la densité. La deduction graphique est facile à faire, mise à part les abaques, différentes équations existent et sont proposés ci après.

❖ **Equation de Voinov [32]**

Voinov propose deux équations pour les hydrocarbures suivants :

Pour les alcènes :

$$M_{moy}=0.3*T_{moy}+0.001*T_{moy}^2+60$$

Pour les cycloalcanes :

$$M_{moy}=(7*K_{uop}-21.5)+(0.76-0.04*K_{uop})*T_{moy}+(0.0003*K_{uop}-0.00245)*T_{moy}^2$$

T_{moy} : température moyenne d'ébullition.

Cette équation est valable dans le cas où le K_{uop} varie de 10.0 à 12.5.

❖ **Corrélation d'après le projet ASPEN [40]**

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition.

$$M = \exp(0.001423 * T_{eb} + 3.6444)$$

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

❖ **Corrélation de Kuppou-Bardon [14]**

Ces auteurs proposent de relier la masse molaire au facteur de caractérisation et à la température d'ébullition, selon la forme suivante :

$$M = \left(\frac{T_{eb}}{A} \right)^B$$

avec :

$$A = 22.31 + 1.68 * K_{uop}$$

$$B = 1.27 + 0.071 * K_{uop}$$

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

K_{uop} : facteur de caractérisation de Watson.

❖ **Corrélation de l'API [21]**

Cette équation donne de faibles erreurs pour une température d'ébullition inférieure à 800°F.

$$M = 204.38 * (T_{eb})^{0.118} * Sg^{1.88} * \exp(0.00218 * T_{eb}) * \exp(-3.07 * Sg)$$

T_{eb} : température d'ébullition en °R

Sg : specific gravity 60/60°F.

5. VOLUME MOLAIRE [6]

5.1 DEFINITION

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

5.2 CAS DES CORPS PURS

Il existe plusieurs corrélation de détermination du volumes molaires des hydrocarbures parmi lesquelles nous citons :

❖ **Méthode de Tyn-Calus [41]**

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

$$V_m = 0.285 * V_c^{1.048}$$

V_m : volume molaire à la température normale d'ébullition, en cm³/g.mole.

V_c : volume critique, en cm³/g.mole.

❖ **Equation de Rackett [6]**

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

$$\text{Log}(V_{mr}) = \text{Log}(Z_{RA}) * (1 - T_r)^{2/7}$$

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

T_r : est la température réduite.

V_{mr} : le volume molaire réduit.

5.3 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [6]

En mélange, les hydrocarbures contribuent au volume molaire total suivant leur importance. Quand les hydrocarbures appartiennent à la même famille, il n'y a pas de grandeurs d'excès, et les règles d'additivité s'appliquent :

$$V_{mi} = \sum_i (X_i * V_{mi})$$

X_i : fraction molaire du constituant i ;

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

5.4 CAS DES FRACTIONS PETROLIERES [6]

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

$$V_{mm} = V_{mP} * X_P + V_{mN} * X_N + V_{mA} * X_A$$

V_{mA} , V_{mN} , V_{mP} : volume molaire de la fraction pétrolière

❖ Corrélation de Riazi-Daubert [42]

Elle est donnée par la formule suivante :

$$V_m = 7.6211 * 10^{-5} * T_{eb}^{2.1262} * Sg^{-1.8688}$$

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

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

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

❖ Corrélation de Dermoune-Chitour [33]

Elles sont de la forme :

$$V_{mP} = 0.533 * M + 0.288978 * T_{eb} + 64.64088$$

$$V_{mN} = 0.581847 * M + 0.30976 * T_{eb} + 38.6534$$

$$V_{mA} = 0.5933 * M + 0.3435 * T_{eb} + 14.1665$$

6. INDICE DE REFRACTION [6]

6.1 DEFINITION

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé « réfraction ».

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence « i » et le sinus de l'angle de réfraction « r » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un angle donné.

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

n : indice de réfraction.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'Abbe.

6.2 CAS DES CORPS PURS

❖ Equation de Sellmeier-Drude [6]

Ces auteurs présentent une corrélation de la forme :

$$n-1 = \frac{B}{V_0^2 - V^2}$$

n : indice de réfraction

B : constante caractéristique de la substance

$$B = N \frac{e^2}{3.14 \cdot m_0}$$

V_0 : fréquence des électrons intervenant dans la dispersion

V : fréquence de la lumière

e : charge de l'électron

m_0 : masse de l'électron

N : nombre d'électrons dispersés par millimètre

$$N = \frac{k \cdot d \cdot b \cdot A}{M}$$

k : nombre d'électron dispersés par liaison par formule

b : nombre de liaisons par molécule

d : densité

M : masse molaire

A : nombre d'Avogadro.

6.3 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [6]

En admettant l'additivité des contributions, on peut déduire l'indice de réfraction d'un mélange d'hydrocarbure ou d'une fraction pétrolière connaissant la composition selon l'équation :

$$n_m = n_p \cdot X_P + n_N \cdot X_N + n_A \cdot X_A$$

❖ Corrélation de Dermoune-Chitour [33]

Pour ces corrélations la température d'ébullition doit être comprise entre 40 et 200°C

$$n_p = 4.062 \cdot 10^{-4} M + 2.001 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.3235$$

$$n_N = 1.336 \cdot 10^{-4} M + 0.739 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.4063$$

$$n_A = -9.993 \cdot 10^{-5} M - 5.313 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 1.51$$

❖ Corrélation de Zidelkheir-Chitour [34]

Les corrélations liants l'indice de réfraction au nombre d'atome :

$$n_p = 256 + 0.029 \cdot N - 0.018 \cdot N^2 + 5.311 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5.991 \cdot 10^{-7} \cdot N^4$$

$$n_N = 1.322 + 0.0215 \cdot N - 0.014 \cdot N^2 + 4.351 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5.041 \cdot 10^{-7} \cdot N^4$$

$$n_O = 1.277 + 0.027 \cdot N - 0.017 \cdot N^2 + 5.156 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5.882 \cdot 10^{-7} \cdot N^4$$

$$n_A = 1.531 - 0.079 \cdot N + 0.0005 \cdot N^2 + 0.0217 \cdot N^3 - 0.0002 \cdot N^4$$

❖ Corrélation de Skander-Chitour [15]

Ils proposent une équation générale de la forme :

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

les constantes de l'équation sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1.9 : Les constantes de l'équation de Skander-Chitour

famille	a	b	c	d
paraffines	1.0383849	0.43547681	1.9777596	-1.1058713
naphènes	1.4044036	0.063993849	8.998799	-2.1008282
aromatiques	1.4795363	0.032544169	7.6142466	2.7867861

7. LA TEMPERATURE D'EBULLITION [7]

7.1 DEFINITION

C'est une propriété physique qui mesure la température à laquelle le liquide est porté à l'état de l'ébullition à une pression donnée.

Elle est obtenue par mesure directe, à partir des tables ou encore à partir des corrélations empiriques.

7.2 CAS DES CORPS PURS

❖ Equation de Sudge [43]

Cette méthode est basée sur les contributions de groupes

$$T_{eb} = \frac{637 * Rd + B}{[P]}$$

T_{eb} : température d'ébullition en °K

Rd : réfraction molaire

P : Parachor

B : constante dépend de la nature chimique du composé

7.3 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES [6]

Pour les mélanges simples, la température d'ébullition moyenne du mélange est considérée pour une première approximation comme une propriété additive ; pour un mélange de composition connue, nous pouvons appliquer en première approximation la formule suivante :

$$T_{ebm} = \frac{\left(\sum X_i * T_{ebi}\right)}{\sum X_i}$$

T_{ebm} : température d'ébullition du mélange.

X_i, T_{ebi} : fraction molaire et température d'ébullition du constituant i

Cette règle est d'autant plus valable que les hydrocarbures appartiennent à la même famille et que les points d'ébullitions ne sont pas trop éloignés.

Pour les fractions pétrolières, nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition correspondant à la température du point 50% de la distillation. Celle-ci est déterminée à partir des courbes de distillation TBP et ASTM en rajoutant des incréments à la température moyenne pondérée T_{mav} .

8. LES PROPRIETES CRITIQUES

Dans un domaine de coordonnées pression-température, la pression et la température critique sont les coordonnées du point qui représente la borne supérieure au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible. Le point critique d'un corps pur correspond donc à la limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. Ce point a pour coordonnées T_c , P_c , V_c . Dans le cas d'un mélange ce point se trouve à la jonction des courbes de bulle et de rosée.

8.1 LA TEMPERATURE CRITIQUE [7]

Nous citons quelques corrélations d'estimation de la température critique

8.1.1 Cas des corps purs

❖ Lee et Kesler [44]

$$T_c = 341.7 + 811 * SpGr + (0.4244 + 0.1174 * SpGr) * T_{mav} + \frac{(0.4669 - 3.2623 * SpGr) * 10^5}{T_{eb}}$$

SpGr : specific gravity 60/60°F

T_{eb} : température d'ébullition en °R

8.1.2 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

❖ Règle de Kay [45]

Les propriétés pseudo-critiques sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay :

$$T_{pc} = \sum y_i * T_{ci}$$

T_{pc} : température pseudo-critiques du mélange

y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange

T_{ci} : température critique de l'hydrocarbure i .

❖ Equation de Riazi et Daubert [7]

$$T_c = 24.2787 * T_{mav}^{-2.3125} * SpGr^{2.3201}$$

T_{mav} : température moyenne d'ébullition exprimé en °R.

8.2 LA PRESSION CRITIQUE [7]

Pour l'estimation de la pression critique des hydrocarbures et les fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs.

8.2.1 CAS DES CORPS PURS

❖ Riazi Daubert [7]

$$P_c = 3.12281 * 10^9 * T_{eb}^{-2.3125} * SpGr^{2.3201}$$

T_{eb} : température d'ébullition

SpGr : specific gravity

❖ Lydersen [46]

Cette méthode est basée sur les contribution de groupes et permet de calculer la pression critique des corps purs connaissant la masse moléculaire et la structure chimique de la molécule :

$$P_c = M \left(\sum \delta P + 0.34 \right)^2$$

P_c : pression critique

M : masse moléculaire

δP : sommes des contributions des différentes groupes constituant la molécule.

8.2.2 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET FRACTIONS PETROLIERES

❖ Règle de Kay [45]

Les pression pseudo-critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay :

$$P_{pc} = \sum y_i * P_{ci}$$

P_{pc} : pression pseudo-critique du mélange

y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange

P_{ci} : pression critique de l'hydrocarbure i.

❖ Méthode de Kreglewski [47]

La relation proposée par cet auteur est la suivante :

$$P_{cm} = P_{pc} + P_{pc} \left[5.808 + 4.93 * \left(\sum x_i * \omega_i \right) * \left(\frac{T_{cm} - T_{pc}}{T_{pc}} \right) \right]$$

P_{cm} : pression critique du mélange (psia)

P_{pc} : pression pseudo critique du mélange (psia)

T_{cm} : température critique du mélange (°R)

T_{pc} : température pseudocritique du mélange (°R)

ω_i : facteur acentrique du constituant i.

x_i : fraction molaire du constituant i.

8.3 LE VOLUME CRITIQUE

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour l'estimation du volume critique des hydrocarbures et des fractions pétrolières, les plus utilisées d'entre elles sont citées ci-après.

8.3.1 Cas des corps purs

❖ Méthode de Lydersen [46]

Lydersen propose une relation basée sur les contributions de groupes :

$$V_c = 40 + \sum \delta V_i$$

V_c : volume critique du mélange (cm³/mole)

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

❖ Riazi et Daubert [7]

$$V_c = 7.5214 * 10^5 * T_{eb}^{0.2896} * SpGr^{0.7666}$$

T_{eb} : température d'ébullition

$SpGr$: specific gravity

8.3.2 CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

❖ Corrélation de Riazi et Daubert [7]

Ces auteurs ont modifié la précédente équation afin d'améliorer la prédiction des volumes critiques :

$$V_c = a \theta_1^b \theta_2^c [d \theta_1 + e \theta_1 + f \theta_1 \theta_2]$$

θ_1, θ_2 : couple de paramètres pouvant caractériser les forces moléculaires et la taille des molécules tels que ($T_{eb}, SpGr$) ou ($M, SpGr$)

a, b, c, d, e, f : des constantes données pour chaque propriété.

**CHAPITRE II : ÉTABLISSEMENT DE NOUVEAUX MODELES
NUMERIQUES DE PREDICTION DES PROPRIETES
PHYSIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES**

1. INTRODUCTION

Le calcul des propriétés 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 les molécules se dissocient. Il faut alors les prédire, à l'aide, par exemple, des corrélations propriétés-structure, une telle prédiction n'améliore généralement pas la précision de la loi des états correspondants.

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.

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.

Benson et al. (1969), définissent un groupe par la nature de l'atome central et celle de son entourage immédiat ; ainsi sont différenciés, par exemple, le groupe méthylène d'une paraffine linéaire, désigné par C-(C)(H)₂ et celui d'un alkybenzène, [C-(C_{arm})(H)₂], C_{arm} 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 évaluées les contributions de chacun d'entre eux.

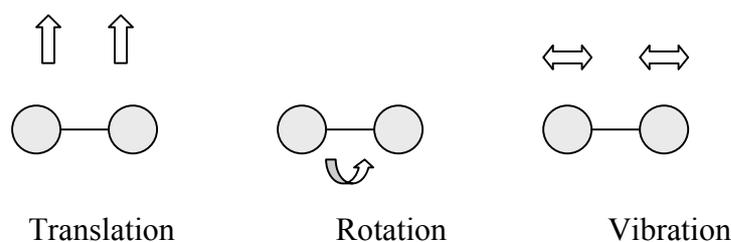
Enfin, les caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes hydrocarbonées se révèle, quand elle peut être confrontée aux données expérimentales, souvent imprécise.

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 on tient compte des forces de cohésion dues aux interactions moléculaires et les interactions entre groupes, on aboutira à une matrice caractéristique.

2. FONDEMENT THERMODYNAMIQUE [12]

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 et physiques 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 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 :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (1.1)$$

ou 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 Boltzman et en posant

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (1.2)$$

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

$$U-U_0=RT^2\frac{d\ln Q}{dT} \quad (1.3)$$

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 :

$$Q(\text{totale}) = Q(\text{translation}) \times Q(\text{rotation}) \times Q(\text{vibration}) \quad (1.4)$$

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 une fonction des fréquences de vibration.

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire. En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concerné différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.

2. DEMARCHE SUIVIE

a. COLLECTE DES DONNEES

La collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques est rendue possible grâce à l'existence des banques de données développées par des centres de recherche de grande renommée. Parmi ceci, on a consulté les bases de données du DIPPR(1995) établie par the Institute of Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie et celle de la banque TRC(1994) donnée par The Thermodynamic Research Center de l'Université de Houston (Texas). Cette étape a permis la collecte des valeurs des différentes propriétés pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques ; n-paraffines, i-paraffine, oléfines, naphtènes et aromatiques. Les données collectées ont été portées sur des feuilles Excel.

b. DEFINITION DES GROUPEMENTS STRUCTURAUX

L'établissement de la base de données, nous a procuré une multitude de choix de groupements structuraux pouvant apporter leurs contributions aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures soumis à l'étude. Notre choix s'est porté sur les groupements chimiques suivants, caractérisant chacune des familles des hydrocarbures :

- $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$ caractéristiques des normales paraffines
- $-\text{CH}<$ $>\text{C}<$ caractéristiques des paraffines ramifiées
- $=\text{CH}_2$ $=\text{CH}-$ $=\text{C}<$ caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
- $\equiv\text{CH}_2$ $\equiv\text{C}-$ caractéristiques des alcynes.

En fait, les groupements choisis sont insuffisants pour la différenciation entre certaines molécules entre autres les isomères de position, et les structures cycliques et acycliques. Comme palliatif, nous nous proposons l'introduction de facteurs correctifs dans la corrélation de contributions de groupes pour tenir compte des effets suivants :

- Effets de proximité dus à la présence des 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)₂(CH₃)₃
- Corrections dues au cycle saturé (cas des naphthènes). Ces corrections sont fonction du nombre d'atomes de carbone dans le cycle.
- Corrections dues aux différences de positions cis et trans. dans le cas des molécules de types oléfines et naphthènes.
- Correction due à la présence d'un noyau aromatique dans la molécule.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées : ortho, méta et para.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétra substituées et pentasubstituées.

c. DEFINITION DES TERMES PRINCIPAUX D'INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES

Afin de définir les termes d'interactions entre les différents groupements structuraux , il faut :

- Ecrire la formule semi-développée de chaque hydrocarbure étudié.
- Définir les termes principaux d'interactions comme suit : les groupements structuraux A- et B- qui sont respectivement -CH₃ et -CH₂-, dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-B-A génèrent les groupements A-B-B, B-B-B, B-B-B, ils sont pris comme des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnement intramoléculaire.
- classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport au nombre de molécule pour chaque famille.

Exemples :

- n-octane (C₈H₁₈)

n-octane	
Nombres de groupements d'interactions	Groupements d'interactions
2	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂
4	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂
1	CH ₃ -CH ₃

- 2,3 dimethylhexane C₈H₁₈

2,3-dimethylhexane	
Nombres de groupements d'interactions	Groupements d'interactions
1	CH ₃ -CH-CH ₂
1	CH ₃ -CH-CH ₃
1	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂
1	CH ₂ -CH ₂ -CH
3	CH ₃ -CH-CH
1	CH ₂ -CH-CH

- 1 heptene C_7H_{14}

1-heptène	
Nombres de groupements d'interactions	Groupements d'interactions
1	$CH_3-CH_2-CH_2$
1	$CH_2-CH_2-CH=$
2	$CH_2-CH_2-CH_2$
1	$CH_2-CH=CH_2$

- ethylcyclohexane C_8H_{16}

ethylcyclohexane	
Nombres de groupements d'interactions	Groupements d'interactions
3	$CH_2-CH_2-CH_2$
2	CH_2-CH_2-CH
1	$CH_2-CH-CH_2$
2	$CH_2r-CHc-CH_2c$
1	CH_3r-CH_2r-CHc

- n-butylbenzene $C_{10}H_{14}$

n-butylbenzene	
Nombres de groupements d'interactions	Groupements d'interactions
3	$CH-CH=CH-$
1	$CH-CH=C-$
1	$CH=CH-C=$
1	$CH=C-CH=$
1	$CH_2r-c-CH=$
1	$CH_2r-C=CH-$
1	$CH_3-CH_2-CH_2$
1	$CH_2r-CH_2r-C=$
1	$CH_2-CH_2-CH_2$

Le tableau ci-après résume les principaux groupements structuraux, les termes correctifs ainsi que les principaux groupements d'interactions pour chaque famille d'hydrocarbures.

Tableau 2.1: Les groupements structuraux, les termes correctifs et les groupements d'interactions des différentes familles d'hydrocarbures.

n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphthènes	aromatiques
Les groupements structuraux				
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -
	-CH<	-CH<	-CH<	-CH<
	>C<	>C<	>C<	>C<
		=CH ₂	=CH ₂	=CH ₂
		=CH-	=CH-	=CH-
		=C<	=C<	=C<
		=C=	=C=	
Les termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupement CH ₃				
	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃		
	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂		
	C(CH ₃) ₁	C(CH ₃)		
	C(CH ₃)C(CH ₃)	C(CH ₃)C(CH ₃)		
	C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	C(CH ₃)C(CH ₃) ₂		
	C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	C(CH ₃)C(CH ₃) ₃		
	C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂		
	C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃		
Les termes correctifs tenant compte des types de positions				
		cis	cis	cis
		trans	trans	trans
Les termes correctifs tenant comptes des effets du cycle				
			Cycles à 3 C	
			Cycles à 4 C	
			Cycles à 5 C	
			Cycles à 6 C	
			Cycles à 7 C	
			Cycles à 8 C	
			Cycles à 9 C	
			Cycles à 10 C	
			Cycles à 11 C	
			Cycles à 12 C	
			Cycles à 13 C	
			Cycles à 14 C	
			Cycles à 15 C	
			Cycles à 16 C	
			Cycles à 17 C	
			Cycles à 18 C	
			Cycles à 19 C	
			Cycles à 20 C	
Les termes correctifs tenant compte des effets de noyau aromatique				
				Noyau aromatique
				Substitution ortho
				Substitution méta
				Substitution para
				Substitution 1-2-3
				Substitution 1-2-4
				Substitution 1-3-5
				Substitution 1-2-4-5
				Substitution 1-2-3-4
				Substitution 1-2-3-5
				Substitution 1-2-3-4-5

Les groupements d'interactions				
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃ -CH-CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c}	CH-CH=CH-
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃ -CH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH=	CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c	CH-CH=C-
CH ₃ -CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH-CH ₂	CH=CH-C=
	CH ₂ -CH ₂ -CH	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH-CH	CH=C-CH=
	CH ₃ -C-CH ₃	CH ₂ -CH=CH	CH ₂ -CH ₂ -C	C=CH-C=
	CH ₃ -CH ₂ -CH	CH ₃ -CH=CH-	CH ₂ -C-CH ₂	C=C-CH=
	CH ₃ -C-CH ₂	CH ₂ -C=CH ₂	CH-CH ₂ -CH	C-C=CH-
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃ -CH-CH ₃	CH _{3r} -CH _c -CH _{2c}	C-C=C-
	CH ₂ -CH-CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=	CH _{2r} -CH _c -CH _{2c}	CH _{2r} -C-CH=
	CH ₃ -CH ₂ -C	CH ₃ -C=-CH ₃ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	CH _{2r} -C=CH-
	CH ₃ -CH-CH	CH ₃ -C=CH ₂ -	CH _{3r} -CH _c -CH _c	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂
	CH ₂ -CH ₂ -C	CH ₃ -CH ₂ -C=	CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c	CH _{2r} -CH _{2r} -C=
	CH ₃ -C-CH	CH ₃ -C=CH-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂
	CH ₃ -CH-C	CH ₃ -C-CH ₂ -	CH _{3r} -CH _{2r} -CH _c	CH ₃ -C=CH-
	CH ₂ -C-CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -C=	CH _{3r} -C _c -CH _{2c}	CH ₃ -C-CH=
	CH ₂ -CH-CH	CH-CH ₂ -CH=	CH _{3r} -C _c -CH _{3r}	CH _{3r} -CH _r -C=
	CH-CH ₂ -CH	CH-CH=CH ₂		CH ₃ -C-C=
	CH-CH ₂ -C	CH ₃ -CH-CH ₂		CH ₃ -C=C-
	CH ₃ -C-C	CH ₃ -C-CH ₃		CH _r -C=CH-
	CH-CH-CH	CH ₃ -CH-CH=		CH ₃ -CH-CH ₃
	CH ₂ -C-CH	CH ₃ -C-CH=		CH _{3r} -CH _r -C-
	CH ₂ -C-C	CH ₃ -C-CH-		CH _r -C-C=
	CH-CH-C	CH ₃ -CH-C=		CH _{2r} -C=C-
	C-CH ₂ -C	CH ₃ -C-CH ₂		CH ₃ -CH-CH ₂
	CH ₂ -CH-C	CH ₃ -CH=C-		CH _{2r} -C-C=
	C-CH-C			CH-CH ₂ -CH ₃
				CH _r -CH ₂ -C=
				CH _r -C=-C=
				CH _{2r} -CH _r -C=

d. ELABORATION D'EQUATION GENERALE RELIANT LA PROPRIETE A LA TEMPERATURE

L'étape de collecte de données achevée, ces derniers sont introduits dans le logiciel de statistique Curve afin d'obtenir une fonction mathématique ;

$$prop=f(T) \quad 2.1$$

avec un coefficient de détermination (R^2) tend vers le «1». Le logiciel donne les valeurs des paramètres de l'équation $f(T)$ correspondant à chaque hydrocarbure.

e. ETABLISSEMENT DE NOUVELLE CORRELATION GENERALISEE

Pour élaborer nos corrélations, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme $F(\theta)$ reliant les paramètres de l'équation générale $f(T)$ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements structuraux et des groupements d'interactions du type i et j (portés sur le tableau 2.1)

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

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau 2.2 , les paramètres a, b, c, d, $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ sont des constantes qu'on évalue par régression multilinéaire, en utilisant l'algorithme de Marquardt Lenvenberg (Logiciel sigma plot). La prédiction de la propriété se déroule dans un premier temps ; en ne considérant que les termes dus aux contributions des groupements structuraux, et dans un deuxième temps, en rajoutant les termes dus aux interactions de ces groupements constitutifs.

Tableau 2.2 : différentes formes de l'équation F(θ).

equation	F(θ)
equation1	$\theta=b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation2	$Exp(\theta/P)=b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation3	$(1/\theta)^P=b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation4	$MM/\theta=b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation5	$T_{eb}/\theta=b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation6	$\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation7	$Exp(\theta/P)=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation8	$(1/\theta)^P=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation9	$MM/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation10	$T_{eb}/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)$
equation11	$\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m$
equation12	$Exp(\theta/P)=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m$
equation13	$(1/\theta)^P=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m$
equation14	$MM/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m$
equation15	$T_{eb}/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m$
equation16	$\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m+d\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^n$
equation17	$Exp(\theta/P)=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m+d\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^n$
equation18	$(1/\theta)^P=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m+d\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^n$
equation19	$MM/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m+d\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^n$
equation20	$T_{eb}/\theta=a+b\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)+c\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^m+d\times(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j)^n$

f. SELECTION DES MEILLEURS CORRELATIONS.

Le test des vingt équations nous a permis de sélectionner les meilleures corrélations, dans un premier lieu et pour chacune des propriétés étudiées nous avons retenu les équations ayant donné, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données des tables. Dans une seconde phase nous avons appliqué aux équations choisies un deuxième critère de sélection qui consiste à choisir pour chacune des propriétés une équation permettant une meilleure extrapolation de la propriété quand le nombre d'atomes de carbone augmente. Pour ce faire d'une part nous nous sommes basés pour certaines propriétés sur des valeurs de références issues de la littérature d'autres part sur, des corrélations données dans la littérature et qui sont prises comme référence parmi celles qui permettent au mieux d'estimer les propriétés des hydrocarbures lourds.

g. COMPARAISON DES CORRELATIONS ETABLIES AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPES

La comparaison entre les corrélations établies et d'autres méthodes basées sur la structure moléculaire et recommandées dans la littérature, nous a permis d'étudier les corrélations proposées. Pour ce faire on s'est basé sur les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de références et ceci pour les cinq familles d'hydrocarbures étudiées.

h. APPLICATIONS AUX MELANGES D'HYDROCARBURES ET AUX FRACTIONS PETROLIERES

La dernière étape consiste à appliquer les corrélations établies aux calculs des propriétés des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières en appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants pour ces derniers.

3. RESULTATS DE CALCUL

3.1 LA TENSION SUPERFICIELLE

Les données de la tension superficielle des cinq familles (n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques) à différentes températures ont été tirées à partir des deux bases de données (TRC et DIPPR), nous avons pu regrouper des valeurs correspondants en tous à environ 150 hydrocarbures. L'analyse de ces valeurs expérimentales par le logiciel de statistique Curve a abouti aux choix d'équation simple reliant la tension superficielle de l'hydrocarbure à la température et dont le R^2 est de l'ordre de 0.99, cette équation est de la forme :

$$T_s = A + B * T \quad 3.1$$

L'application de la procédure de régression multilinéaire à ces paramètres a été effectuée pour le cas de contribution de groupes sans interactions et le cas de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires.

3.1.1 CAS DE LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPES SANS INTERACTIONS

Les résultats obtenus sur les constantes A et B sont regroupés dans les tableaux qui suivent :

Tableau 2.3 : Déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations F(θ) pour la constante A.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{moy} (%)
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	3,77	3,16	3,21	4,45	3,95	3,71
equation2	1,72	2,97	2,96	4,57	3,96	3,24
equation3	1,82	2,96	3,00	4,55	4,05	3,28
equation4	2,57	2,45	2,85	3,88	3,09	2,97
equation5	5,89	2,36	4,58	6,33	3,97	4,63
equation6	1,90	2,96	3,01	4,53	4,16	3,31
equation7	1,28	2,49	2,95	4,93	3,76	3,08
equation8	1,78	2,97	2,98	4,55	4,03	3,26
equation9	1,48	2,67	3,03	3,87	3,17	2,84
equation10	5,57	2,47	4,57	6,15	4,00	4,55
equation11	1,89	2,96	2,98	4,52	4,13	3,29
equation12	1,21	2,37	2,95	4,83	3,74	3,02
equation13	0,82	3,68	3,64	10,41	14,41	6,59
equation14	1,15	2,54	5,08	5,15	3,38	3,46
equation15	0,92	2,05	13,50	9,34	6,15	6,39
equation16	0,78	5,10	4,20	28,77	20,06	11,78
equation17	1,21	2,35	2,96	4,83	3,74	3,02
equation18	0,81	3,64	3,05	9,40	13,66	6,11
equation19	1,16	2,54	2,92	3,66	3,11	2,68
equation20	0,92	2,05	2,66	3,41	3,36	2,48

Tableau 2.4 : Déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations F(θ) pour la constante B.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{moy} (%)
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	12,27	5,11	9,98	8,95	8,44	8,95
equation2	3,23	3,14	7,48	6,61	6,94	5,48
equation3	13,34	17,80	20,58	17,23	14,32	16,66
equation4	4,51	2,59	7,62	6,50	6,97	5,64
equation5	9,65	4,19	61,94	12,11	17,94	21,17
equation6	8,91	4,10	9,76	9,24	7,52	7,90
equation7	2,33	3,11	7,41	6,72	6,79	5,27
equation8	12,38	16,07	15,58	18,65	23,50	17,23
equation9	4,35	2,56	56,87	10,28	10,84	16,98
equation10	14,20	3,24	21,59	13,68	15,20	13,58
equation11	9,06	4,22	9,66	9,32	7,42	7,94
equation12	2,21	3,03	7,41	6,67	6,93	5,25
equation13	14,67	19,09	20,59	14,82	9,78	15,79
equation14	2,01	3,07	7,44	8,07	6,67	5,46
equation15	1,97	2,91	11,96	20,13	13,93	10,18
equation16	3,70	3,30	14,56	23,52	12,95	11,61
equation17	2,19	3,03	7,41	8,32	6,93	5,57
equation18	16,78	19,42	19,27	20,39	23,16	19,80
equation19	6,32	2,52	18,17	53,67	7,83	17,70
equation20	1,99	2,93	5,22	4,35	3,91	5,00

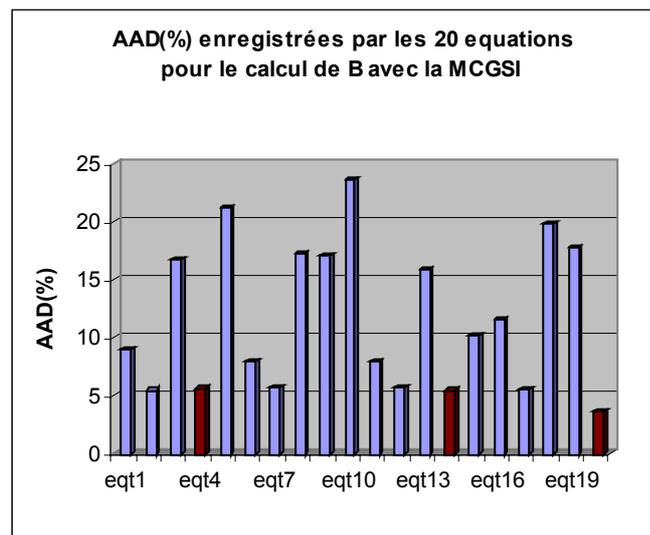
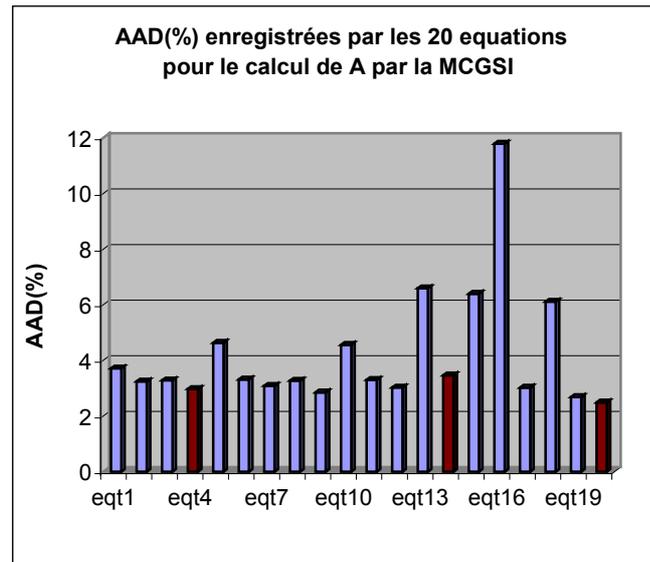


Figure 2.1 : comparaison des déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par $F(\theta)$ pour le calcul de A et B par méthode de contribution de groupes sans interactions.

Les résultats illustrés par la figure 2.1 montre bien que les équations 4,14 et 20 enregistrent les plus faibles écarts pour l'estimation des paramètres de l'équation (3.1). De ce fait, nous les avons présélectionné pour le calcul de la tension superficielle de l'ensemble des hydrocarbures et ceci à différentes températures comprises dans l'intervalle 20-100°C.

D'après les tableaux 2.5 et les graphiques des figures 2.2 et 2.3 présentés ci-après, il s'avère que l'équation 20 enregistre les plus faibles écarts par rapports aux données des tables et ceci pour chaque température considérée. Nous avons par la suite appliqué le deuxième critère d'extrapolation et en prenant comme référence la corrélation de Goldhammer qui relie la tension superficielle à la température ; nous avons déduit que l'équation 20 est celle qui satisfait aux mieux les deux critères de sélection et nous l'avons retenu pour l'estimation de la tension superficielle par contributions de groupes sans interactions.

Tableau 2.5 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle à différentes températures

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{mox} (%)
AAD(%)						
<i>T=293.15K</i>						
equation4	3,91	4,04	7,56	5,77	2,96	4,85
equation14	0,61	3,24	15,98	10,41	2,06	6,46
equation20	0,55	2,40	3,00	2,21	2,15	2,06
<i>T=313.15K</i>						
equation4	4,52	4,44	8,85	6,60	3,28	5,54
equation14	0,65	3,47	19,35	11,43	2,25	7,43
equation20	0,76	2,60	3,46	2,60	2,38	2,36
<i>T=323.15K</i>						
equation4	4,87	4,69	9,62	7,14	3,47	5,96
equation14	0,69	3,61	14,33	12,02	2,36	6,60
equation20	0,89	2,73	3,81	2,95	2,51	2,58
<i>T=333.15K</i>						
equation4	5,26	4,98	10,51	7,73	3,68	6,43
equation14	0,72	3,78	14,57	12,68	2,47	6,84
equation20	1,03	2,89	4,23	3,36	2,66	2,83
<i>T=343.15K</i>						
equation4	5,69	5,32	11,54	8,40	3,91	6,97
equation14	0,77	3,99	16,13	13,42	2,60	7,38
equation20	1,19	3,09	4,71	3,81	2,81	3,12
<i>T=373.15K</i>						
equation4	7,44	6,92	15,99	11,06	4,73	9,23
equation14	1,02	5,03	16,72	16,55	3,11	8,48
equation20	1,82	4,06	6,84	5,63	3,38	4,35

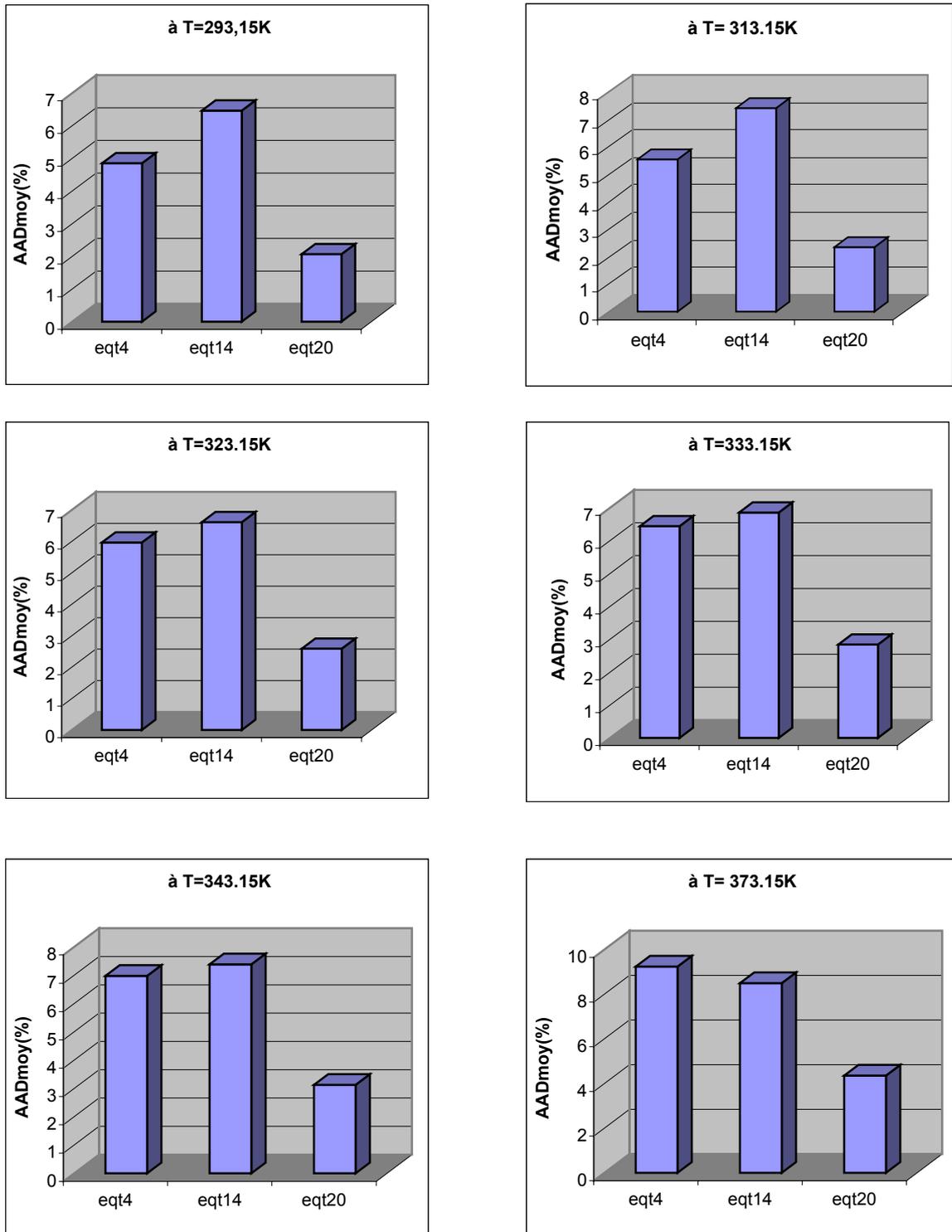


Figure 2.2 : $AAD_{moy}(\%)$ des équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle par la MCGSI à différentes températures.

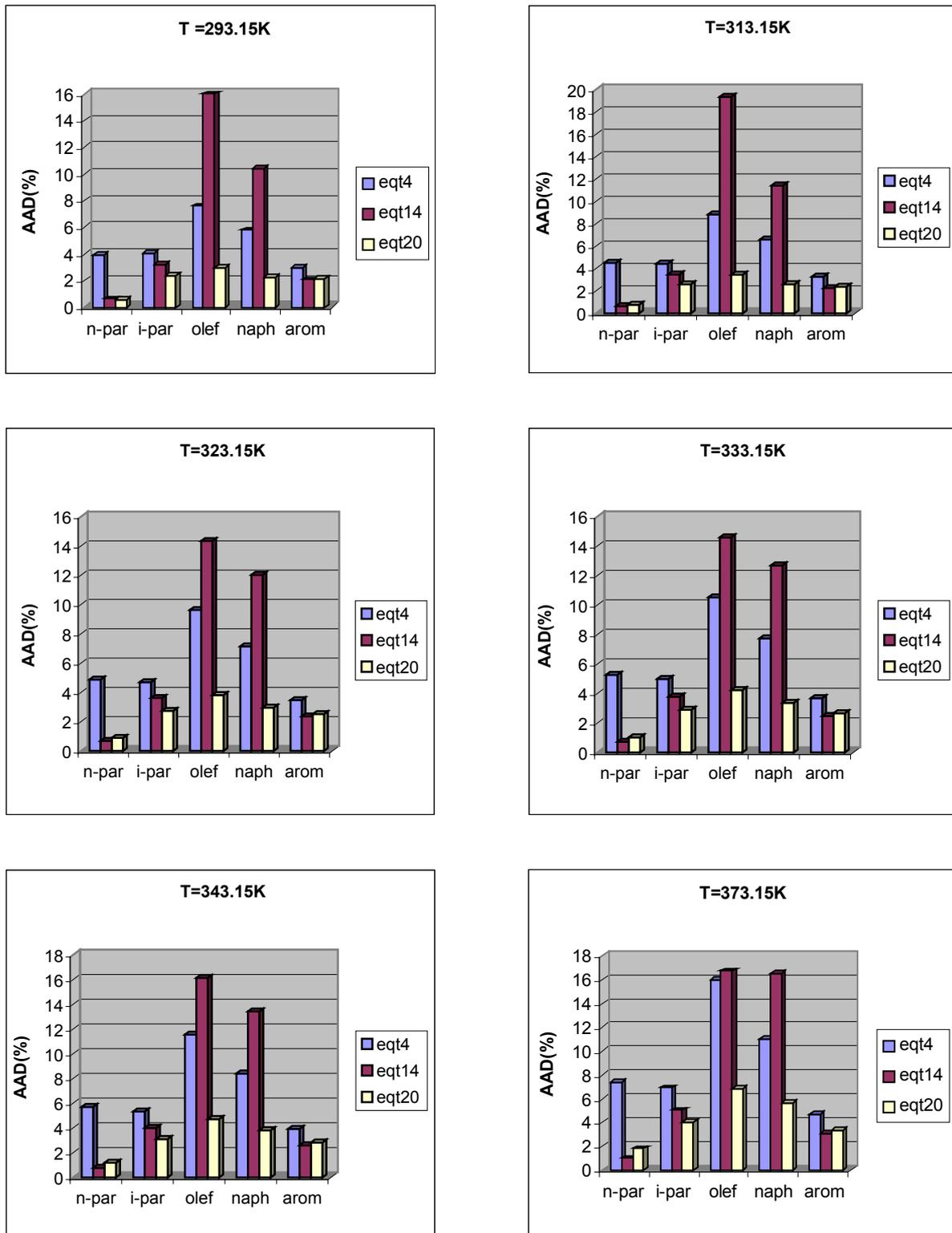


Figure 2.3 : comparaison des déviations absolues moyennes AAD(%) des équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle par méthode de contribution de groupes sans interactions à différentes températures

Les paramètres de cette corrélation sont consignés dans la tableau 2.6.

Tableau 2.6 : les paramètres de la corrélation de contribution de groupes sans interactions pour le calcul de la tension superficielle.

	A	B
Les paramètres		
a	-0,3605	287,9478
b	0,0814	152,7085
c	2,3656	-183,3548
d	2,3656	-183,3548
m	0,3611	0,8890
n	0,3611	0,8890
termes tenant compte des groupements structuraux		
-CH ₃	0,3572	5,3110
-CH ₂ -	0,5838	6,9009
-CH<	1,0029	10,0446
>C<	1,5751	14,8102
=CH ₂	0,2684	4,3891
=CH-	0,5649	7,2795
=C<	0,7597	8,7449
=C=	0,9882	12,9039
termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH ₃		
C(CH ₃) ₃	-0,2755	-3,5574
C(CH ₃) ₂	-0,0639	-1,0116
C(CH ₃)	-0,1226	-0,7515
C(CH ₃)C(CH ₃)	0,0301	0,4869
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	-0,0272	0,8960
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	0,0273	1,0848
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-0,2531	-0,0414
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	-0,3473	-0,5210
Termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	-0,2469	1,1014
trans	0,1749	4,5523
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle		
Cycles à 3 C	-0,5339	-4,0548
Cycles à 4 C	-1,3863	-8,4682
Cycles à 5 C	-1,5690	-10,3308
Cycles à 6 C	-1,4770	-8,3038
Cycles à 7 C	-1,5269	-5,7178
Cycles à 8 C	-1,7372	-6,4269
termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	-1,6107	-7,7663
Substitution ortho	-0,2779	-3,5831
Substitution méta	-0,2165	-4,5274
Substitution para	-0,0640	-3,3907
Substitution 1-2-3	-0,4354	-3,5716
Substitution 1-2-4	0,1100	0,0427
Substitution 1-3-5	0,0709	-2,0372
Substitution 1-2-4-5	-0,2640	-0,4214
Substitution 1-2-3-4	-	-
Substitution 1-2-3-5	-	-
Substitution 1-2-3-4-5	-	-

Cette corrélation donne une erreur moyenne de 2.88% , cette dernière devient de plus en plus importante à des températures élevées (figure 2.4) ou les effets des interactions inter et intramoléculaires sur le comportement de la molécule sont loin d'être négligeables et par conséquent sur ses propriétés caractéristiques, ce qui nous a mené à introduire des termes correctifs à l'équation généralisée $F(\theta)$, ces termes sont dues aux importantes interactions entre les principaux groupements à l'intérieur de la molécule d'hydrocarbure

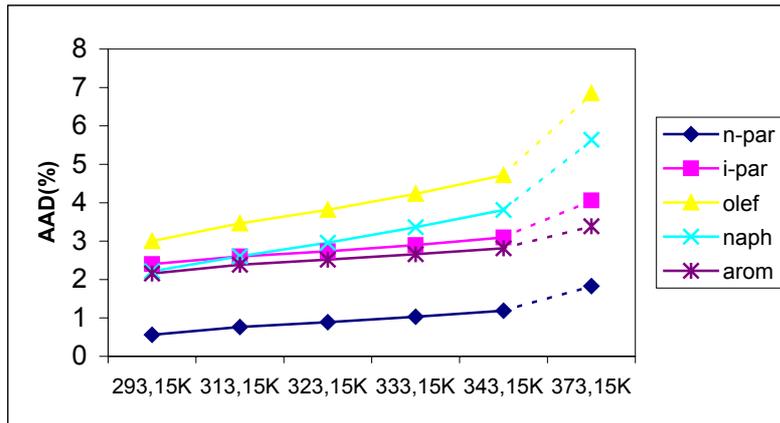


Figure 2.4 : Evolution en fonction de la température des déviations absolues moyennes de l'équation sélectionnée pour le calcul de la tension superficielle par MCGSI

3.1.2 CAS DE LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPES AVEC INTERACTIONS

Les déviations absolues moyennes par rapport à l'expérience , enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$ lors du calcul des constantes A et B par la méthodes de contribution de groupes avec interactions intramoléculaire(MCGAI) sont regroupées dans les tableaux qui suivent et représentées graphiquement sur la figure2.5

Comme pour le cas précédant et après analyse des données par régression multilinéaire qui a permis de dresser le tableau ci-après, nous avons pu dans un premier lieu sélectionné les équations qui donnent relativement les plus faibles écarts sur le calcul des paramètres A et B de l'équation généralisée (3.1), il s'agit des équations 1, 6 et 20.

Tableau 2.7: Déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour le A.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD_{moy}(%)
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	0,85	1,09	1,06	5,80	2,16	2,19
equation2	1,87	1,50	1,22	8,91	1,86	3,07
equation3	1,92	2,01	1,24	4,57	4,57	2,86
equation4	1,14	1,76	0,91	5,92	1,80	2,30
equation5	2,09	3,10	1,46	10,84	3,52	4,20
equation6	1,95	1,36	1,26	4,25	2,12	2,19
equation7	1,67	1,52	1,09	4,41	1,96	2,13
equation8	1,90	1,51	1,23	4,53	1,90	2,21
equation9	1,14	1,66	2,09	2,01	4,61	2,30
equation10	2,09	1,81	1,46	7,53	2,37	3,06
equation11	1,95	1,64	1,26	1,99	1,99	1,77
equation12	0,77	0,77	2,27	2,27	5,94	2,40
equation13	1,92	1,76	1,24	6,10	2,31	2,66
equation14	1,08	5,24	0,95	2,25	2,25	2,35
equation15	1,34	1,52	6,23	8,31	8,31	5,14
equation16	1,94	1,66	2,17	4,42	1,87	2,41
equation17	1,62	1,51	2,34	4,15	1,68	2,26
equation18	1,91	1,79	2,41	4,12	1,82	2,41
equation19	1,12	1,66	2,94	4,61	2,08	2,48
equation20	0,36	1,45	1,22	5,41	2,09	2,10

Tableau 2.8 : Déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour le B.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD_{moy}(%)
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	2,04	2,75	1,80	5,04	4,25	3,17
equation2	1,61	6,46	1,38	8,40	8,40	5,25
equation3	4,44	3,10	11,00	15,93	14,28	9,75
equation4	2,56	2,59	1,60	8,39	7,76	4,58
equation5	2,99	3,41	2,13	11,23	5,37	5,03
equation6	2,04	2,65	2,79	4,06	4,06	3,12
equation7	1,61	1,02	1,03	6,09	6,14	3,18
equation8	5,85	2,62	3,56	12,94	7,30	6,45
equation9	2,56	2,78	1,60	8,00	2,94	3,58
equation10	2,99	2,91	2,14	17,71	2,45	5,64
equation11	1,94	2,63	1,81	11,02	3,04	4,09
equation12	0,84	2,44	1,29	7,63	4,37	3,31
equation13	7,69	4,78	6,64	13,19	7,60	7,78
equation14	1,58	4,66	3,91	3,29	3,29	3,35
equation15	0,91	2,92	4,97	9,12	4,29	4,44
equation16	0,80	2,40	3,54	8,87	8,02	4,72
equation17	0,50	3,97	5,20	8,06	8,27	5,20
equation18	4,17	5,37	8,17	12,77	9,37	7,97
equation19	0,63	3,83	9,69	12,84	4,55	6,31
equation20	0,81	2,49	2,58	6,70	2,80	3,08

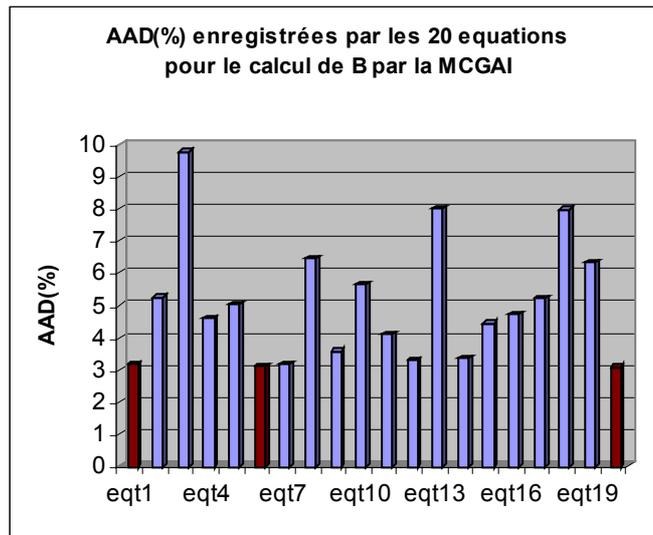
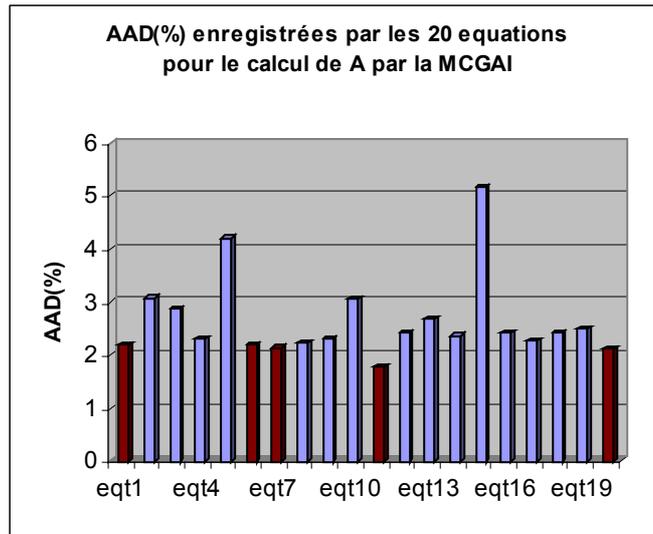


Figure 2.5 : Comparaison des déviations absolues moyennes enregistrées par $F(\theta)$ pour la calcul de A et B pour la méthode de contributions de groupes avec interactions

En second lieu, nous sommes passés à l'estimation de la propriété étudiée à différentes températures à savoir 20, 40, 50, 60, 70 et 100°C ; les déviations absolues moyennes enregistrées par les équations 1,6 et 20 sont assez faibles, notamment, pour l'équation 20 sur laquelle on a appliqué le deuxième critère d'extrapolation, ainsi que pour les deux autres et nous avons retenu, par la suite, l'équation 20 qui s'avère plus performante que celle de Goldhammer, comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle par contribution de groupes avec interactions.

La comparaison des déviations enregistrées par les équations préalablement sélectionnées sont regroupées dans les tableaux 2.9 et représentées graphiquement par les figure 2.6 et 2.7.

Tableau 2.9 : Déviations absolues moyennes des équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle par la MCGAI à différentes températures.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphtènes	aromatiques	AAD _{mov} (%)
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄	
AAD(%)						
T=293.15K						
equation1	5,81	1,80	3,26	3,47	2,50	3,37
equation6	5,81	1,93	3,26	2,28	2,97	3,25
equation20	0,29	0,93	2,86	2,67	2,37	1,82
T=313.15K						
equation1	6,51	2,00	3,73	3,16	2,56	3,59
equation6	6,51	2,14	3,74	2,13	3,31	3,57
equation20	0,34	1,03	3,29	2,72	2,55	1,99
T=323.15K						
equation1	6,92	2,13	4,02	3,16	2,64	3,77
equation6	6,92	2,28	4,02	2,33	3,50	3,81
equation20	0,37	1,12	3,57	2,89	2,65	2,12
T=333.15K						
equation1	7,39	2,28	4,35	3,19	2,78	4,00
equation6	7,39	2,45	4,36	2,79	3,70	4,14
equation20	0,40	1,24	3,90	3,11	2,76	2,28
T=343.15K						
equation1	7,94	2,47	4,74	3,31	2,936	4,28
equation6	7,94	2,65	4,75	3,34	3,92	4,52
equation20	0,43	1,37	4,30	3,45	2,89	2,49
T=373.15K						
equation1	10,29	3,26	6,41	5,04	3,56	5,71
equation6	10,29	3,51	6,42	5,78	4,73	6,14
equation20	0,57	1,94	6,01	4,81	3,37	3,34

Les paramètres de l'équation élue pour l'estimation de la tension superficielle dans le cas des interactions sont reportées dans le tableau 2.10. Cette corrélation donne une erreur moyenne de 2.25% qui est inférieure à celle donnée par la corrélation de contribution de groupes sans interactions. Ceci nous mène à déduire que la considération de termes dus aux interactions entre groupements constitutifs des hydrocarbures lors du processus de régression multilinéaire, a diminué l'erreur sur la prédiction de la tension superficielle.

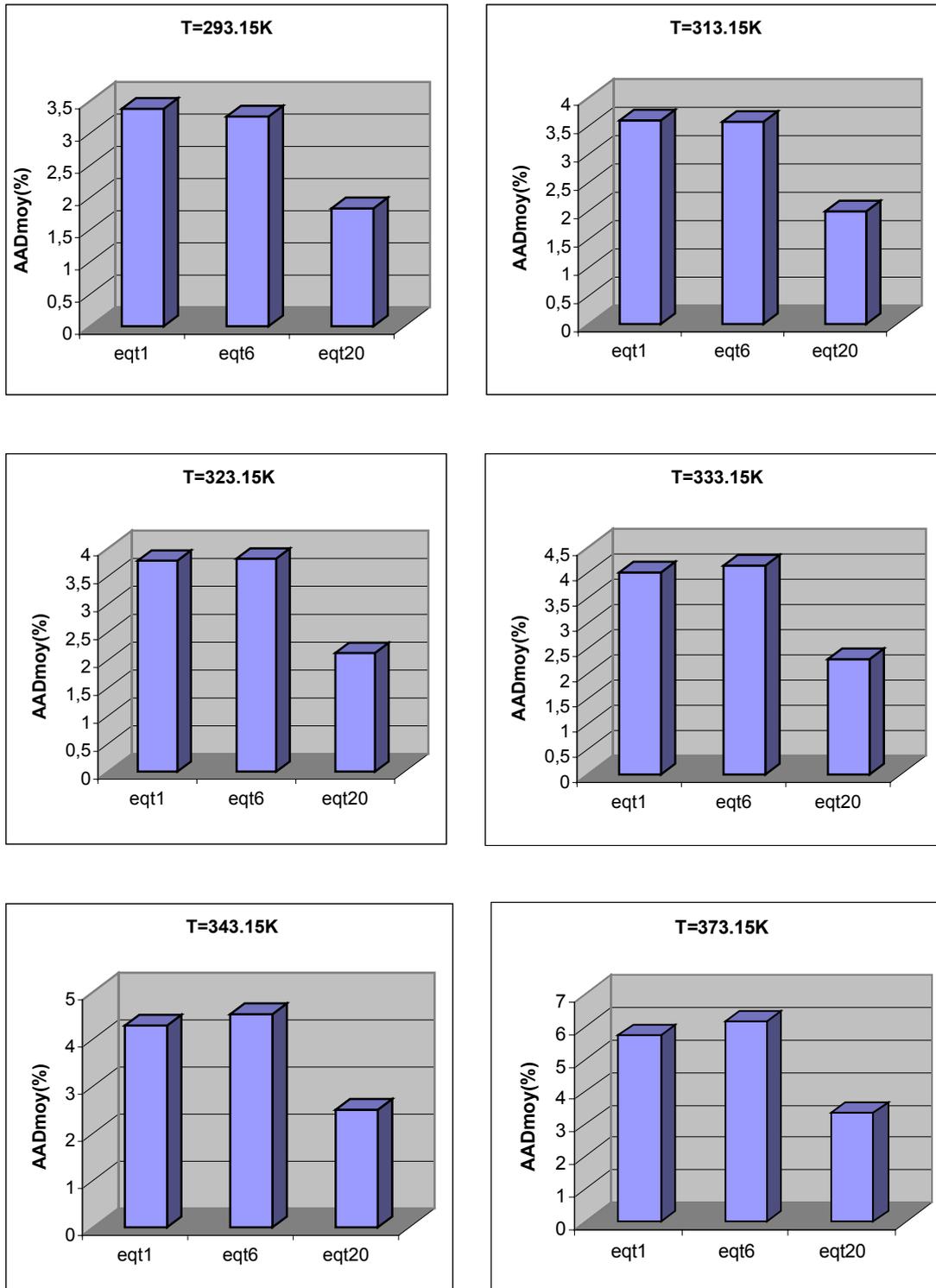


Figure 2.6 : $AAD(\%)_{moy}$ des équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle par la méthode de contributions de groupes avec interactions à différentes températures.

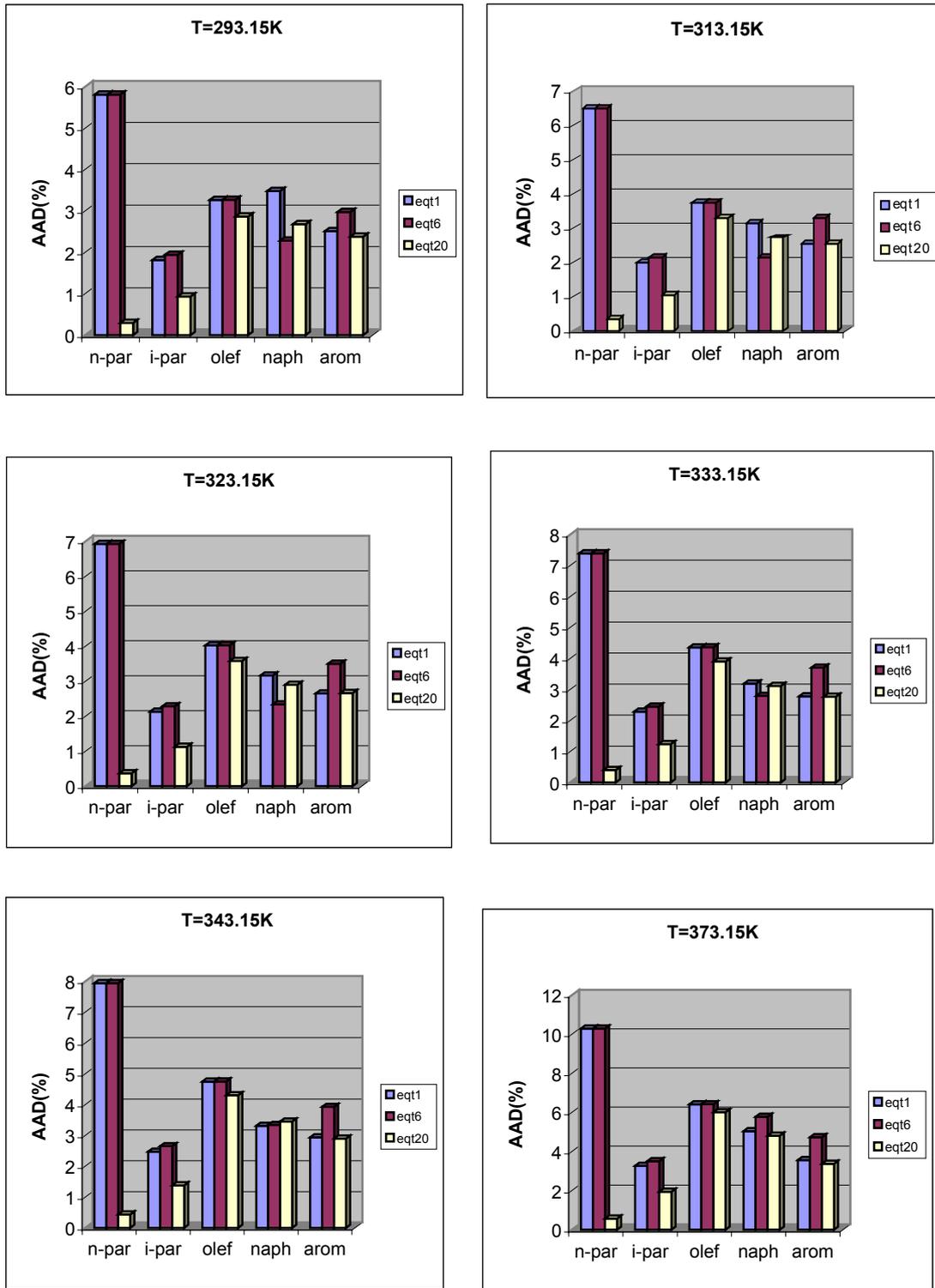


Figure 2.7 : Comparaison des déviations absolues moyennes AAD(%) des équations présélectionnées pour le calcul de la tension superficielle par la méthode de contribution de groupes avec interactions à différentes températures.

Tableau 2.10 : Les paramètres de la corrélation de contribution de groupes Avec interactions pour le calcul de la tension superficielles .

	A	B
paramètres		
p		
a	2,8273	-1497,4500
b	0,2320	-1,8336
c	1,7710	-224,7478
d	1,7710	-205,5211
m	0,1687	0,2384
n	0,1687	0,2381
termes tenant compte des groupements structuraux		
-CH ₃	-0,0838	-24,3687
-CH ₂ -	0,6674	44,2848
-CH<	2,9637	410,7076
>C<	4,4017	729,5305
=CH ₂	-1,5340	-207,2205
=CH-	1,2683	125,6999
=C<	-0,5352	260,4009
=C=	51,0000	290,0000
termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH ₃		
C(CH ₃) ₃	-3,9094	-732,0208
C(CH ₃) ₂	-2,2375	-331,6726
C(CH ₃)	-0,6673	-26,4726
C(CH ₃)C(CH ₃)	-0,0261	-18,5124
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	0,1204	5,2853
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	-0,2828	-70,8054
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	0,1783	-2,4683
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	-0,2351	-70,9199
termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	26,1885	42,3095
trans	26,7856	109,9233
termes correctifs tenant compte des effets du cycle		
Cycles à 3 C	0,5100	1,0000
Cycles à 4 C	0,5100	1,0000
Cycles à 5 C	-2,0708	-160,7003
Cycles à 6 C	-1,8888	-33,2481
Cycles à 7 C	-2,0885	-0,5859
Cycles à 8 C	-2,0484	83,1241
termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	-2,8787	-546,6631
Substitution ortho	-1,3950	-63,0289
Substitution méta	-1,4473	-58,5752
Substitution para	-3,9746	-91,2356
termes tenant compte des groupements d'interactions		
<i>n-paraffines</i>		
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,0838	-24,3687
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,2668	83,1328
CH ₃ -CH ₃	-1,1699	-49,7467
<i>i-paraffines</i>		
CH ₃ -CH-CH ₂	0,1464	3,9288
CH ₃ -CH-CH ₃	0,5701	135,5940
CH ₂ -CH ₂ -CH	-0,1061	4,9676
CH ₃ -C-CH ₃	0,4671	98,8038
CH ₃ -CH ₂ -CH	-0,5333	-104,9139
CH ₃ -C-CH ₂	0,1794	14,1299

CH ₂ -CH-CH ₂	0,3282	68,6829
CH ₃ -CH ₂ -C	0,0426	-7,8073
CH ₃ -CH-CH	-0,1836	-37,4198
CH ₂ -CH ₂ -C	0,1338	26,3029
CH ₃ -C-CH	0,4706	75,3065
CH ₃ -CH-C	-0,6310	-112,2193
CH ₂ -C-CH ₂	-0,1964	-52,4930
CH ₂ -CH-CH	0,0474	28,1382
CH-CH ₂ -CH	-0,5938	-93,5316
<i>oléfines</i>		
CH ₂ -CH ₂ -CH=	-0,2565	9,2123
CH ₂ -CH=CH ₂	-0,0988	86,0893
CH ₂ -CH=CH	-13,8234	-6,9842
CH ₃ -CH=CH-	-15,0223	-214,5970
CH ₂ -C=CH ₂	0,8476	71,7446
CH ₃ -CH ₂ -CH=	0,0121	-24,0747
CH ₃ -C=-CH ₃ -	3,3030	189,4891
CH ₃ -C=CH ₂ -	2,5841	
<i>naphènes</i>		
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,2444	-10,7003
CH ₂ -CH ₂ -CH	-1,0050	-145,5474
CH ₂ -CH-CH ₂	-2,3973	-295,1958
CH ₂ -CH-CH	-7,5524	-141,7445
CH ₂ -CH ₂ -C	-0,4049	75,6336
CH ₂ -C-CH ₂	-1,1277	-195,2480
CH-CH ₂ -CH	-26,9415	-272,3821
CH ₃ r-CHc-CH ₂ c	0,8720	144,8609
CH ₂ r-CHc-CH ₂ c	0,6169	104,6676
CH ₃ r-CHc-CHc	-7,5424	-141,7445
CH ₂ r-CH ₂ r-CHc	0,6795	207,2599
CH ₃ r-CH ₂ r-CHc	0,9860	210,4522
CH ₃ r-Cc-CH ₂ c	0,0880	-48,0618
CH ₃ r-Cc-CH ₃ r	-1,1477	-195,2480
<i>aromatiques</i>		
CH-CH=CH-	-1,5302	-45,6402
CH-CH=C-	-0,5355	-286,5085
CH=CH-C=	3,0363	183,2192
CH=C-CH=	-1,6845	-15,4297
C=CH-C=	1,2945	-112,2905
CH ₂ r-C-CH=	-1,7366	-237,0728
CH ₂ r-C=CH-	2,8993	400,0959
CH ₂ r-CH ₂ r-C=	0,5582	185,3766
CH ₃ -C=CH-	2,9448	303,7134
CH ₃ -C-CH=	-1,5740	-199,9298
CH ₃ r-CHr-C=	0,1249	1,1670

3.1.3 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES METHODES DE CALCUL DE LA TENSION SUPERFICIELLE

nous avons comparé nos corrélations avec les méthodes recommandées dans la littérature tel que la corrélation de McLeod-Sudgen (en 1923) qui relie la tension superficielle aux Parachors et aux densités des hydrocarbures à l'état liquide et vapeur tout en notant que nous avons négligé, dans notre cas, la densité à l'état de vapeur puisque l'étude ci présente s'est limitée à une température ne dépassant pas les 100°C qui est nettement inférieure aux températures d'ébullitions de la plupart des hydrocarbures, ainsi que la corrélation de Brock et Bird déduite à partir de la loi des états correspondants et celle de Goldhammer qui font intervenir, toutes les deux, les paramètres critiques des hydrocarbures.

Le tableau 2.11 et la figure 2.8 représentent les écarts par rapports aux données de tables, de nos corrélations et celles recommandées dans la littérature et cela pour des températures de 20°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 100°C.

Tableau 2.11 : Déviations absolues moyennes enregistrées par nos corrélations et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la tension superficielle .

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques
intervalle	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₅ -C ₂₄
AAD(%)					
T=293.15K					
MCGSI	1,74	2,05	3,22	2,40	2,24
MCGAI	0,29	0,93	2,86	2,67	2,16
Brock et Bird	19,67	34,57	30,92	30,38	28,98
Goldhammer	38,98	20,07	19,17	14,88	20,60
Mc Leod Sudgen	42,67	33,11	31,72	20,33	15,05
T=313.15K					
MCGSI	1,88	2,19	3,76	2,78	2,54
MCGAI	0,34	1,03	3,29	2,72	2,33
Brock et Bird	19,96	34,39	30,99	31,04	29,04
Goldhammer	37,94	18,84	18,12	14,48	21,23
Mc Leod Sudgen	41,66	32,16	29,85	19,32	15,38
T=323.15K					
MCGSI	1,96	2,29	4,16	3,13	2,71
MCGAI	0,37	1,12	3,57	2,89	2,65
Brock et Bird	20,20	34,38	31,15	31,50	29,12
Goldhammer	37,35	18,12	17,59	14,33	21,62
Mc Leod Sudgen	41,66	31,38	29,72	19,22	15,49
T=333.15K					
MCGSI	2,05	2,41	4,62	3,52	2,88
MCGAI	0,40	1,24	3,90	3,11	2,76
Brock et Bird	20,51	34,44	31,43	32,06	29,24
Goldhammer	36,70	17,33	17,08	14,26	22,06
Mc Leod-Sudgen	41,64	34,98	29,52	19,71	17,92
T=343.15K					
MCGSI	2,15	2,55	5,17	3,95	3,07
MCGAI	0,43	1,37	4,30	3,45	2,89
Brock et Bird	20,89	34,60	31,85	32,74	29,41
Goldhammer	35,98	16,46	16,57	14,22	22,56
Mc Leod-Sudgen	41,49	30,93	28,21	18,56	18,77
T=373.15K					
MCGSI	2,53	3,22	7,58	5,71	3,76
MCGAI	0,57	1,94	6,01	4,81	3,37
Brock et Bird	22,73	35,86	34,51	35,82	30,28
Goldhammer	33,20	13,24	16,49	15,33	24,56
Mc Leod- Sudgen	40,48	28,45	25,88	17,63	22,96

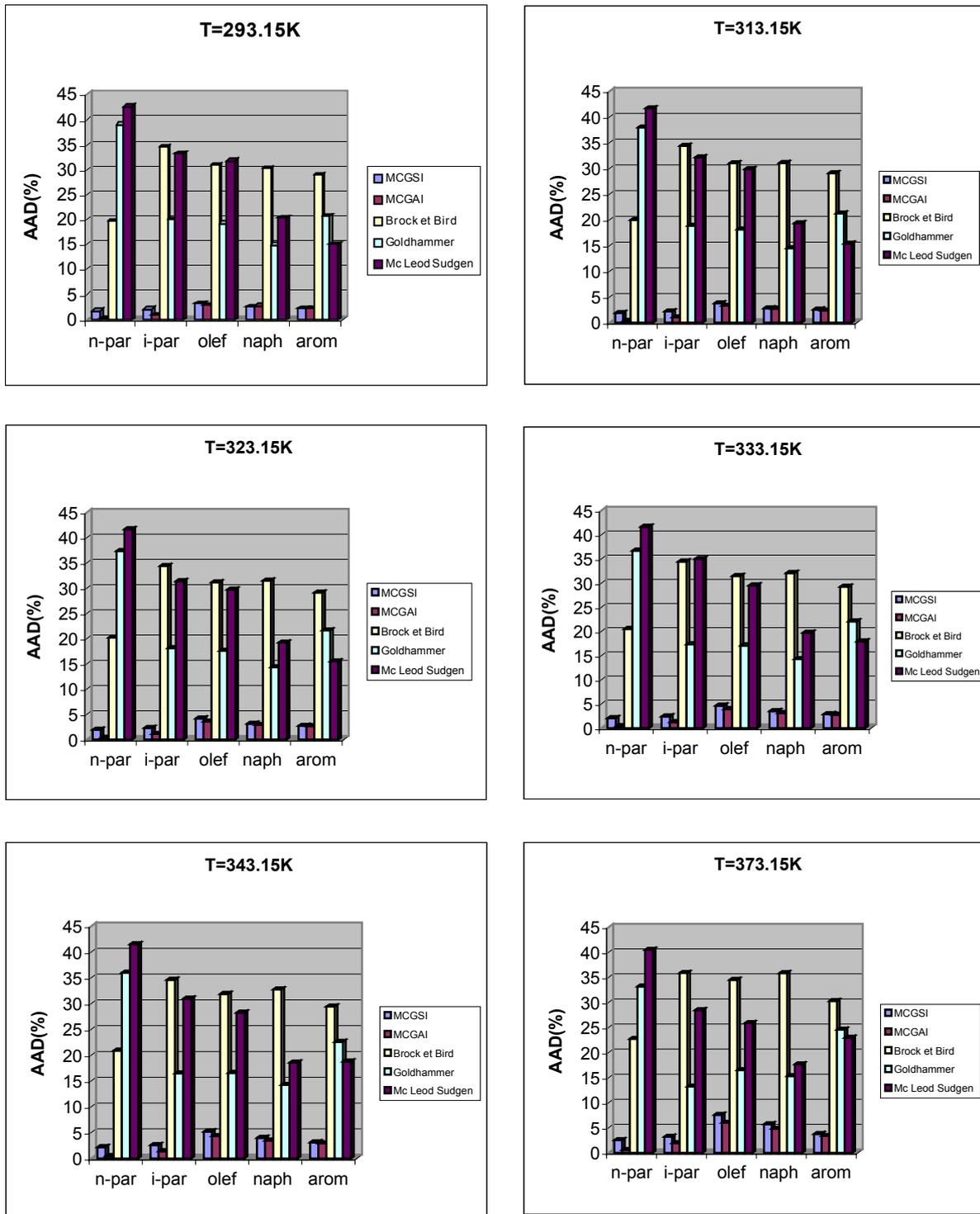


Figure 2.8 : Comparaison des corrélations proposées et celles de la littérature à différentes températures dans le cas de la tension superficielle.

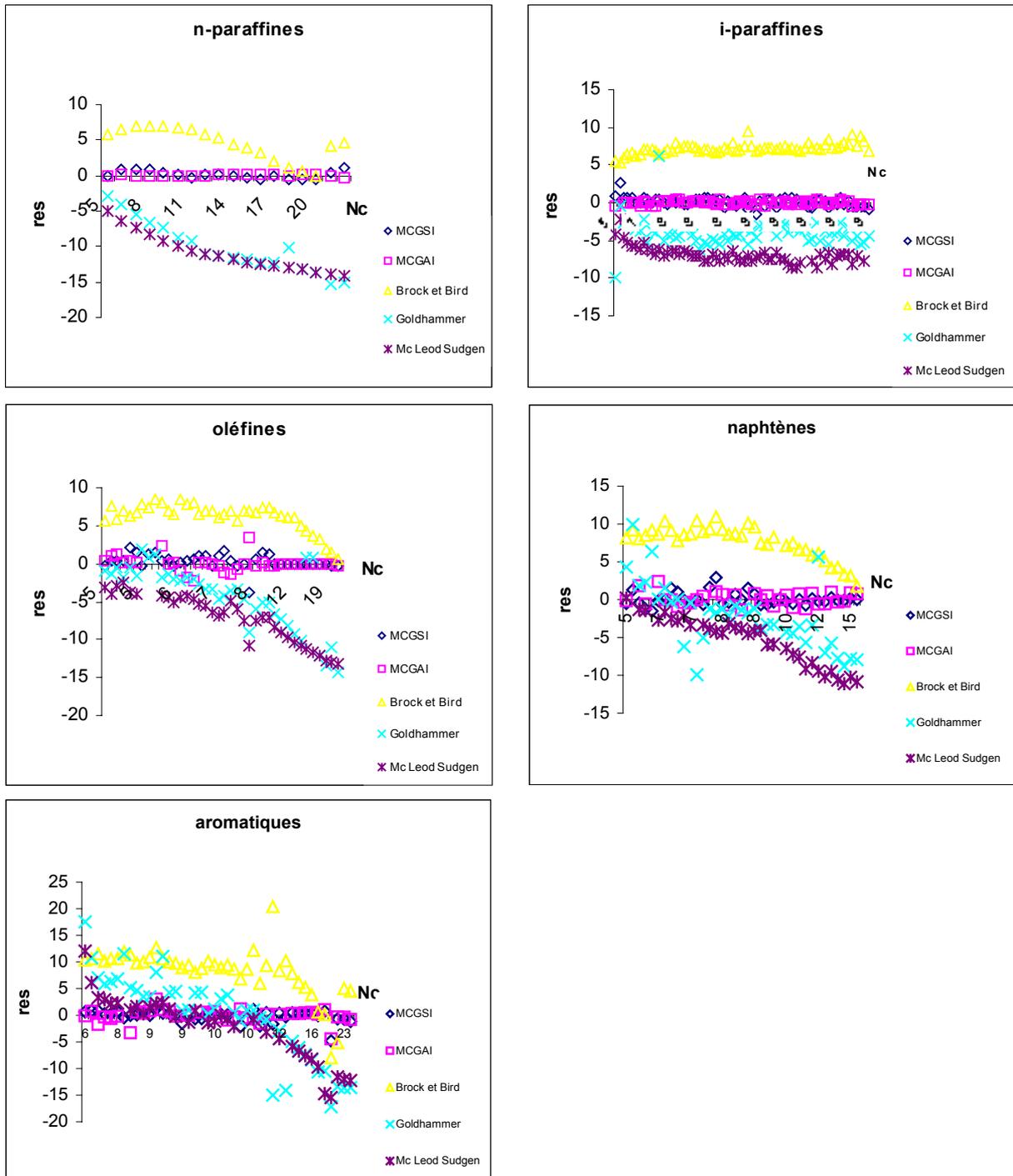


Figure 2.9.a : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielles à T=293.15K

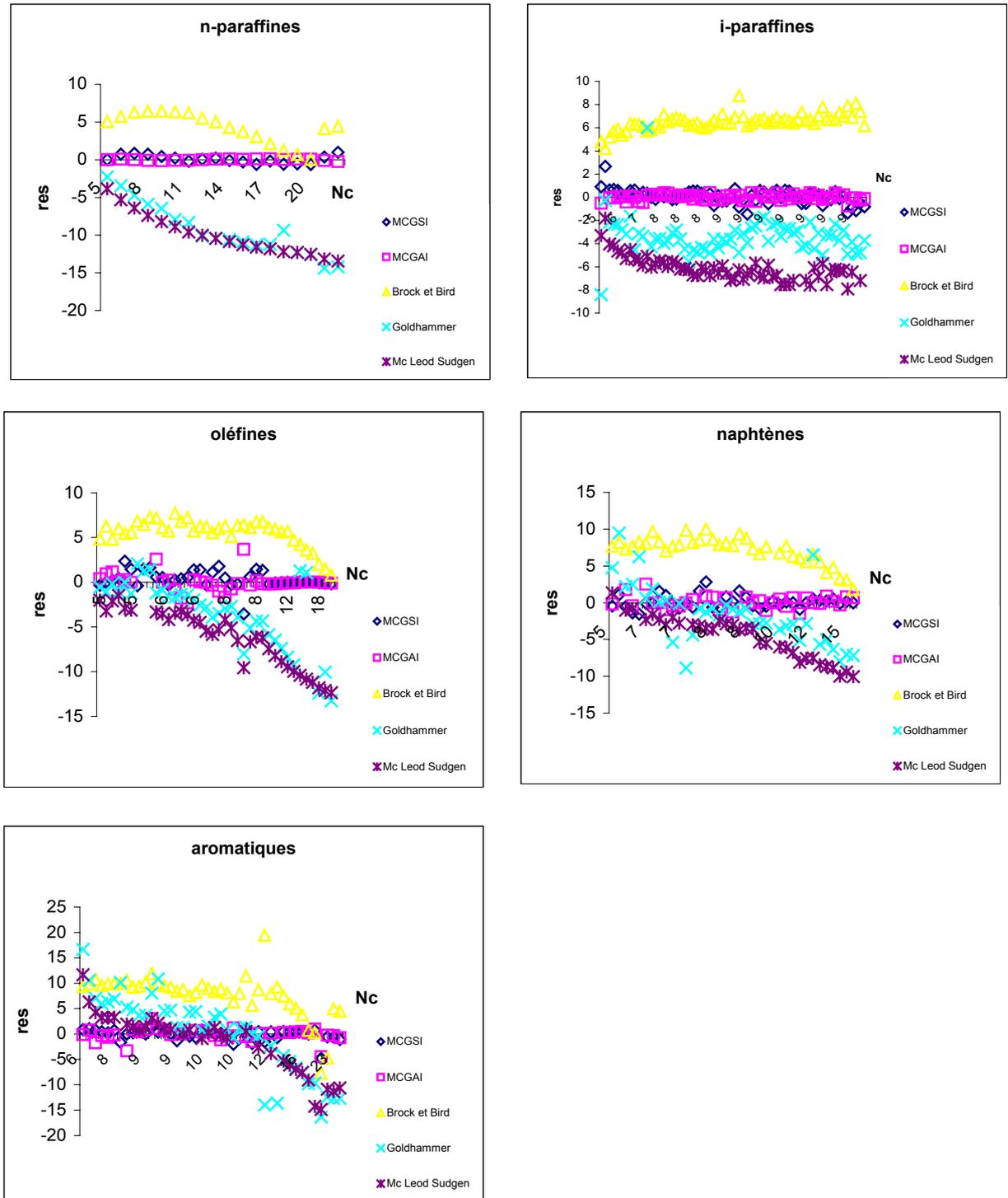


Figure 2.9.b : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à T=313.15K

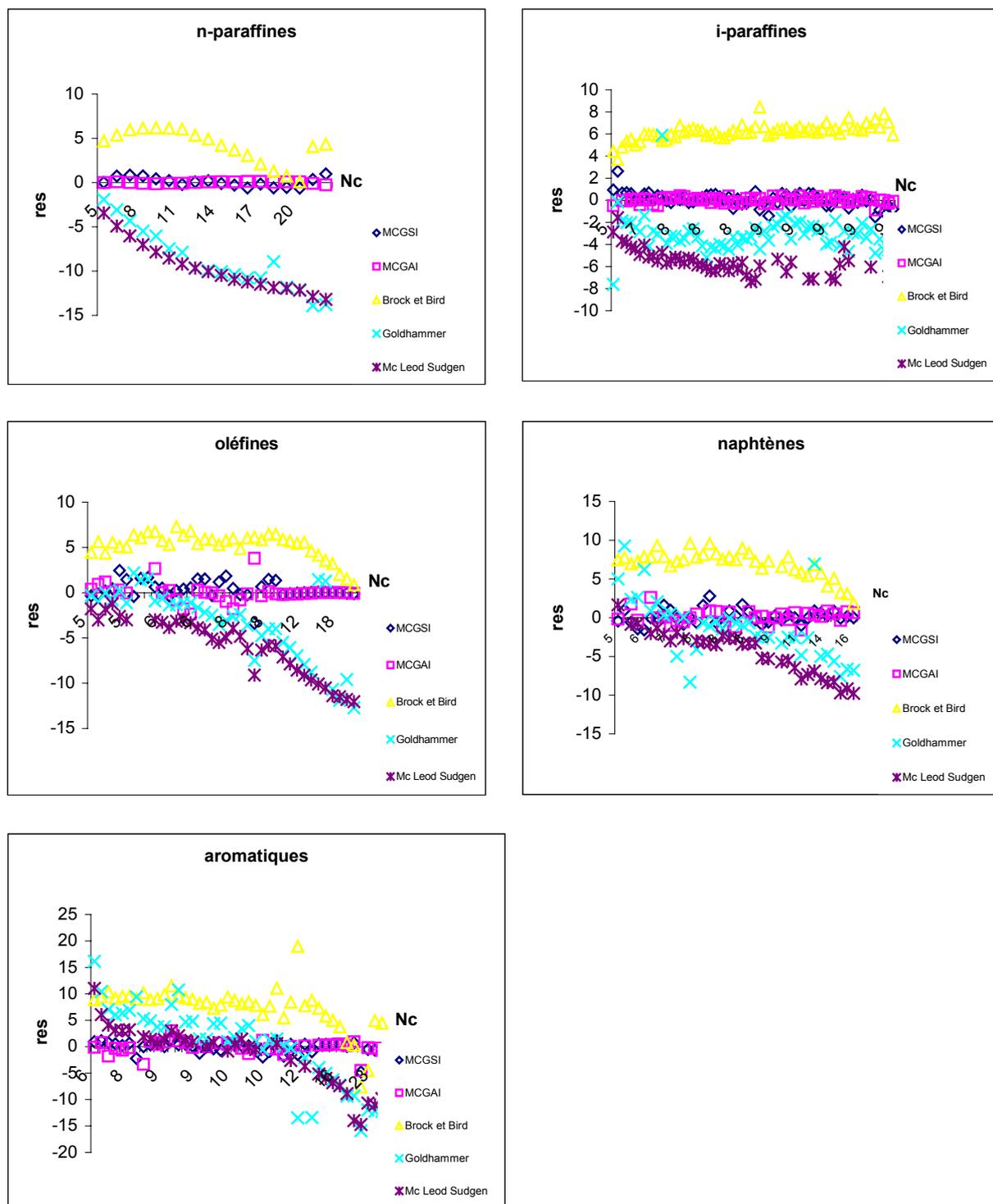


Figure 2.9.c : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à T=323.15K

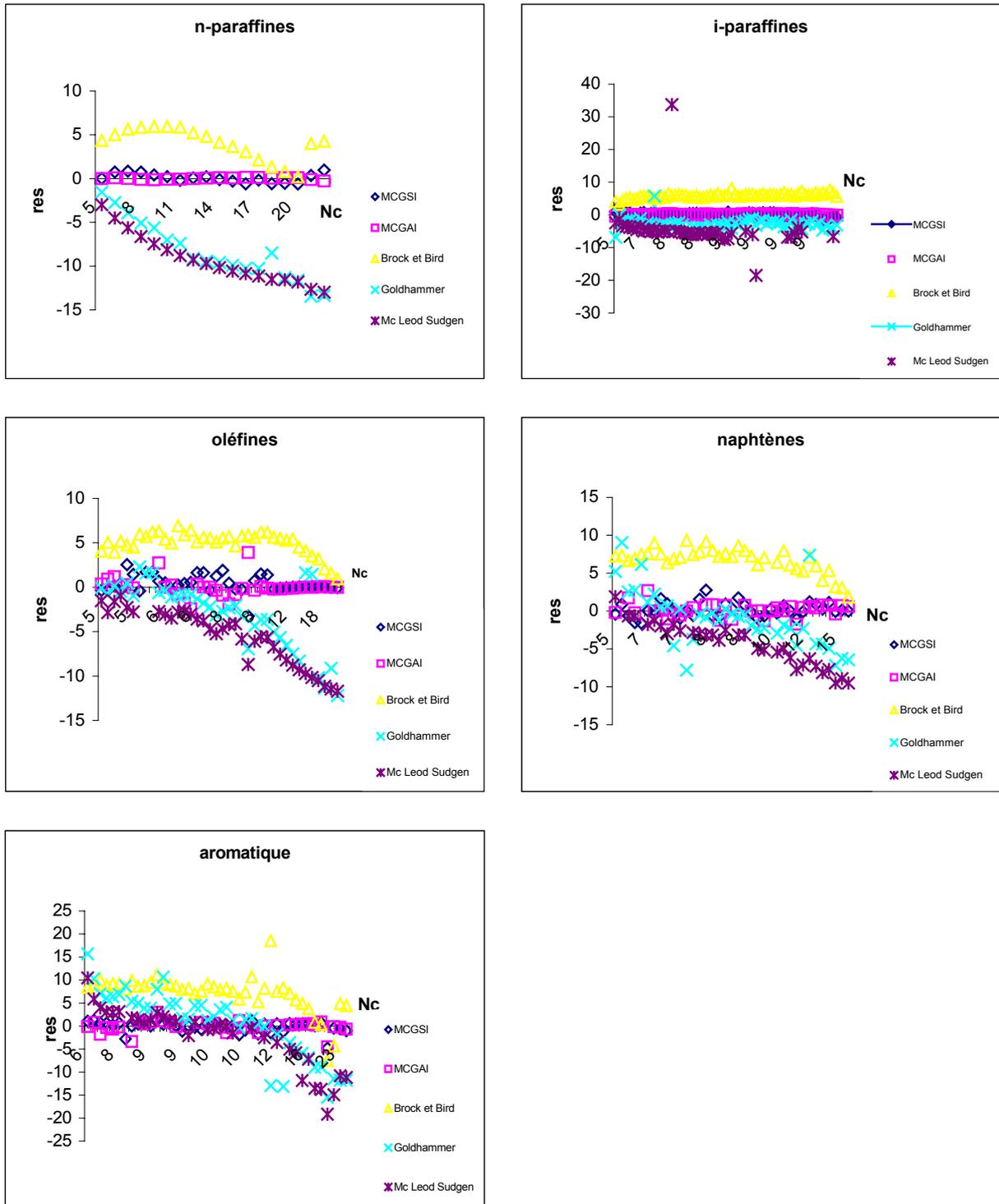


Figure 2.9.d : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à T=333.15K

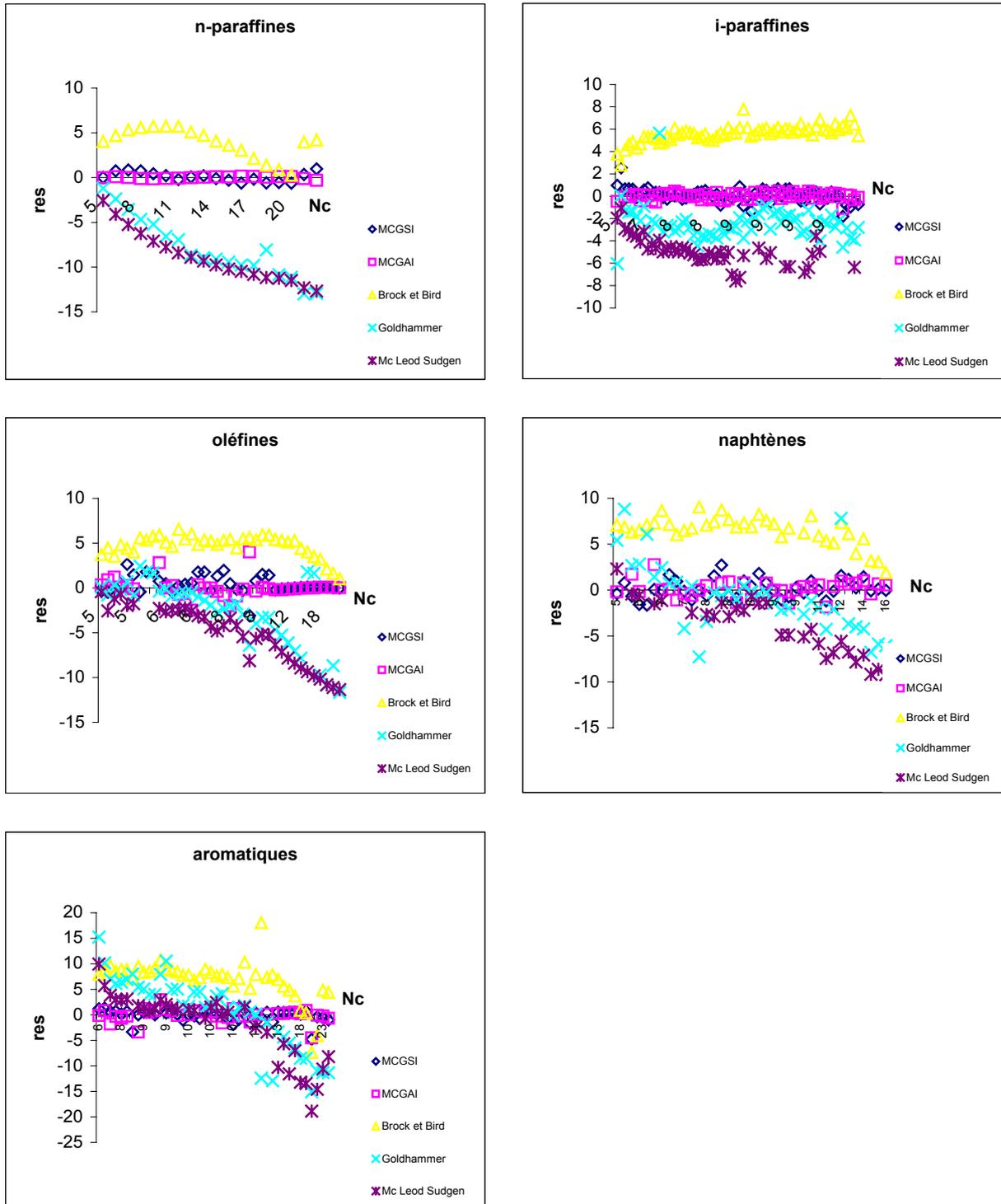


Figure 2.9.e : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à T=343.15K

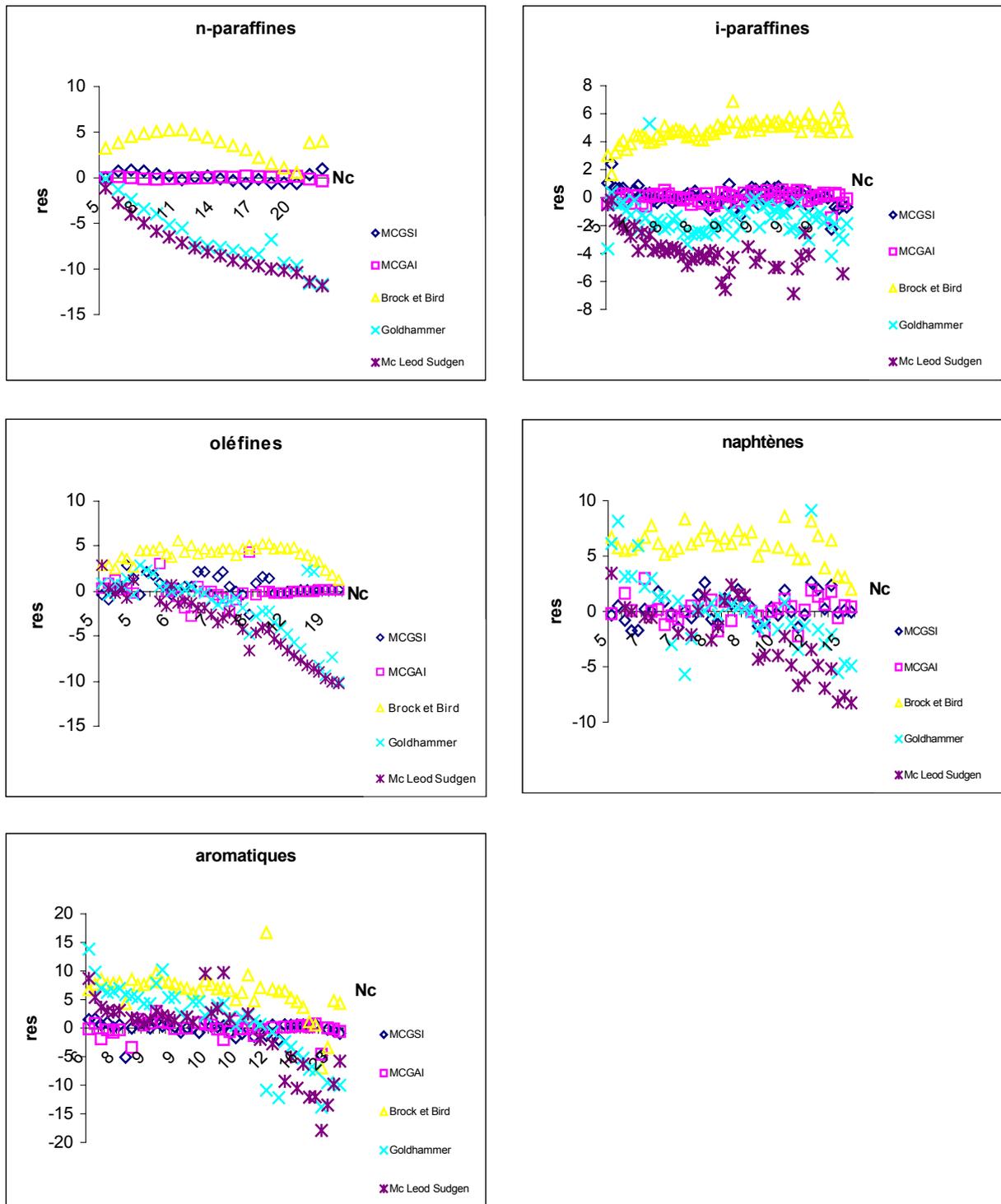


Figure 2.9.f : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à T=373.15K

Toutefois, les méthodes de contributions de groupes sans interactions et avec interactions ont donné des écarts faibles par rapport à celles de la littérature qui ont marqué de leur part, des écarts très élevés, notamment pour les n-paraffines.

Comparée à la méthode de contribution de groupes sans interactions, la méthode qui tient compte des interactions a amélioré encore plus la prédiction de la tension superficielle des différentes familles, en général, et celle des n-paraffines en particulier, sur l'intervalle de température de 20 à 100°C.

Cette comparaison dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques est illustrée par les figures 2.9.a, 2.9.b, 2.9.c, 2.9.d, 2.9.e, 2.9.f.

3.1.4 APPLICATION DES CORRELATIONS ÉTABLIES AU CALCUL DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES MÉLANGES DE COMPOSITION FINIE

Afin de tester la validité des corrélations élaborées, antérieurement, sur les mélanges simples d'hydrocarbures, et vu l'absence de données expérimentales de la tension superficielle des mélanges à des températures s'étalant sur l'intervalle 20-250°C, nous nous sommes proposés à générer une base de données comportant environ 160 mélanges équimolaires d'hydrocarbures appartenant aux trois familles paraffinique, naphthénique et aromatique et cela en appliquant la règle de mélange conventionnelle pour l'estimation de la tension superficielle :

$$T_{Smel} = \frac{\sum x_i * T_{Si}}{\sum x_i}$$

Notons bien que les propriétés de chaque constituant sont tirées des tables. Les valeurs obtenues sont portées sur le tableau 1 et 2 de l'Annexe 1, elles sont prises comme valeurs de référence pour la suite des calculs.

a. CAS DES MÉLANGES BINAIRES

Nous avons considéré une cinquantaine de mélanges binaires, dont les composants appartiennent à des familles différentes. Le calcul de la propriété consiste en premier temps, au calcul de la tension superficielle de tous les constituants présents dans chaque mélange, en utilisant, les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires établies, puis dans un deuxième temps, à la détermination de la propriété moyenne de chaque mélange au moyen de la règle d'additivité simple, et enfin pour ce qui est des performances de nos méthodes, nous avons comparé les résultats obtenus à ceux des autres méthodes disponibles dans la littérature. Nous avons résumé les principaux résultats obtenus dans le tableau 2.12 et représenté sur les graphiques des figures 2.10 et 2.11 les différents écarts moyens obtenus par les méthodes employées.

Tableau 2.12 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes pour le calcul de la tension superficielle des mélanges binaires

	MacLeod-Sudgen	Sanborn et Evans	MCGSI	MCGAI
AAD(%)				
$T=293,15K$	1,08	1,69	1,27	1,70
$T=313,15K$	0,95	1,83	1,58	1,83
$T=323,15K$	0,90	1,93	1,77	1,94
$T=333,15K$	0,85	2,06	1,99	2,06
$T=343,15K$	0,81	2,24	2,23	2,22
$T=373,15K$	0,74	3,18	3,18	2,91
Moyennes	0.89	2.16	2.00	2.11

En examinant les résultats du tableau ci-dessus, nous pourrions affirmer que d'une manière générale les méthodes employées donnent des écarts du même ordre de grandeur et ne dépassent pas les 2.2%, et s'abaissent jusqu'à 0.8% pour la méthode de Mc Leod-Sudgen. Nous pouvons tout de même confirmer la fiabilité de ces nouvelles corrélations pour le calcul de la tension superficielle des mélanges binaires étudiées.

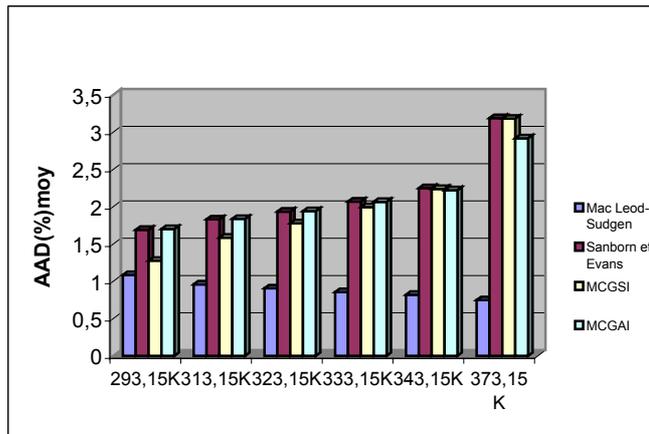


Figure 2.10 : AAD(%)_{moy} des différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des mélanges binaires

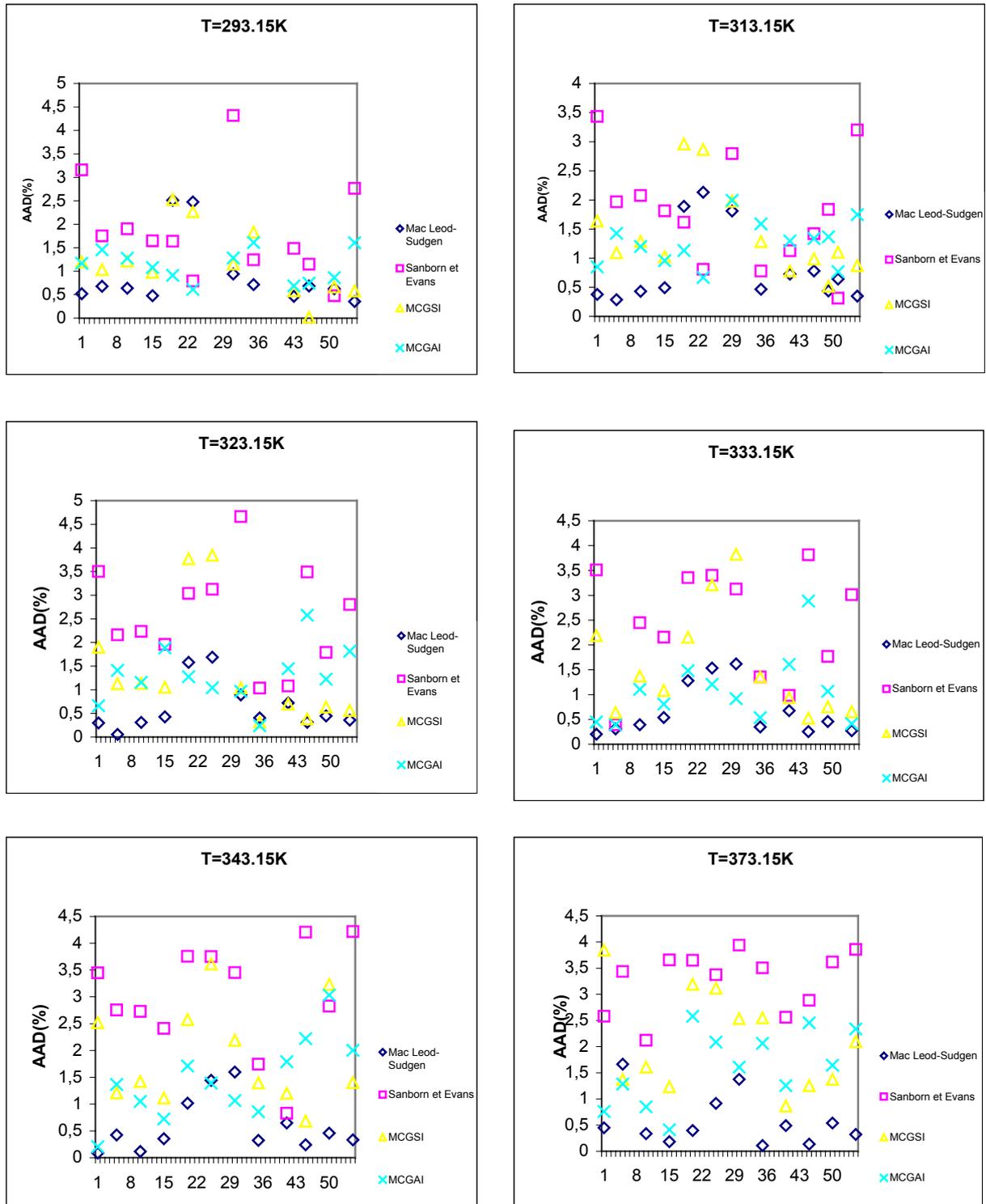


Figure 2.11 : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des mélanges binaires à différentes températures

b. CAS DES MELANGES TERNAIRES

Comme pour le cas précédant, nous avons recueilli les propriétés d'une centaine de mélanges (tableau 2 annexe1) et adopté la même démarche. Nous avons, par la suite regroupé les résultats dans le tableau 2.13 et les illustré par des graphes portés sur les figures 2.12 et 2.13.

Tableau 2.13 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes pour le calcul de la tension superficielle des mélanges ternaires.

	MacLeod-Sudgen	Sanborn et Evans	MCGSI	MCGAI
	AAD(%)			
$T=293,15K$	2,38	1,41	1,05	1,46
$T=313,15K$	2,56	1,53	1,30	1,59
$T=323,15K$	2,64	1,61	1,45	1,69
$T=333,15K$	2,72	1,72	1,62	1,82
$T=343,15K$	2,82	1,88	1,80	1,98
$T=373,18 K$	3,26	2,79	2,49	2,57
<i>Moyennes</i>	2,73	1,82	1,62	1,85

Le tableau 2.13 montre que, gros au modo, les écarts des différentes méthodes par rapport à la référence sont assez faibles à l'exception de la méthode de Mc Leod-Sudgen pour laquelle nous remarquons une légère augmentation des erreurs. Comparée à la méthode de Sorbon, notre corrélation de contribution de groupes sans interaction a tout de même amélioré la prédiction de la tension superficielle des mélanges ternaires.

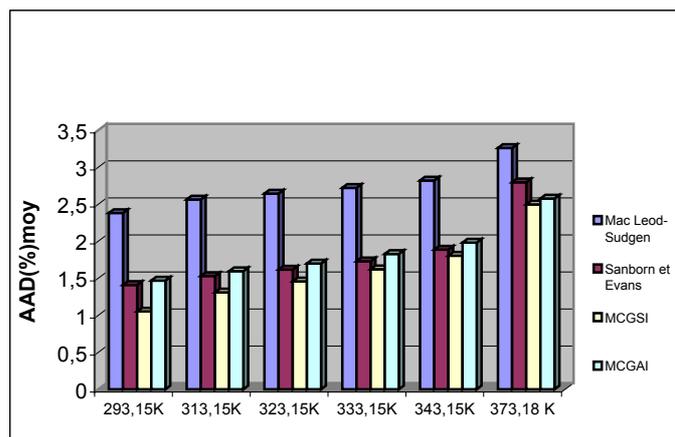


Figure 2.12 : AAD(%)_{moy} des différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des mélanges ternaires

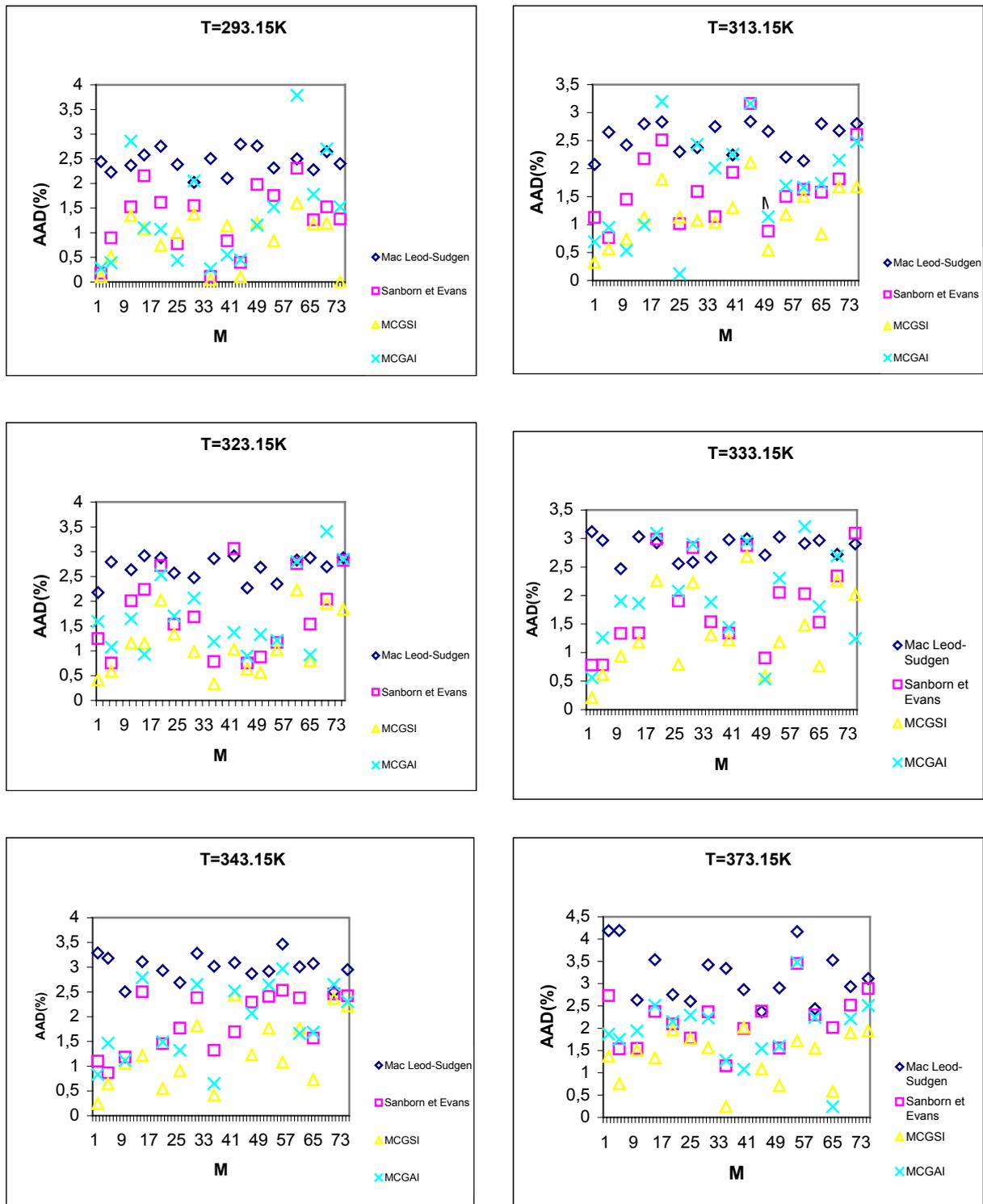


Figure 2.13 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des mélanges ternaires à différentes températures.

3.1.5 APPLICATIONS AUX FRACTIONS PETROLIERES

Dans cette partie de travail, nous avons essayé d'appliquer les corrélations déjà établies aux fractions pétrolières légères issues de la distillation pétrolière d'un brut algérien «Elagreb» dont la composition est inconnue, pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

- déterminer la masse molaire des fractions pétrolières à partir de la corrélation de Hersh
- déduire la température moyenne d'ébullition en prenant le milieu de l'intervalle d'ébullition puisque les fractions considérées sont étroites.
- calculer le Kuop de chacune des fractions par la corrélation de Watson.
- estimer la composition en paraffine, naphène et aromatique par la méthode de Riazi-Daubert.
- appliquer l'hypothèse du pseudo-composant en assimilant chaque fraction à un mélange ternaire d'une paraffine, un naphène et un aromatique ayant soit la même masse molaire que cette fraction, soit la même température d'ébullition
- déduire les propriétés des fractions par méthodes de contributions de groupes tout en appliquant la règle suivante :

$$T_{S\text{ frac}} = X_p T_{Sp} + X_n T_{Sn} + X_a T_{Sa}$$

- comparer par la suite, ces méthodes à d'autres existant dans la littératures.

Nous avons regroupé les caractéristiques des fractions légères dans le tableau 2.14 et les écarts moyens correspondants aux différentes méthodes de prédiction de la tension superficielle dans le tableau 2.15 et sur la figure 2.14.

Tableau 2.15 : Caractéristiques des fractions pétrolières légères utilisées.

	Intervalle	T _{mav} (K)	SpGr	Kuop	n20	MM	Xp	Xn	Xa	pseudocomposants		
										n-par	naph	arom
FP1	120-130	400.65	0.7460	12.02	1.4237	391.19	75.52	20.28	4.18	nC8	nC2cy6	nC2Bz
FP2	150-155	425.65	0.7640	11.98	1.4328	432.84	73.95	20.97	5.06	nC9	nC3cy6	nC3Bz
FP3	175-180	450.65	0.7813	11.94	1.4432	477.96	72.29	21.53	6.16	nC10	nC4cy6	nC4Bz
FP4	195-200	470.65	0.7926	11.94	1.4484	519.65	71.65	21.86	6.48	nC11	nC5cy6	nC5Bz

Tableau 2.15 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des fractions pétrolières légères.

	MacLeod-Sudgen	Sanborn-Evans	MCGSI	MCGAI
	AAD(%)			
T=293,15K	0,54	0,83	0,96	0,34
T=313,15K	0,39	0,95	1,02	0,30
T=323,15K	0,52	1,07	1,05	0,33
T=333,15K	0,53	1,24	1,09	0,36
T=343,15K	0,51	1,46	1,14	0,40
T=373,15K	0,48	2,58	1,29	0,54
Moyennes	0,50	1,36	1,09	0,38

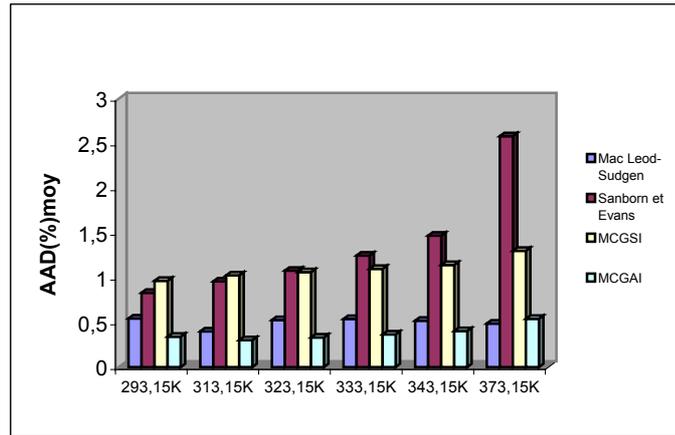


Figure 2.14 : $AAD(\%)_{moy}$ des différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des fractions pétrolières légères

Ainsi, nous constatons que notre méthode de contribution de groupe avec interactions présente l'écart le plus faible par rapport à la référence et ce malgré les hypothèses émises à savoir la simulation des fractions à des mélanges ternaires de pseudo-composants et l'hypothèse sur l'additivité de la propriété étudiée, quand à la méthode de contributions de groupes sans interactions, donne des écarts assez acceptables comparativement aux autres méthodes considérées.

En conclusion, les corrélations établies permettent d'approcher les valeurs de la tension superficielle des hydrocarbures purs, de leurs mélanges binaires et ternaires ainsi que les fractions légères et étroites et les résultats obtenus sont aussi bon que ceux de certaines méthodes proposées par la littérature et meilleurs que d'autres. De plus les hypothèses émises sur l'additivité de la propriété et l'adoption des pseudocomposant semblent compatibles.

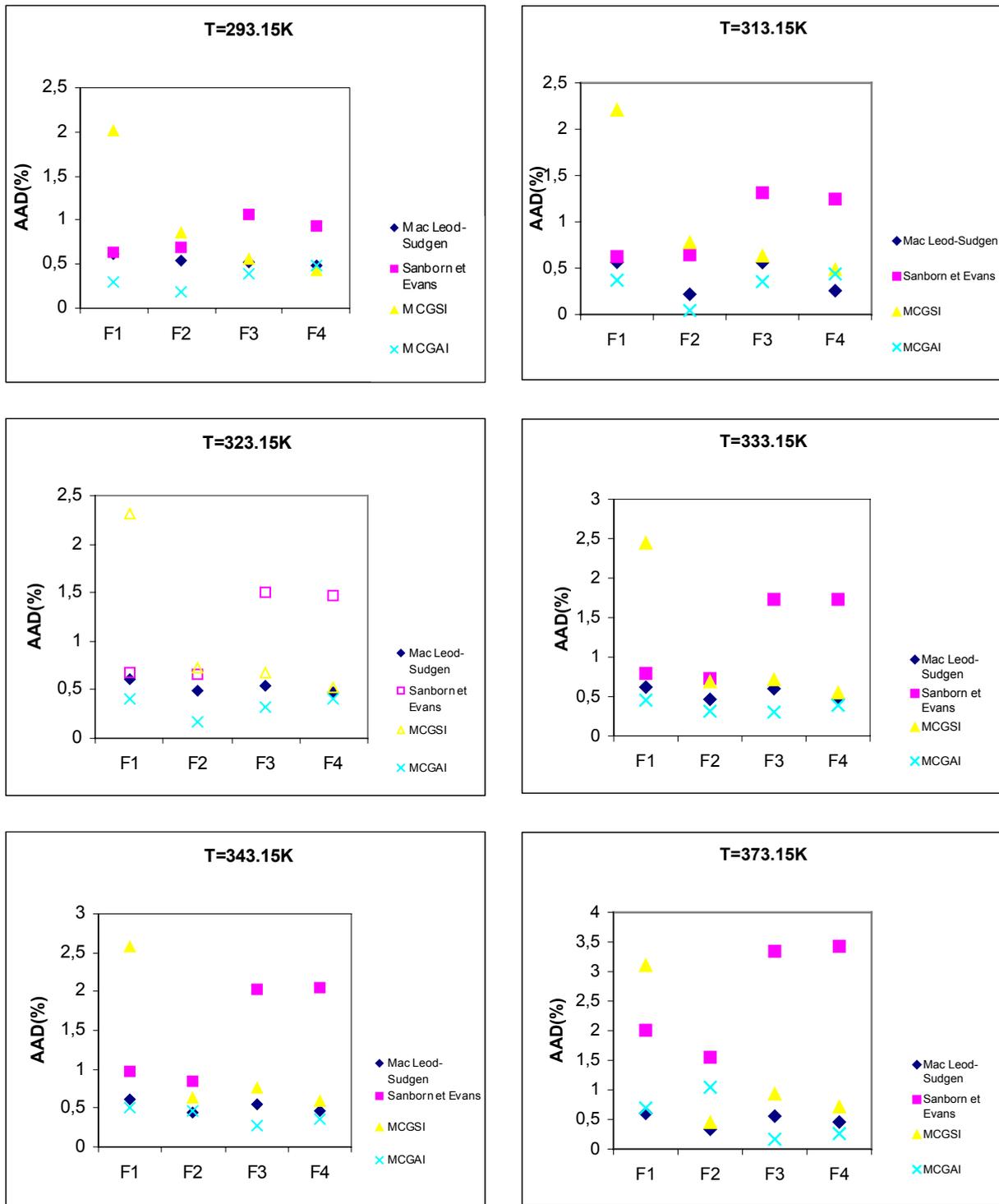


Figure 2.15 : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la tension superficielle des fractions pétrolières légères.

3.2 LA VISCOSITE

La seconde propriété entamée dans le cadre de ce travail est la viscosité des hydrocarbures purs, dont les valeurs ont été recueillies pour plusieurs températures et introduites dans le logiciel de statistique Curve pour obtenir une équation mathématique de forme générale

$$\ln \eta = A + B/T \quad 3.2$$

et dont le R^2 varie entre 0.96 et 0.99.

Une fois les paramètres A et B de chaque hydrocarbure de la base de données déterminés, leurs analyses par régression multilinéaire est élaborée, par la suite, pour la procédure mettant en œuvre les contributions des groupements structuraux et l'autre qui tient compte des groupements d'interactions de plus de ceux de la structure.

3.2.1 CAS DE LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE SANS INTERACTIONS(MCGSI)

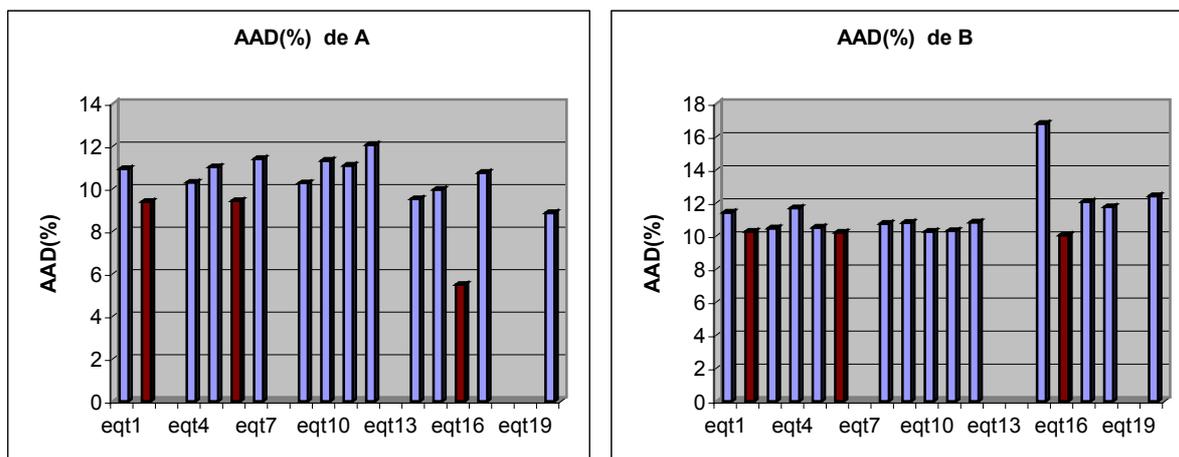
Le traitement des données expérimentales de A et B par le logiciel « sigma- plot » a permis de dresser les tableau 2.16 et 2.17 ci-après.

Tableau 2.16 : Déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour la constante A.

	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	naphtènes	aromatiques	AAD_{moy}(%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	5,02	20,72	5,77	10,66	12,47	10,93
equation2	4,35	18,42	5,34	8,08	10,74	9,386
equation3	-	-	-	-	-	-
equation4	3,81	19,31	5,10	10,56	12,65	10,29
equation5	3,52	20,29	4,86	10,81	15,60	11,02
equation6	3,52	14,76	4,84	10,84	13,12	9,42
equation7	4,04	21,20	5,25	9,39	17,12	11,40
equation8	-	-	-	-	-	-
equation9	3,81	19,30	4,65	10,40	13,13	10,26
equation10	5,02	20,72	5,77	10,65	14,44	11,32
equation11	2,85	21,28	5,59	13,17	12,55	11,09
equation12	4,5	23,54	6,03	12,97	13,29	12,06
equation13	-	-	-	-	-	-
equation14	2,60	22,35	3,60	9,31	9,68	9,51
equation15	4,02	17,14	7,34	9,78	11,46	9,95
equation16	1,48	3,84	5,98	8,19	7,91	5,48
equation17	2,08	22,87	5,98	10,86	11,98	10,75
equation18	-	-	-	-	-	-
equation19	-	-	-	-	-	-
equation20	3,51	18,69	4,67	8,09	9,30	8,85

Tableau 2.17 : Déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour le calcul de B.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{moy} (%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation 1	13,72	6,23	11,79	11,52	13,80	11,41
equation 2	10,00	7,55	9,50	12,23	12,01	10,26
equation 3	8,25	9,56	11,01	12,84	10,63	10,45
equation 4	9,89	6,98	8,32	16,48	16,71	11,68
equation 5	6,93	12,43	9,34	11,45	10,94	10,21
equation 6	13,73	6,23	11,80	11,53	11,69	11,00
equation 7	-	-	-	-	-	-
equation 8	9,65	9,63	10,89	12,46	11,05	10,73
equation 9	4,42	14,67	12,98	10,87	11,09	10,80
equation 10	11,48	6,54	10,19	11,10	11,99	10,26
equation 11	9,42	7,55	8,37	14,37	11,79	10,30
equation 12	6,76	10,74	9,96	13,8	12,84	10,82
equation 13	-	-	-	-	-	-
equation 14	-	-	-	-	-	-
equation 15	2,34	11,32	12,89	28,71	28,71	16,79
equation 16	9,42	7,54	8,72	13,76	10,73	10,03
equation 17	2,79	15,59	11,83	15,04	15,04	12,05
equation 18	6,78	13,02	13,56	13,96	11,45	11,75
equation 19	-	-	-	-	-	-
equation 20	9,41	9,13	10,12	19,06	14,28	12,40

Figure 2.16 : Comparaison des déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par F(θ) pour le calcul de A et B

Le tracé des histogrammes représentant, les écarts enregistrés par les différentes formes de l'équation $F(\theta)$ (figure 2.16) montrent que ces derniers sont plus ou moins élevés et que les équations 3,8,14,18 et 19 n'ont pas été prises en considération dans le cas du paramètre A et les équations 8, 14 et 19 pour le B, cela est dû à la divergence de l'algorithme de Lenvenberg pour chacun des cas traité. En dépit de cela, nous avons sélectionné les équations 2,6 et 16 puisque elles enregistrent les écarts les plus faibles relativement aux autres équations.

L'estimation de la viscosité par ces trois équations a donné des déviations moyennes par rapport à L'expérience assez importantes, elles sont portées sur le tableau 2.18 et représentées par les figures 2.17 et 2.18.

Nous remarquons que ces erreurs diminuent quand la température de l'hydrocarbure augmente, ils sont élevés pour les deux familles aromatique et oléfinique et moins considérables pour les i-paraffines et les naphthènes. Malgré cela, notre choix s'est porté sur l'équation 16 comme étant l'équation la plus adaptée pour la prédiction de la viscosité des hydrocarbures par contributions de groupes sans interactions ; ses paramètres sont donnés par le tableau 2.19.

Tableau2.18: Les déviations absolues moyennes enregistrée par les équations présélectionnées pour le calcul de la viscosité à différentes température.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphthènes	aromatiques	AAD _{mov} (%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
AAD(%)						
T=293.15K						
equation2	17,37	25,65	26,51	24,27	26,56	24,07
equation6	26,75	23,76	17,99	16,13	28,53	22,64
equation16	21,02	13,78	26,55	18,75	28,47	21,71
T=310.15K						
equation2	16,85	25,07	26,52	21,07	24,90	22,88
equation6	24,87	23,89	16,40	15,23	30,63	22,21
equation16	20,67	13,60	25,56	20,07	26,45	21,27
T=323.15K						
equation2	16,47	24,68	26,51	18,94	24,25	22,17
equation6	23,56	24,05	15,39	15,02	32,20	22,04
equation16	21,69	12,81	24,88	17,71	23,49	20,12
T=343.15K						
equation2	15,93	24,16	26,49	15,96	23,80	21,27
equation6	21,72	24,29	14,00	15,25	34,64	21,98
equation16	21,07	12,71	24,00	15,94	21,34	19,01
T=372.05K						
equation2	15,19	23,52	26,43	12,35	24,12	20,32
equation6	19,30	24,73	12,17	16,16	38,79	22,23
equation16	19,41	12,36	22,92	15,115	23,70	18,70

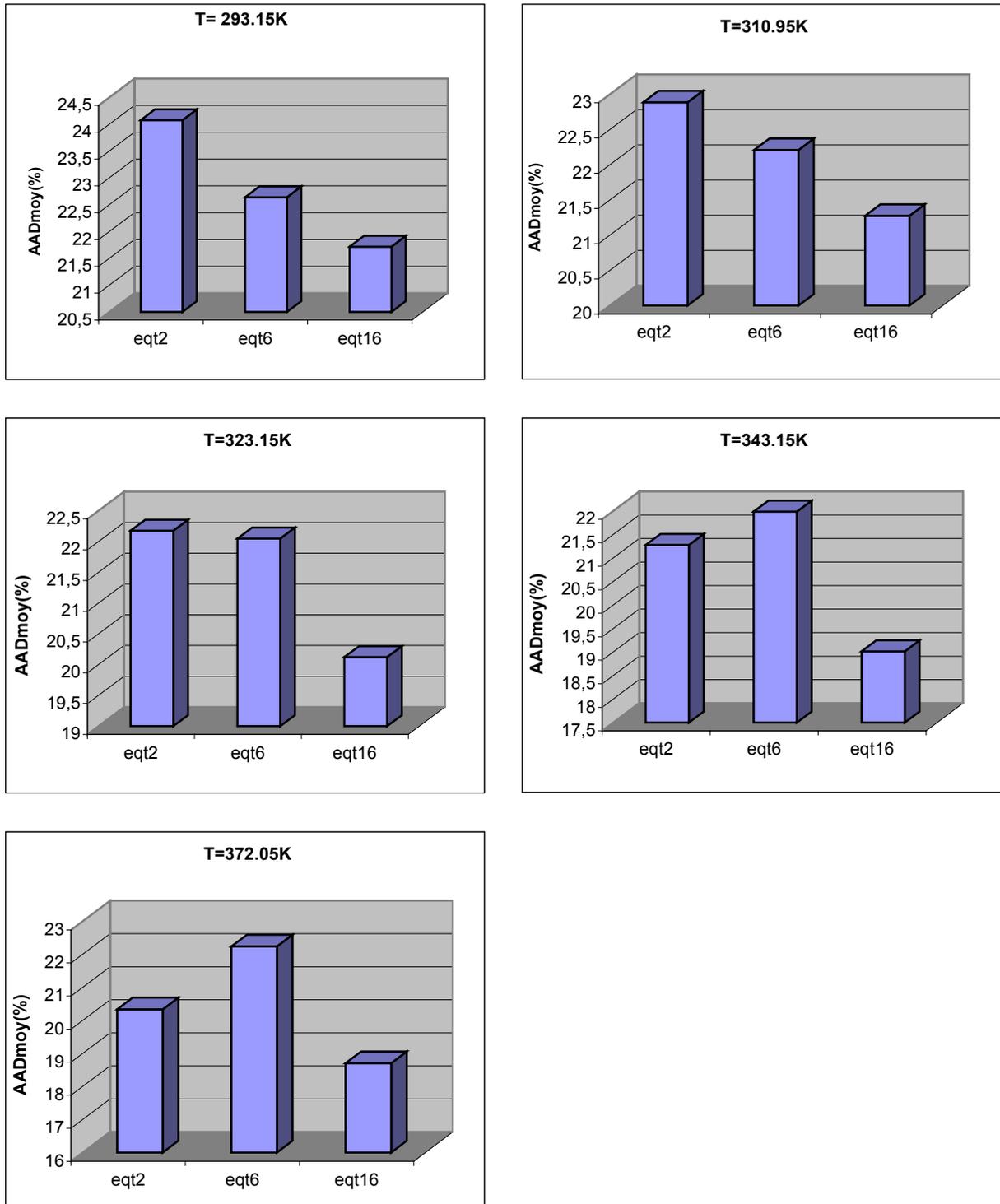


Figure 2.17 : $AA D_{moy}(\%)$ des équations présélectionnées pour le calcul de la viscosité par la méthode de contribution de groupes sans interactions à différentes températures

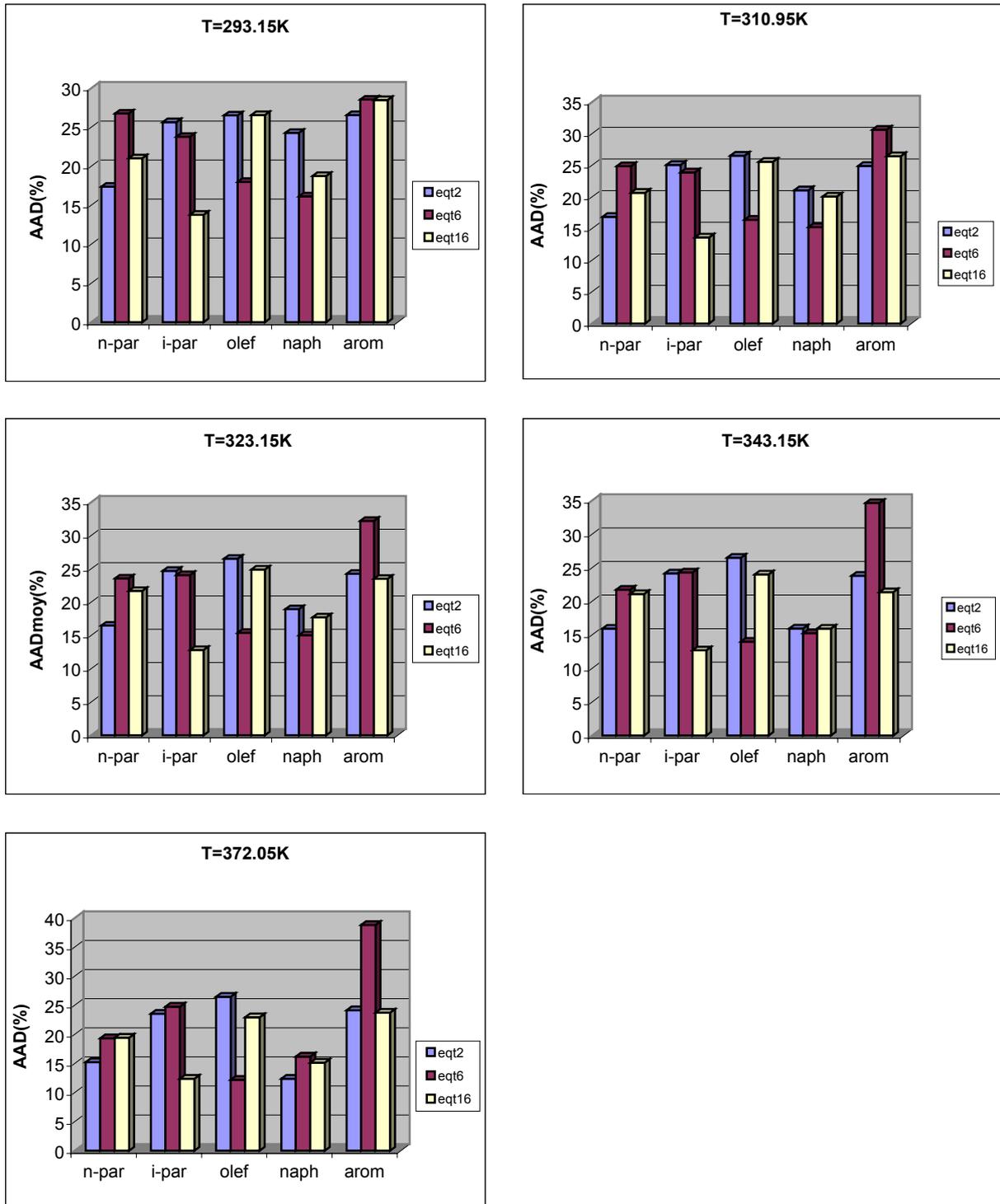


Figure 2.18 : Comparaison des déviations absolues moyennes $AAD(\%)_{moy}$ des equations présélectionnées pour le calcul de la viscosité par méthode de contribution de groupes sans interactions à différentes températures

Les paramètres de l'équation 16 choisie pour le calcul de la viscosité des hydrocarbures purs par contribution de groupes sans interactions sont portés sur le tableau ci-dessous.

Tableau 2.19 : les paramètres de la corrélation de contribution de groupes sans interactions pour le calcul de la viscosité.

	A	B
les paramètres		
p		
a	1,8275	-3041,2938
b	-1,1295	-24,1318
c	-104,1550	123,4248
d	0,9726	123,4248
m	-0,9260	0,6845
n	1,0229	0,6845
termes tenant compte des groupements structuraux		
-CH ₃	0,9949	51,8491
-CH ₂ -	13,2771	10,4903
-CH<	11,8782	-17,9029
>C<	18,2338	-44,1968
=CH ₂	71,0293	48,6081
=CH-	-7,4733	9,7354
=C<	-109,0855	-28,2010
=C=	114,0000	0,0100
termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH ₃		
C(CH ₃) ₃	-15,2652	-14,9489
C(CH ₃) ₂	0,7977	-16,2411
C(CH ₃)	20,4659	-7,0298
C(CH ₃)C(CH ₃)	-10,9559	-0,0516
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	-12,4339	3,9273
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	-6,4011	2,1380
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-2,5747	5,9729
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	100,7055	31,1907
termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	14,2641	-7,9212
trans	14,0475	-7,8247
termes correctifs tenant compte des effets du cycle		
Cycles à 3 C	1	1
Cycles à 4 C	1	1
Cycles à 5 C	12,2480734	65,3076885
Cycles à 6 C	49,2742902	98,1485255
Cycles à 7 C	-	-
Cycles à 8 C	-	-
termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	-68,9222161	113,005731
Substitution ortho	241,095297	-15,7433564
Substitution méta	223,966797	-37,7552673
Substitution para	237,774616	-39,8917533
Substitution1-2-3	242,318334	-20,8102608
Substitution1-2-4	241,235591	1,74588903
Substitution1-3-5	-	-
Substitution1-2-4-5	250,548785	13,829112
Substitution1-2-3-4	-	-
Substitution1-2-3-5	-	-
Substitution1-2-3-4-5	-	-

3.2.2 CAS DE LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES AVEC INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES

L'application de cette procédure sur les paramètres A et B de l'équation généralisée (3.2), ainsi que leur comparaison avec ceux de la référence, nous a donné des déviations moyennes absolues que nous avons porté sur les tableaux 2.20 et 2.21 et les figure 2.19.a et 2.19.b.

Tableau 2.20 : Déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations F(θ) pour le calcul A.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{mov} (%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	3,04	2,43	3,05	7,39	5,47	4,28
equation2	3,58	2,06	11,17	9,34	6,80	6,59
equation3	49,17	3,45	16,84	16,32	14,91	20,14
equation4	2,27	2,14	2,52	7,82	6,59	4,27
equation5	2,61	2,40	1,98	10,63	6,65	4,85
equation6	3,94	2,36	2,04	7,08	5,42	4,17
equation7	3,53	2,10	7,53	9,17	17,02	7,87
equation8	46,88	3,36	17,21	15,26	16,72	19,89
equation9	3,27	3,27	3,20	18,26	12,82	8,17
equation10	2,61	2,36	2,02	10,54	6,59	4,82
equation11	5,03	22,05	17,70	4,31	3,04	10,42
equation12	2,04	20,71	9,44	13,83	13,49	11,90
equation13	47,29	3,42	15,49	12,59	14,61	18,68
equation14	2,63	2,86	3,92	13,70	6,48	5,92
equation15	2,60	2,02	3,47	8,38	4,89	4,27
equation16	1,83	3,20	10,98	7,86	7,93	6,36
equation17	2,14	2,45	4,37	8,13	8,13	5,04
equation18	26,35	3,37	23,17	18,50	21,79	18,64
equation19	1,41	9,94	27,84	17,79	27,61	16,92
equation20	2,59	2,12	6,45	7,40	5,00	4,71

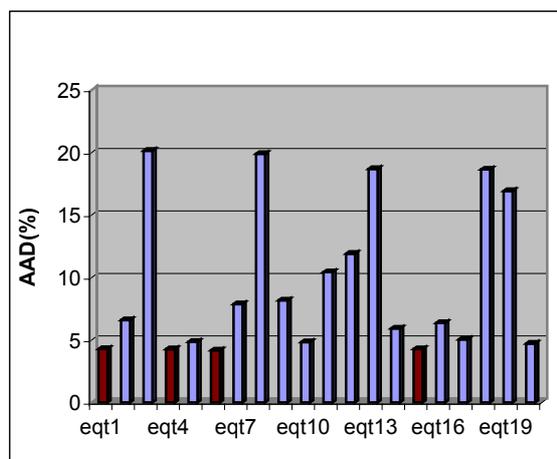


Figure 2.19.a : les déviations absolues moyennes enregistrées pour le paramètre A

Tableau 2.21 : Déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations F(θ) pour le calcul du paramètre B.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphènes	aromatiques	AAD _{mo} (%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
	AAD(%)					
equation1	11,99	3,30	4,64	9,48	6,61	7,20
equation2	9,31	5,39	10,20	13,01	9,60	9,50
equation3	11,24	3,30	4,81	11,84	20,71	10,38
equation4	9,73	2,76	4,08	12,03	7,03	7,13
equation5	11,15	2,81	5,25	21,80	7,84	9,77
equation6	10,98	3,29	5,66	9,00	6,64	7,11
equation7	9,31	3,70	4,47	12,78	7,03	7,46
equation8	11,41	3,29	4,98	11,20	8,64	7,91
equation9	9,73	12,89	13,70	11,97	5,65	10,79
equation10	11,13	4,60	7,01	16,58	10,78	10,02
equation11	9,35	3,48	4,52	11,94	6,91	7,24
equation12	8,40	3,14	4,09	15,50	7,16	7,66
equation13	9,37	3,87	4,08	13,08	7,33	7,54
equation14	8,82	7,60	5,02	14,73	6,56	8,55
equation15	9,01	6,18	4,00	13,09	10,64	8,58
equation16	9,37	3,82	8,08	12,06	7,18	8,10
equation17	8,29	3,15	6,17	12,13	7,26	7,40
equation18	9,12	3,67	7,56	11,92	7,04	7,86
equation19	8,95	5,80	13,88	15,36	18,69	12,54
equation20	8,69	6,92	8,62	11,62	11,23	9,41

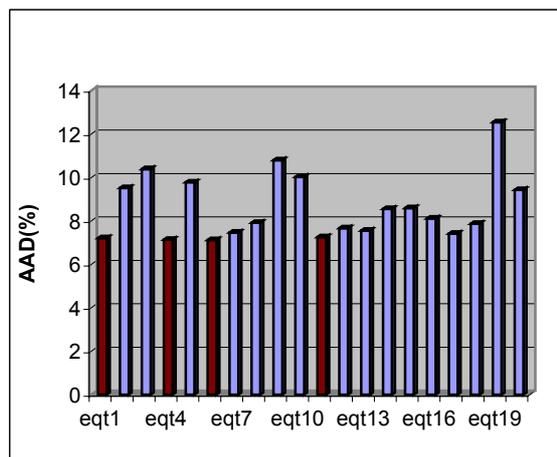


Figure 2.19.b : Les déviations absolues moyennes enregistrées pour le paramètre B

Nous remarquons que, d'une manière générale, les erreurs sur le A et B ont diminué par rapport à ceux de la méthode de contributions de groupes sans interactions. Dans une première étape nous avons sélectionné les équations 1,4 et 6 comme étant les équations qui donnent relativement les plus faibles erreurs.

En calculant les viscosités des hydrocarbures par les équations 1,4 et 6 préalablement sélectionnées, et ceci à différentes températures 20°C,37,8°C,50°C, et 98,7°C et en comparant les résultats obtenus avec les données des tables pris comme référence. Nous avons recueilli les résultats dans le tableau 2.22 et les illustré par les graphiques des figures 2.20 et 2.21.

Toutefois, nous avons comparé les pouvoirs d'extrapolation de ces équations quand le nombre de carbone est élevé. En prenant comme référence l'équation de Merhota (1991)et nous avons retenu l'équation 6 pour la prédiction de la viscosité par méthode de contribution de groupes avec interactions

Tableau 2.22 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les équations présélectionnées pour le calcul de la viscosité à différentes température.

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphtènes	aromatiques	AAD _{mov} (%)
	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₄	
AAD(%)						
T=293.15K						
equation1	23,75	4,46	10,21	17,94	14,96	14,27
equation4	19,49	4,71	6,52	15,22	13,59	11,91
equation6	14,55	4,81	12,85	10,79	7,95	10,19
T=310.95K						
equation1	21,90	4,29	9,18	16,52	13,16	13,01
equation4	18,58	4,62	5,92	12,93	13,74	11,16
equation6	15,36	4,61721947	11,33	11,08	8,19	10,11
T=323.15K						
equation1	20,62	4,23	8,46	15,68	12,26	12,25
equation4	18,00	4,57	5,51	11,31	13,95	10,67
equation6	14,53	4,52	10,28	9,63	5,50	8,89
T=343.15K						
equation1	18,81	4,18	7,52	14,59	11,49	11,32
equation4	17,19	4,52	4,94	9,70	14,24	10,12
equation6	13,94	4,46	8,85	8,89	6,7020335	8,57
T=372.05						
equation1	16,87	4,25	6,41	13,32	11,23	10,42
equation4	16,10	4,52	4,26	10,31	14,68	9,97
equation6	13,99	4,51	7,03	9,18	9,35	8,81

Nous portons sur le tableau 2.23 les paramètres de l'équation choisie pour la détermination de la viscosité par contribution de groupes avec interactions.

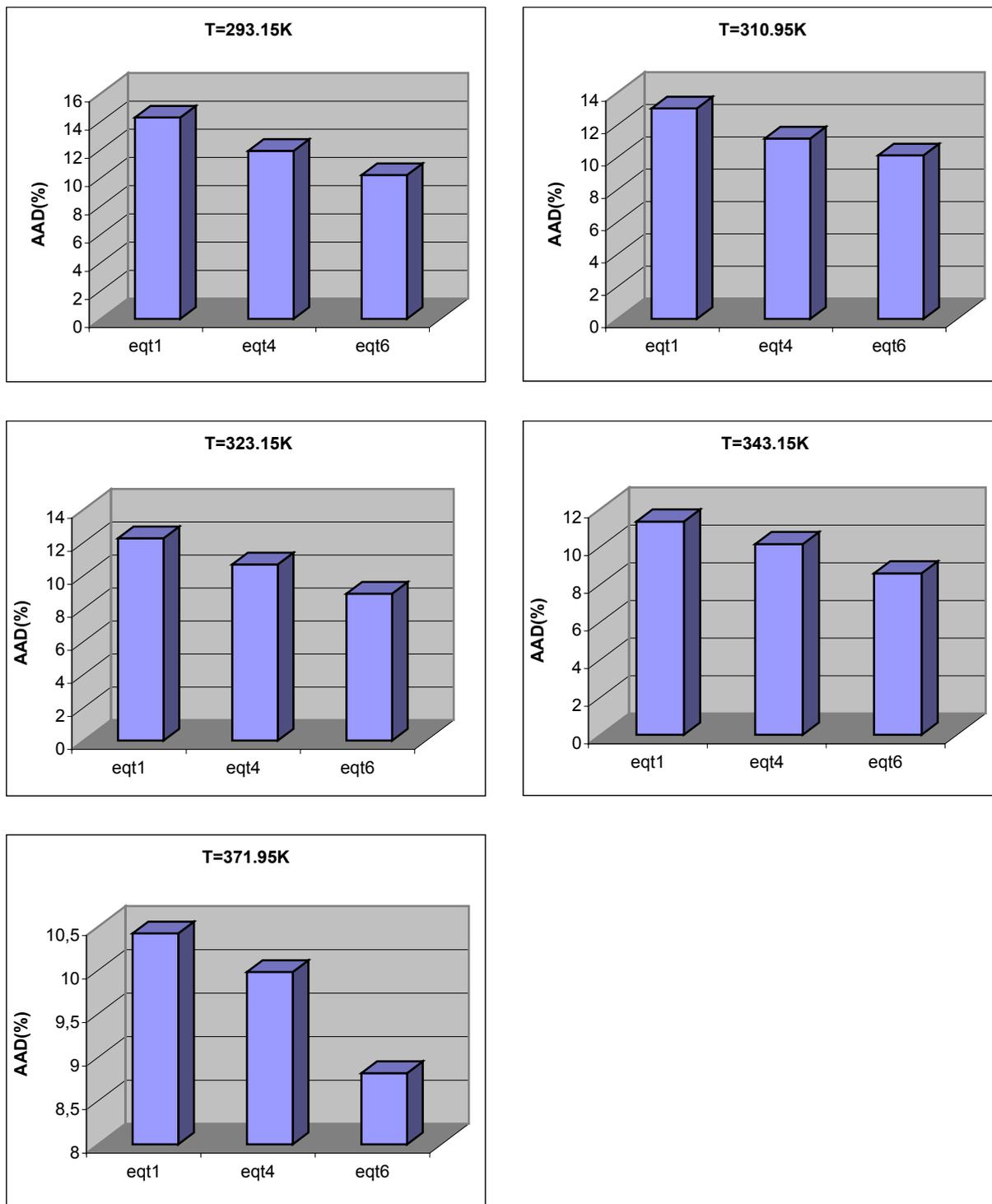


Figure 2.20 : $AAD_{moy}(\%)$ des équations présélectionnées pour le calcul de la viscosité par méthode de contribution de groupes avec interactions à différentes températures

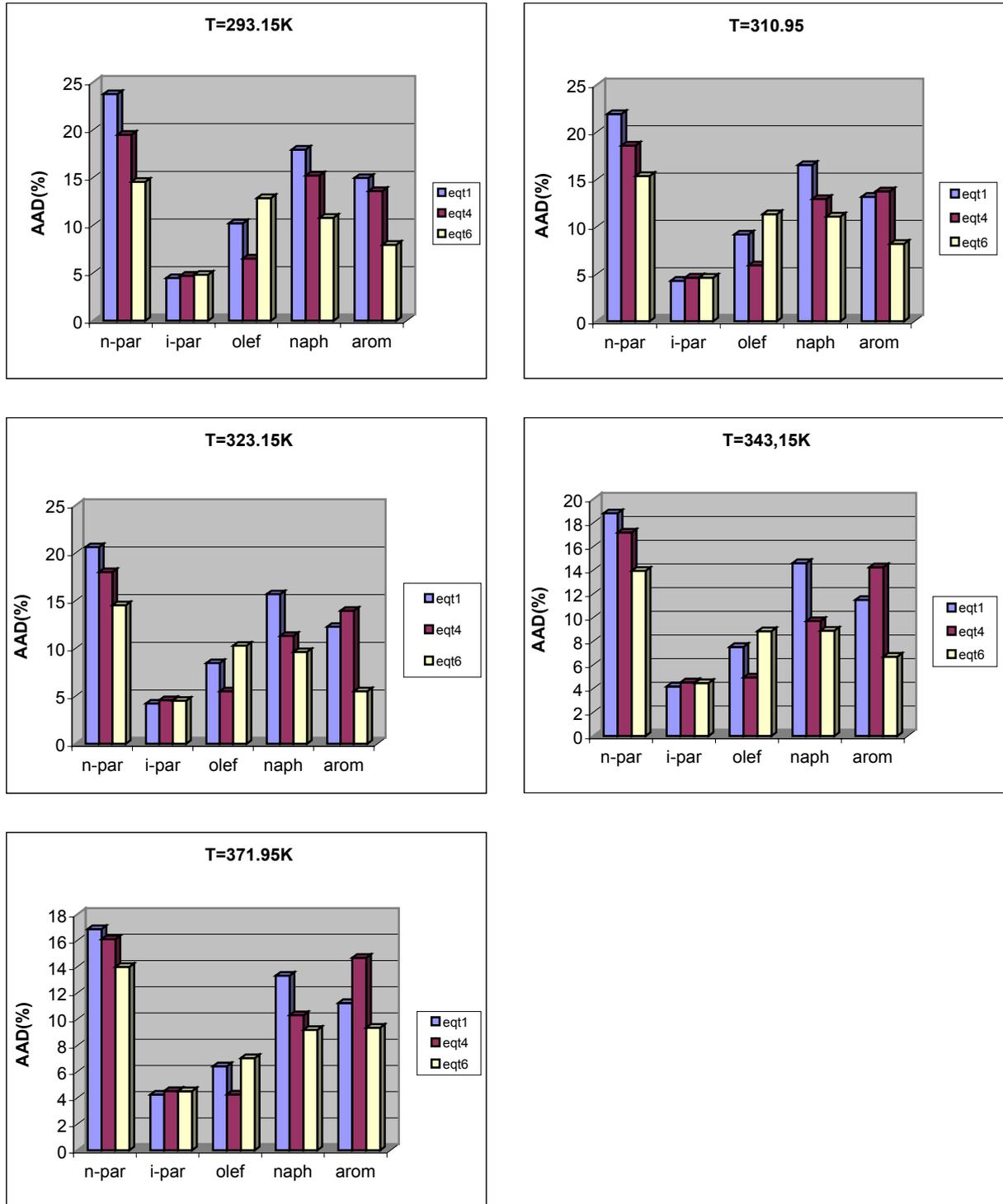


Figure 2.21 : Comparaison des déviations absolues moyennes AAD(%) des équations présélectionnées pour le calcul de la viscosité par la méthode de contributions de groupes à différentes températures

Tableau 2. 23 : les paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions pour le calcul de la viscosité.

	A	B
paramètres		
a	-2,7750	55,0649
b	0,3087	10,7496
termes tenant compte des groupements structuraux		
-CH ₃	-1,2912	15,3148
-CH ₂ -	0,0566	2,7267
-CH<	2,4059	-24,8611
>C<	-4,3518	-17,9509
=CH ₂	0,5061	10,6427
=CH-	-0,4234	6,7306
=C<	3,5477	-11,4471
=C=	0,0100	1,0000
termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH ₃		
C(CH ₃) ₃	0,9739	-28,6885
C(CH ₃) ₂	-0,8143	-3,2430
C(CH ₃)	-0,2372	7,1662
C(CH ₃)C(CH ₃)	0,1709	0,3071
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	-0,3307	-1,4443
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	1,4494	-27,2875
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-2,6777	18,8869
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	0,5645	7,5392
termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	0,6179	-2,0962
trans	0,5723	-1,7668
termes correctifs tenant compte des effets du cycle		
Cycles à 3 C	2,1000	2,3100
Cycles à 4 C	3,4510	3,1000
Cycles à 5 C	4,4723	86,9800
Cycles à 6 C	3,2945	115,1187
Cycles à 7 C	5,2100	3,6100
Cycles à 8 C	5,2100	4,1000
termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	-2,2168	33,8741
Substitution ortho	-1,3179	7,0035
Substitution méta	-0,1774	16,5414
Substitution para	0,0996	47,9857
Substitution1-2-3	-3,8893	23,8158
Substitution1-2-4	-2,3818	25,6103
Substitution1-3-5	-	-
Substitution1-2-4-5	-5,7602	18,3642
Substitution1-2-3-4	-	-
Substitution1-2-3-5	-	-
Substitution1-2-3-4-5	-	-
termes tenant compte des groupements d'interactions		
<i>n-paraffines</i>		
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-1,2912	15,3148
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,1789	2,8630
CH ₃ -CH ₃	-0,2879	15,6420
<i>i-paraffines</i>		
CH ₃ -CH-CH ₂	-0,2059	0,2852
CH ₃ -CH-CH ₃	-0,6822	29,2370
CH ₂ -CH ₂ -CH	-0,1700	5,8780
CH ₃ -C-CH ₃	-0,0141	13,7877
CH ₃ -CH ₂ -CH	-0,8646	14,7508
CH ₃ -C-CH ₂	0,7160	9,4042

CH ₂ -CH-CH ₂	-0,2315	-2,4782
CH ₃ -CH ₂ -C	-0,7268	26,0510
CH ₃ -CH-CH	-0,4999	6,9457
CH ₂ -CH ₂ -C	2,0962	-20,6995
CH ₃ -C-CH	-0,8227	35,2193
CH ₃ -CH-C	3,3194	-47,2663
CH ₂ -C-CH ₂	3,8860	-46,1652
CH ₂ -CH-CH	-0,4703	0,7174
CH-CH ₂ -CH	-1,8064	31,4346
<i>oléfines</i>		
CH ₂ -CH ₂ -CH=	-0,5183	7,6447
CH ₂ -CH=CH ₂	-2,3692	27,1043
CH ₂ -CH=CH	0,5927	-2,1041
CH ₃ -CH=CH-	-0,0481	2,0331
CH ₂ -C=CH ₂	1,0364	-16,3752
CH ₃ -CH ₂ -CH=	-1,1387	15,3122
CH ₃ -C=-CH ₃ -	-0,8607	9,1919
CH ₃ -C=CH ₂ -	-1,5390	5,7374
CH ₃ -CH ₂ -C=	-3,1403	18,2860
CH ₃ -C=CH-	-0,1931	-1,3212
CH ₃ -C-CH ₂ -	-1,2922	5,8911
CH ₂ -CH ₂ -C=	-3,9729	26,9458
CH-CH ₂ -CH=	-1,1343	-0,1938
CH-CH=CH ₂	-1,0451	17,4557
CH ₃ -CH-CH=	-1,1531	1,6402
CH ₃ -C-CH=	1,4881	6,1747
CH ₃ -C-CH-	-2,2791	5,2763
CH ₃ -CH-C=	-1,1241	3,1381
CH ₃ -CH=C-	-0,8561	13,9778
<i>naptènes</i>		
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,4677	0,3129
CH ₂ -CH ₂ -CH	0,6739	2,6241
CH ₂ -CH-CH ₂	-1,8894	1,0703
CH ₂ -CH-CH	-0,2703	29,2269
CH ₂ -CH ₂ -C	5,0000	1,0000
CH ₂ -C-CH ₂	4,6000	1,0000
CH-CH ₂ -CH	0,6542	-3,1703
CH ₃ r-CHc-CH ₂ c	1,2195	1,0550
CH ₂ r-CHc-CH ₂ c	1,3511	1,0060
CH ₃ r-CHc-CHc	-0,6393	2,0141
CH ₂ r-CH ₂ r-CHc	-2,5326	2,0410
CH ₃ r-CH ₂ r-CHc	-0,3015	3,1000
CH ₃ r-Cc-CH ₂ c	4,7000	2,1000
CH ₃ r-Cc-CH ₃ r	4,6000	0,1000
<i>aromatiques</i>		
CH-CH=CH-	-0,5127	12,5012
CH-CH=C-	-1,2180	-3,7177
CH=CH-C=	-1,3493	-3,5093
CH=C-CH=	-1,0595	-4,4032
C=CH-C=	-1,8910	13,6318
C=C-CH=	-2,2023	13,5583
C-C=CH-	-1,5365	8,0269
C-C=C-	-3,8893	23,8158
CH ₂ r-C-CH=	1,3470	-3,8759
CH ₂ r-C=CH-	-0,9456	10,2487
CH ₂ r-CH ₂ r-C=	-0,7370	23,6134

3.2.3 Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité

Une fois les corrélations de contributions de groupes établies, nous les avons comparé à d'autres méthodes donnant la viscosité des hydrocarbures en fonction de la température, parmi lesquelles nous citons ; l'équation d'Orrik et Erbar qui relie la propriété à la densité, la température et la masse moléculaire et l'équation de Mehotra(1991) qui est exploitable pour les hydrocarbures lourds et qui fait appel au paramètre ECN (équivalent Carbon Number).

Le tableau 2.24 résume les déviations absolue moyenne enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence (base de données).

La figures 2.22 compare les écarts moyens enregistrés par les équations établies et celles de Mohota et Orrik-Erbar, et cela pour chaque famille d'hydrocarbures et à différentes températures dans l'intervalle d'étude 20-100°C.

D'après le tableau 2.24 et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudiées. Nous confirmons la fiabilité de la méthode de contributions de groupes avec interactions, à l'exception pour les n-paraffines pour lesquelles les équations d'Orrik-Erbar et Mohotra enregistrent des écarts plus faibles. Cependant, la corrélation de contribution de groupes sans interactions et comparées à ces méthodes restent acceptables et donnent de meilleurs résultats pour les naphènes et les aromatiques.

Tableau 2.24 : Déviations absolues moyennes enregistrées par nos corrélations et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la viscosité.

	n-paraffines C ₅ -C ₂₈	i-paraffines C ₅ -C ₉	oléfines C ₅ -C ₂₀	naphènes C ₅ -C ₂₂	aromatiques C ₅ -C ₂₄	AAD _{mov} (%)
AAD(%)						
T=293.15K						
MCGSI	21,02	13,78	26,55	18,75	28,47	21,71
MCGAI	14,55	4,816	12,85	10,79	7,95	10,19
Orrik-Erbar	11,48	18,00	14,58	48,58	61,69	30,87
Mehotra	11,05	15,07		26,88	18,00	17,75
T=310.95K						
MCGSI	20,67	13,60	25,56	20,07	26,45	21,27
MCGAI	15,36	4,61	11,33	11,08	8,19	10,11
Orrik-Erbar	9,52	17,42	13,47	44,94	54,74	28,02
Mehotra	7,69	12,49		30,51	20,21	17,72
T=323.15K						
MCGSI	21,69	12,81	24,88	17,71	23,49	20,12
MCGAI	14,53	4,52	10,28	9,63	5,50	8,89
Orrik-Erbar	8,29	17,26	12,76	42,26	49,20	25,95
Mehotra	7,34	12,09		29,77	19,17	17,09
T=343.15K						
MCGSI	21,07	12,71	24,00	15,94	21,34	19,01
MCGAI	13,94	4,46	8,85	8,89	6,70	8,57
Orrik-Erbar	11,26	17,91	12,15	38,47	41,54	24,26
Mehotra	9,18	14,32		28,06	16,88	17,11
T=372.05K						
MCGSI	19,41	12,36	22,92	15,11	23,70	18,70
MCGAI	13,99	4,51	7,03	9,18	9,35	8,81
Orrik-Erbar	11,77	19,42	11,74	33,28	28,00	20,84
Mehotra	7,76	37,15		21,80	11,54	19,56

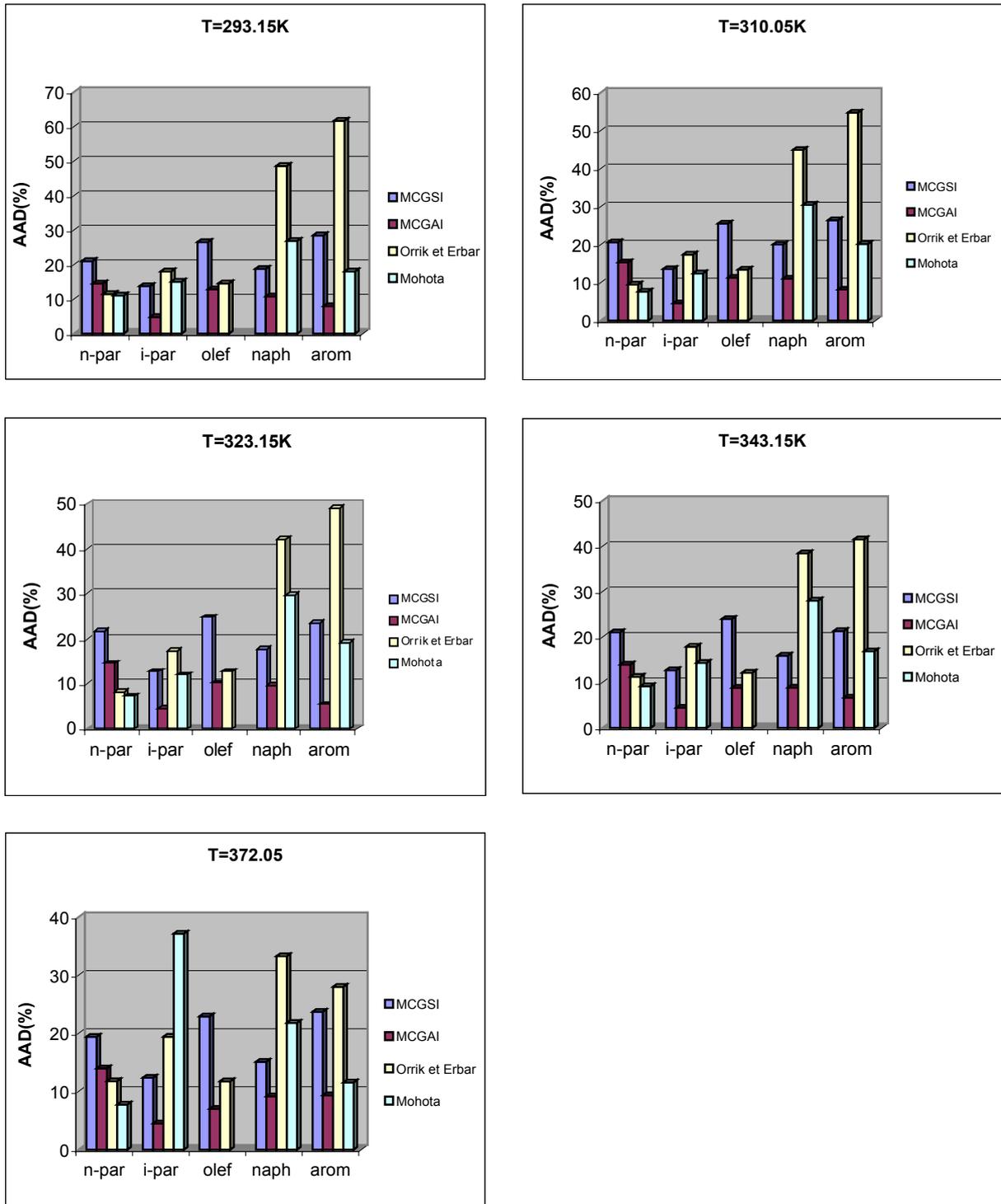


Figure 2.22 : Comparaison des corrélations proposées et celles de la littérature dans le cas de la viscosité

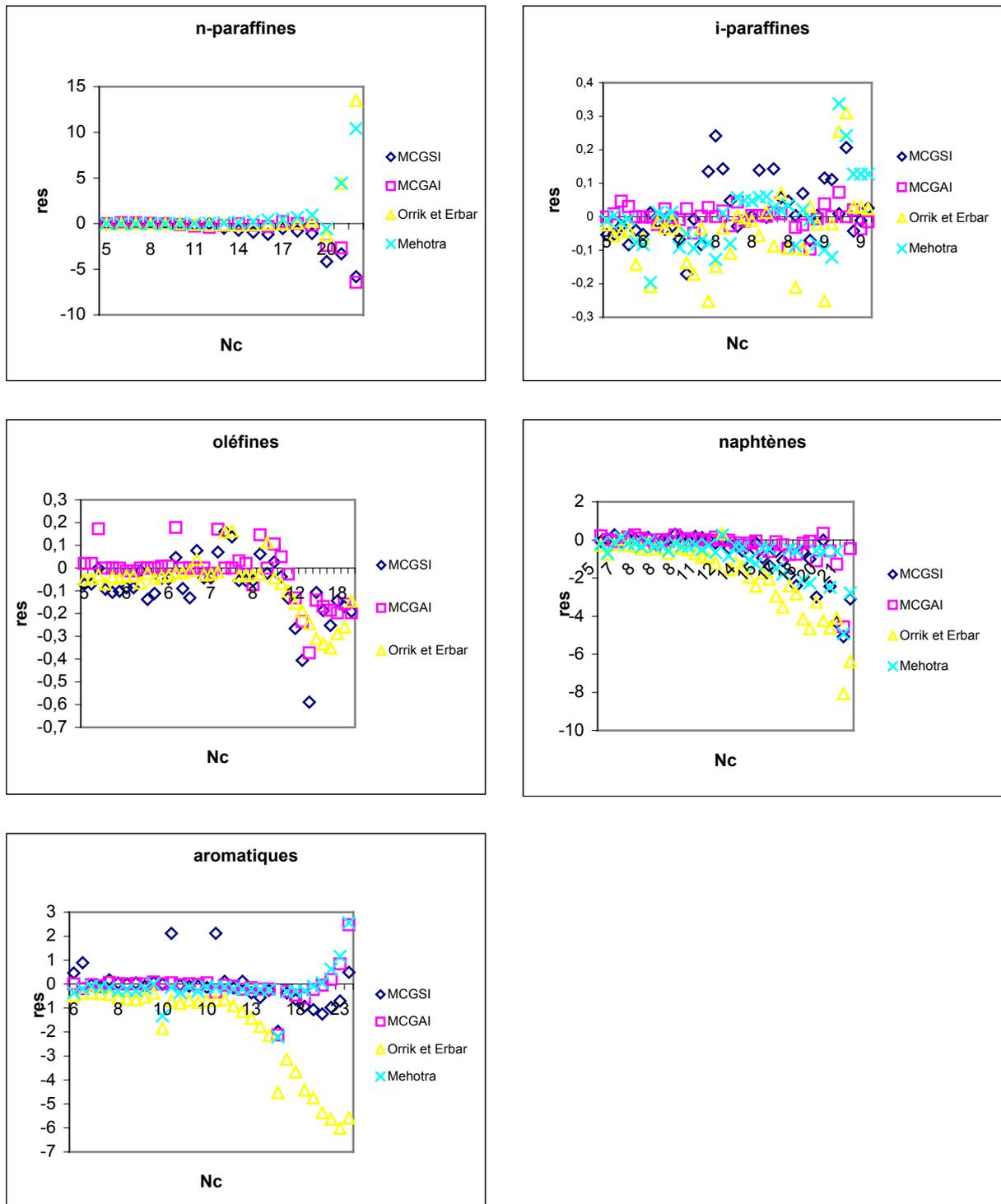


Figure 2.23.a : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité à T=293.15K

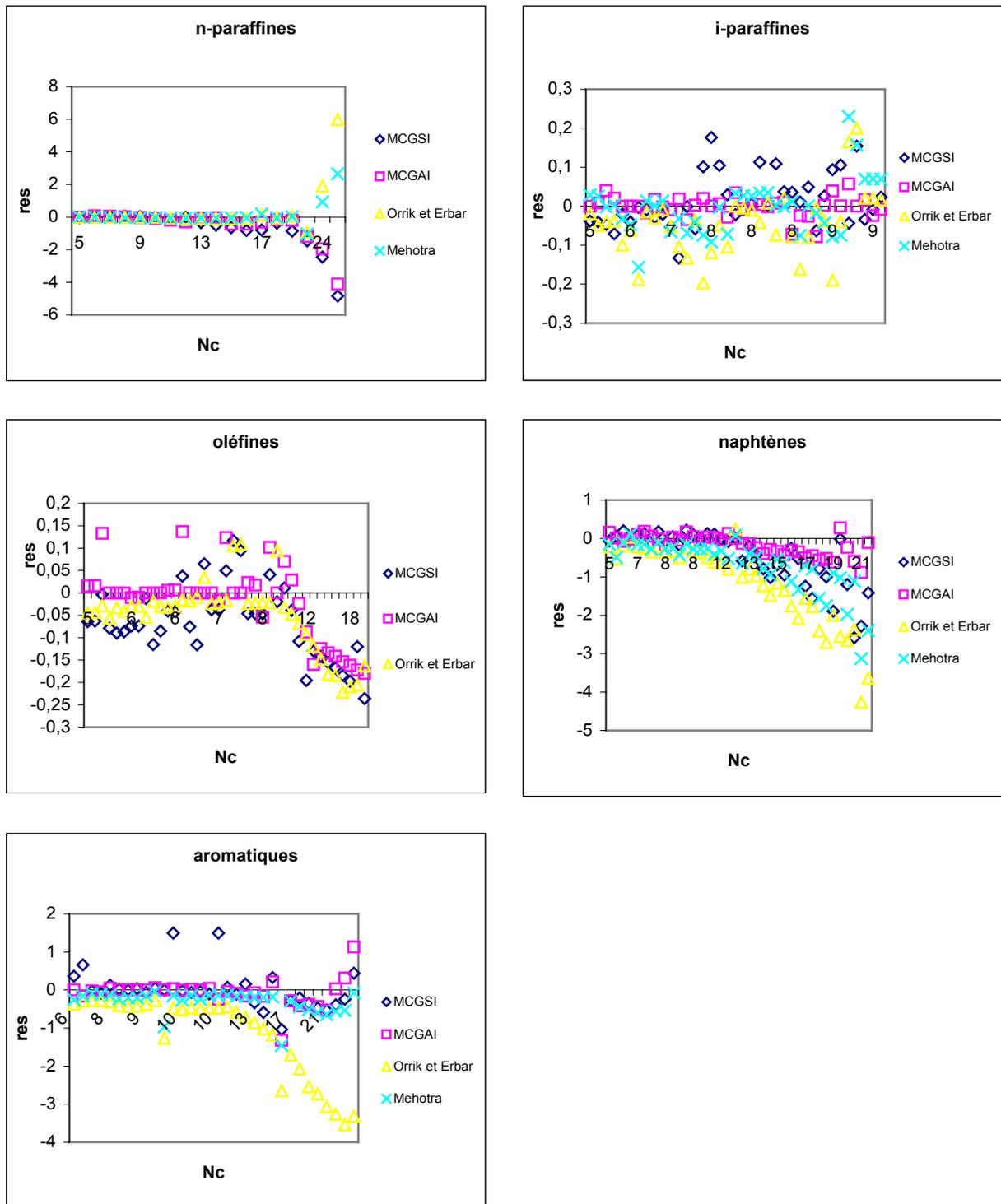


Figure 2.23.b : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité à T=310.95K

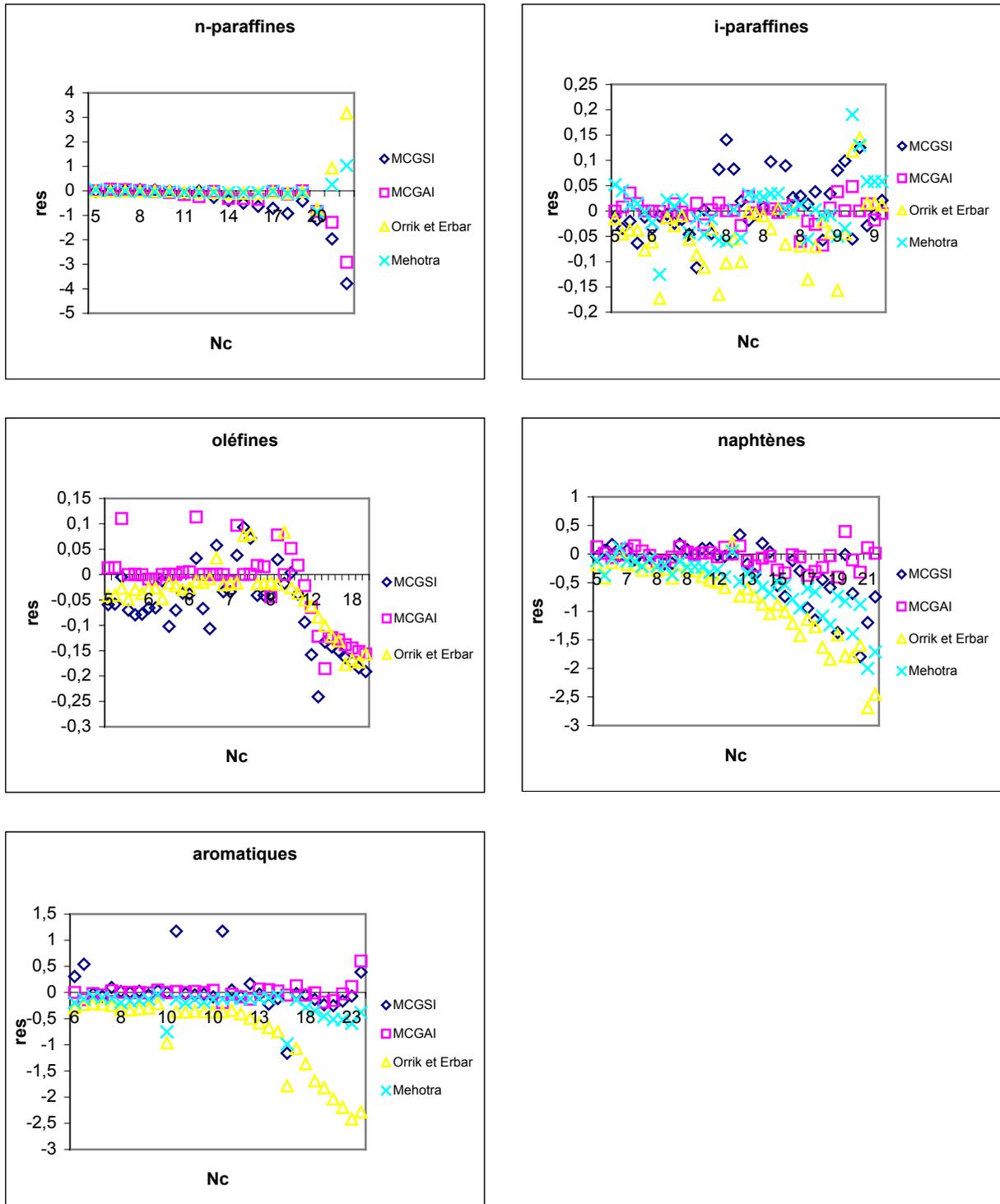


Figure 2.23.c : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité à T=323.15K

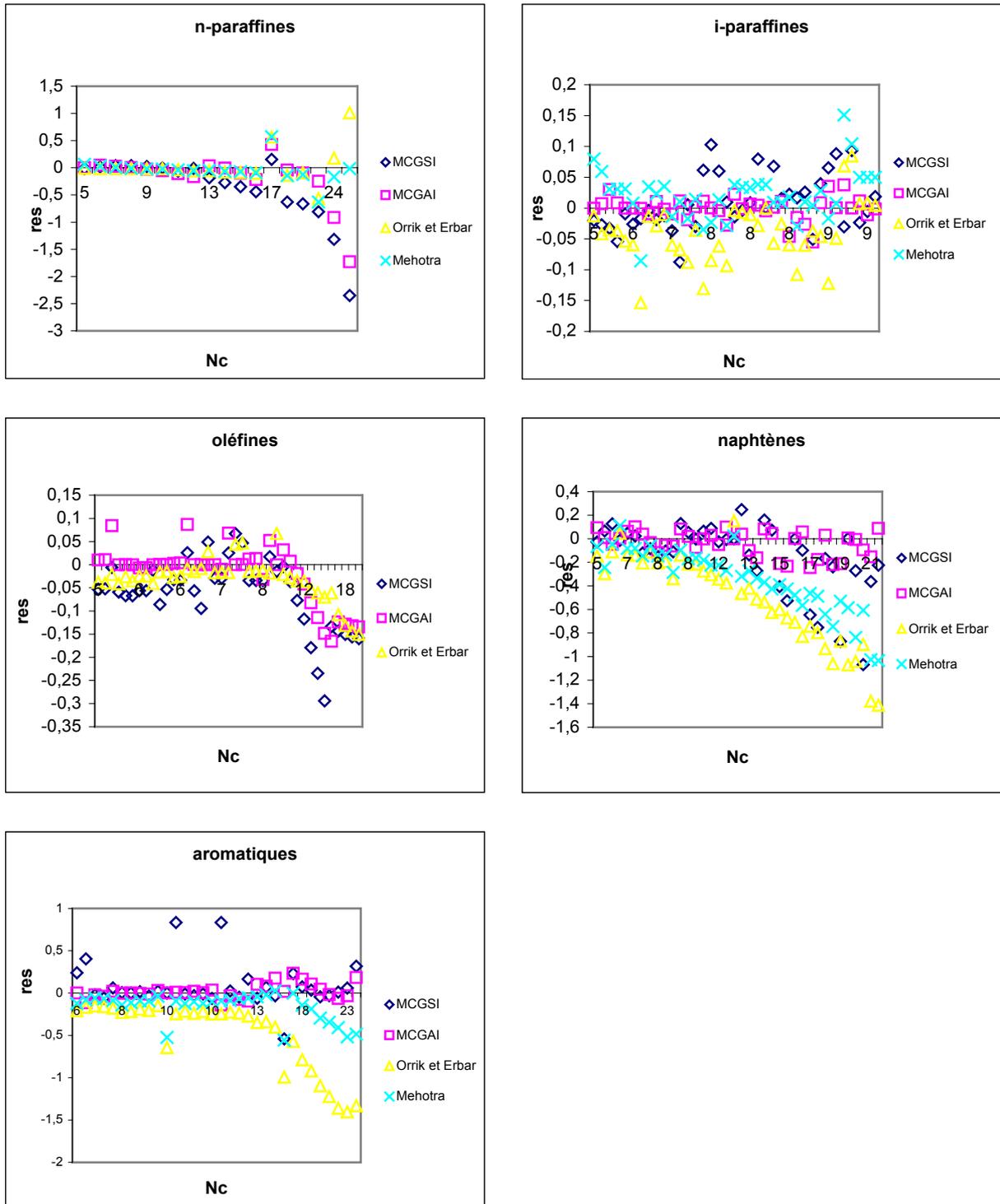


Figure 2.23.d : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité à T=343.15K

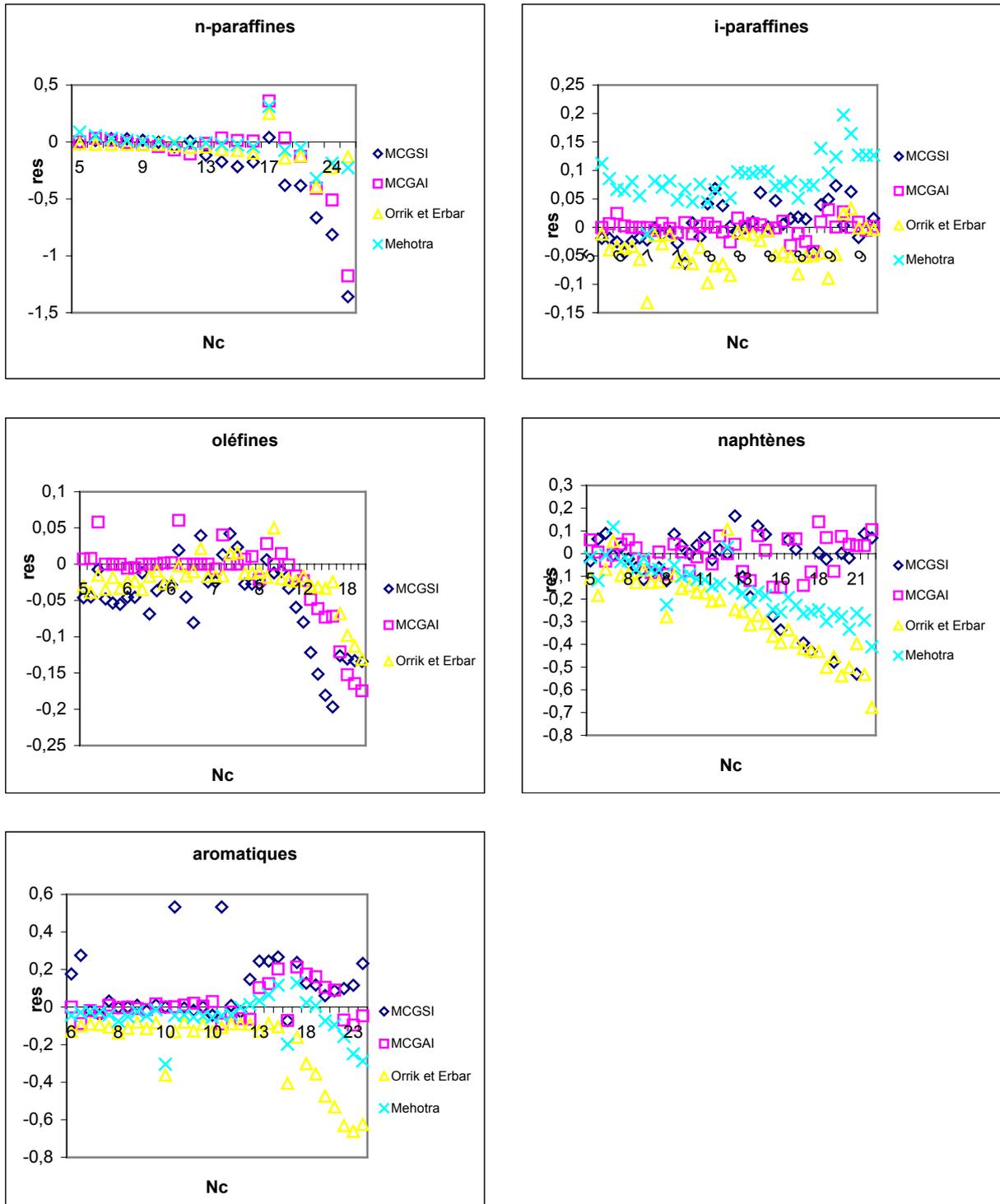


Figure 2.23.e : Comparaison entre les différentes méthodes de calcul de la viscosité à T=372.05K

Les courbes des figure 2.23.a, 2.23.b, 2.23.c, 2.23.d, 2.23.e et 2.23.f présentent les écarts enregistrés par chacune des méthodes utilisées pour la prédiction de la viscosité des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes oléfines et aromatiques et cela à différents températures.

3.2.4 DETERMINATION DE LA VISCOSITE DE MELANGES DE COMPOSITION FINIES

Parmi les applications des méthodes de contributions de groupes établies, est la prédiction de la propriété des mélanges d'hydrocarbures. Pour ce faire, nous avons recueilli une centaine de mélanges binaires et ternaires dont les constituants appartiennent à des familles différentes.

Dans un 1^{er} lieu, nous avons déterminé les viscosités de référence correspondants aux mélanges par la règle suivante ;

- Cas des mélanges binaires :

$$\text{Log}(\text{Log}\eta_{\text{mel}}) = x_1 \text{Log}(\text{Log}(\eta_1)) + x_2 \text{Log}(\text{Log}(\eta_2))$$

- Cas des mélanges ternaires

$$\text{Log}(\text{Log}\eta) = x_1 \text{Log}(\text{Log}(\eta_1)) + x_2 \text{Log}(\text{Log}(\eta_2)) + x_3 \text{Log}(\text{Log}(\eta_3))$$

Et dans un second lieu, nous avons utilisé les corrélations de contributions de groupes pour estimer les viscosités des constituants des différents mélanges et prédire celles des mélanges. Et enfin, nous avons exploité d'autres méthodes, nous citons entre autres ; la méthode de Beg-Amin-Hussein, Abbot-Kaufman-Domash et la méthode de l'API. Afin de comparer et tester les performances de nos corrélations.

a. CAS DES MELANGES BINAIRES

Les mélanges binaires, leurs compositions ainsi que leurs viscosités de références ont été calculés et présentés par le tableau 1 de l'annexe2. Toutefois, nous avons appliqué les corrélations de contribution de groupes établies auparavant, sur les mélanges binaires considérés ainsi que les méthodes citées dans le paragraphe précédant, Les résultats obtenus, sont regroupés dans le tableau ci-après et nous les avons illustré par les graphiques des figures 2.24 et 2.25.

Tableau 2.25 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes pour le calcul de la viscosité des mélanges binaires.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
T=293,15K	8,17	-	-	19,41	16,31
T=310,95K	7,90	27,45	22,82	18,70	15,85
T=323,15K	8,36	-	-	16,63	15,29
T=343,15K	8,57	-	-	25,28	24,11
T=372,05	8,83	27,83	25,07	27,97	25,11
Moyennes	8,36	27,64	23,94	21,60	19,33

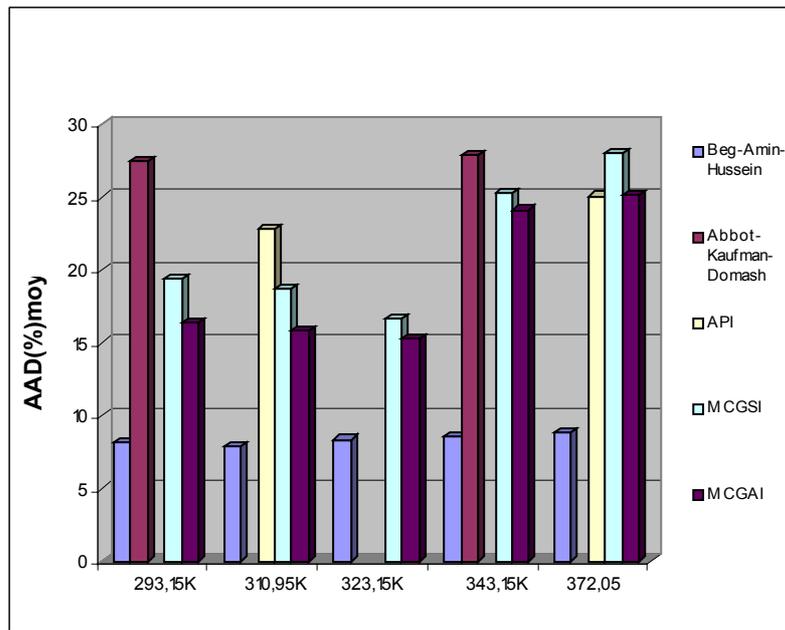


Figure 2.24 : $AAD(\%)_{moy}$ des différentes méthodes de calcul de la viscosité des mélanges binaires

L'examen des différents écarts moyens enregistrés par les méthodes employées pour la détermination de la viscosité de nos mélanges binaires montre que, d'une manière générale, les erreurs sont plus ou moins élevées et du même ordre de grandeur, sauf pour la méthode de Beg-Amin-Hussein qui donne des erreurs assez faibles pour les températures de 20°C, 37.8°C, 50°C, 70°C et 98.9°C. En effet, la moyenne des erreurs ($AAD_{moy}(\%)$) sur tout l'intervalle de température considéré, que présente la méthode de contribution de groupe avec interactions est proche de celle de Beg-Amin-Hussein. En outre, la moyenne des erreurs ($AAD_{moy}(\%)$) enregistrée par la méthode de contribution de groupe sans interactions est très proche de celle de la méthode d'Abbot et Kauffman. Nous pouvons dire que nos méthodes n'ont pas amélioré la prédiction de la viscosité des mélanges binaires mais restent acceptables comparativement aux autres méthodes.

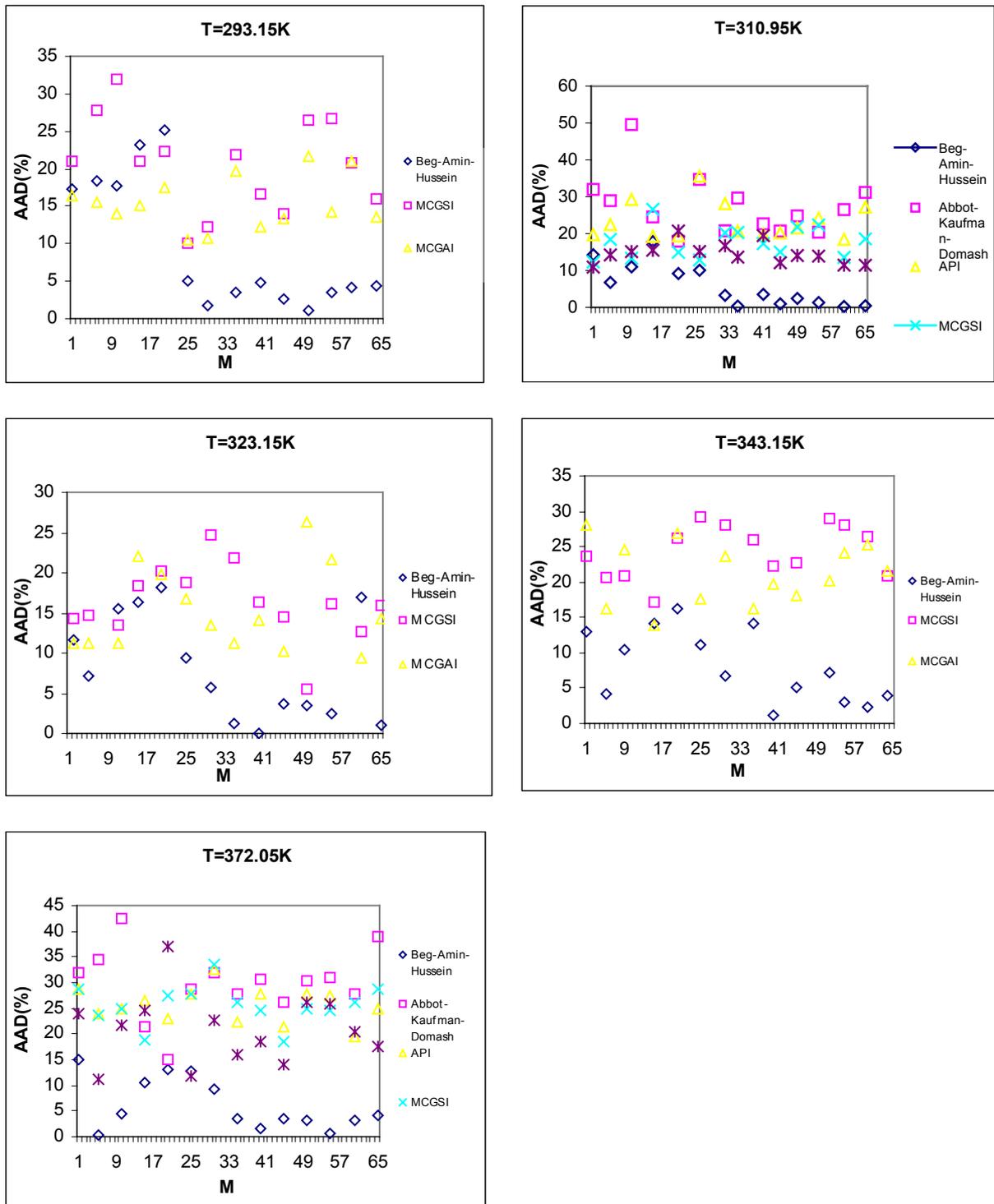


Figure 2.25 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des mélanges binaires

b. CAS DES MELANGES TERNAIRES

Une fois, les viscosités de référence des mélanges ternaires des hydrocarbures sont déterminées et rassemblées dans le tableau 2 de l'annexe2, nous avons procédé à l'application des corrélations de contributions de groupes que nous avons établies, les résultats obtenus ont été, ensuite, comparées avec ceux obtenus par l'application de corrélations recommandées dans la littérature. Les tableau 2.26 et les graphiques des figure 2.26 et 2.27 résument tous les résultats obtenus.

Tableau 2.26 : Les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes de calcul de la viscosité des mélanges ternaires.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
$T=293,15K$	9,89			19,89	19,28
$T=310,95K$	4,16	26,44	23,33	20,54	18,77
$T=323,15K$	2,58			24,35	18,31
$T=343,15K$	2,56			19,76	20,43
$T=371,85K$	3,79	29,66	25,68	20,17	23,91
<i>Moyennes</i>	<i>4,60</i>	<i>28,05</i>	<i>24,51</i>	<i>20,94</i>	<i>20,14</i>

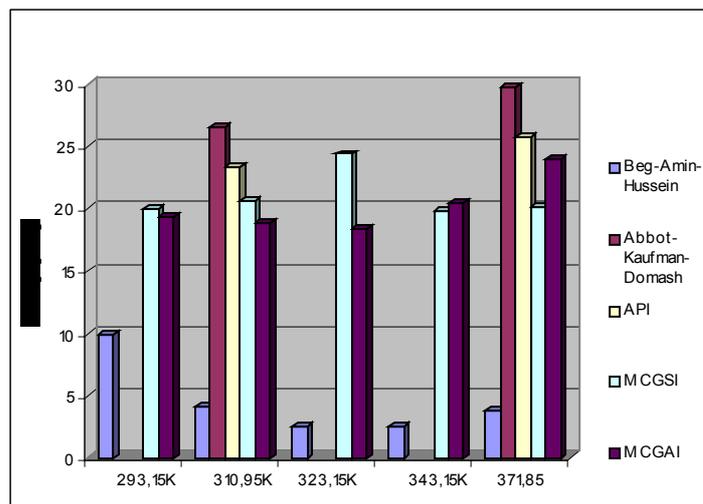


Figure 2.26 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des mélanges ternaires

La comparaison des écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes montrent que celle de Beg-Amin-Hussein est la plus performante, quelque soit la température considérée. S'agissant de nos corrélations de contributions de groupes, les écarts par rapport à la référence restent aussi élevés que ceux obtenus par les autres méthodes. En effet, Nos méthodes n'ont pas amélioré la prédiction de la viscosité des mélanges ternaires mais comparativement à celle de l'API et Abbot-Kauffman, elles restent exploitables.

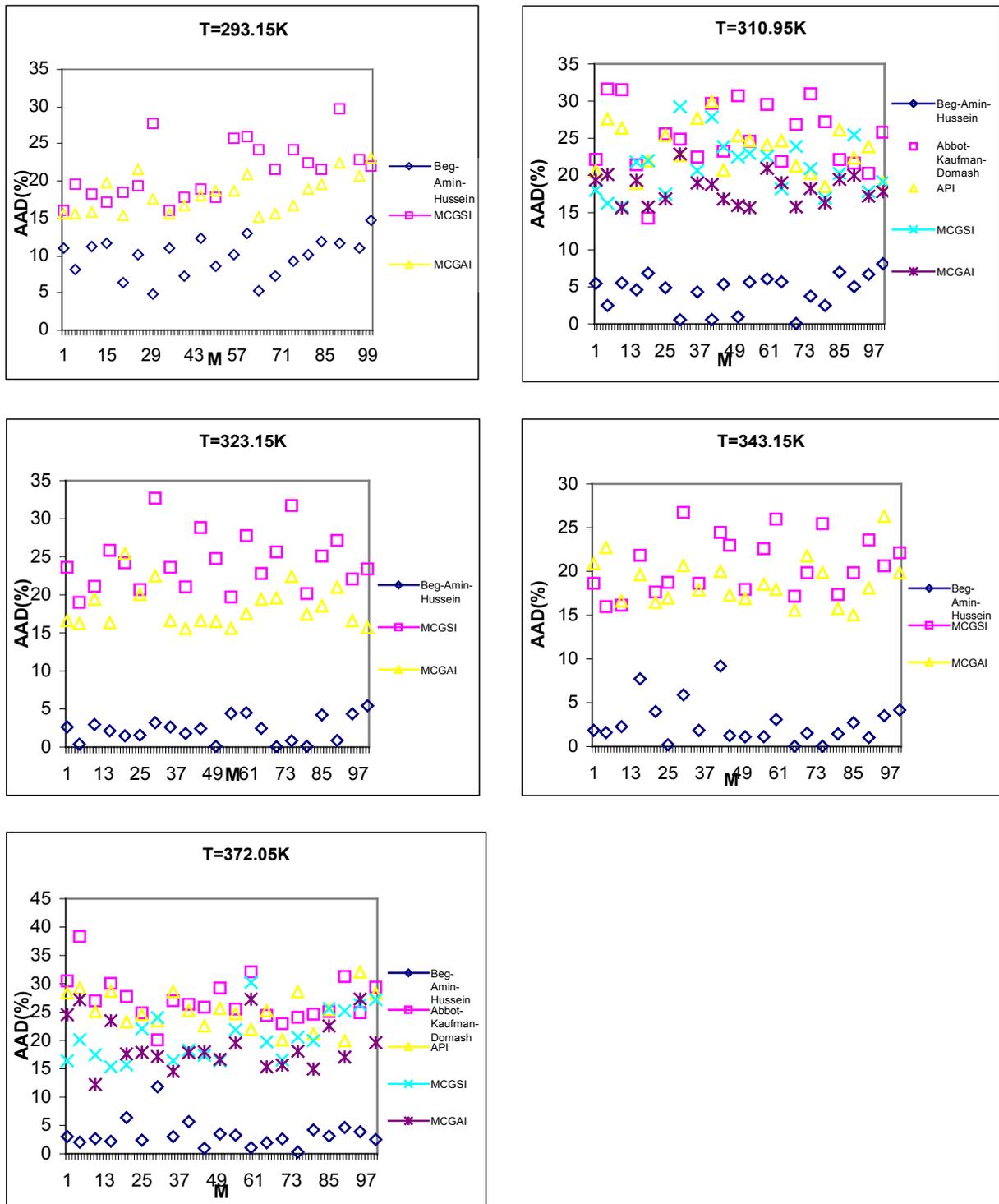


Figure 2.27 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des mélanges ternaires à différentes températures

3.3.5 APPLICATIONS AUX FRACTIONS PETROLIERES

Nous avons tenté d'extrapoler les méthodes de contributions de groupes établies, précédemment, pour la détermination de la viscosité des mélanges complexes dont la composition est inconnue, pour cela, nous avons recueillies les caractéristiques d'un échantillon de fractions moyennes et un autre constitué de fractions lourdes. Il est à noter que ces fractions sont étroites et issus de la distillation TBP d'un pétrole Algérien (El Agreb).

Cependant, nous avons déterminé les masses molaires, les facteurs de caractérisation, les températures moyennes d'ébullitions, et estimer par la suite, la composition en paraffines, naphène et aromatique par la méthode de Riazi-Daubert et cela pour chacune des fractions à traiter. Les différentes caractéristiques ainsi calculées, sont résumées dans le tableau 2.27 ci-dessous.

Tableau 2.27 : Caractéristiques des fractions moyennes et lourdes.

	intervalle	SpGr	Kuop	n20	Tmav	MM	Xp	Xn	Xa	Pseudocomposants					
										Utilisant la MM			Utilisant Teb		
Fractions moyennes										n-par	naph	arom	n-par	naph	arom
FP 5	220-230	0,8081	11,93	1,4562	498,15	186,58	38,74	27,93	33,32	nC13	nC7cy6	nC8Bz	nC13	nC6cy6	nC6Bz
FP 6	240-250	0,8187	11,93	1,4628	518,15	202,52	69,5	21,83	8,65	nC14	nC8cy6	nC9Bz	nC14	nC7cy6	nC7Bz
FP 7	260-270	0,8271	11,96	1,4682	538,15	219,75	69,48	21,86	8,64	nC15	nC9cy6	nC10Bz	nC15	nC8cy6	nC8Bz
FP 8	280-290	0,8361	11,98	1,4742	558,15	237,24	69,21	21,91	8,86	nC16	nC10cy6	nC11Bz	nC16	nC9cy6	nC9Bz
FP 9	290-300	0,838	12,02	1,4747	568,15	247,3	69,81	21,87	8,30	nC17	nC11cy6	nC12Bz	nC17	nC10cy6	nC10Bz
Fractions lourdes										n-par	naph	arom	n-par	naph	arom
FP10	310-320	0,8615	11,83	1,4865	588,15	258,99	64,64	23,47	11,87	nC18	nC12cy6	nC13Bz	nC18	nC11cy6	nC11Bz
FP11	320-330	0,8698	11,78	1,4918	598,15	266,38	62,97	23,82	13,2	nC19	nC13cy6	nC14Bz	nC19	nC12cy6	nC12Bz
FP12	340-350	0,8717	11,89	1,4932	618,15	288,27	65,11	23,8	11,07	nC20	nC14cy6	nC15Bz	nC20	nC13cy6	nC13Bz
FP13	350-360	0,8795	11,84	1,4945	628,15	296,13	63,65	24,69	11,64	nC21	nC15cy6	nC16Bz	nC21	nC14cy6	nC14Bz
FP14	360-370	0,8858	11,82	1,4968	638,15	304,78	62,73	24,91	12,34	nC22	nC16cy6	nC17Bz	nC22	nC15cy6	nC15Bz

Les fractions pétrolières sont assimilées à des mélanges ternaires composés de n-paraffines, naphènes et aromatiques que nous avons appelé pseudocomposants et qui sont caractérisés soit par la même masse molaire que les fractions pétrolières soit par la même température d'ébullition que ces derniers. Une fois les mélanges ternaires désignés. Nous calculons, ensuite, leurs viscosité de référence, celles des contributions de groupes et celles des autres méthodes par l'application de la règle de mélange ;

$$\text{Log}(\text{Log}\eta) = x_p \text{Log}(\text{Log}(\eta_p)) + x_n \text{Log}(\text{Log}(\eta_n)) + x_a \text{Log}(\text{Log}(\eta_a))$$

Et cela , après avoir calculé les viscosités qui correspondent à chacun des constituants par ces mêmes méthodes

a. RESULTAS OBTENUS

a.1 EN UTILISANT LA CARACTERISTIQUE DE LA MASSE MOLAIRES

a.1.1 FRACTIONS MOYENNES

Les valeurs des écarts moyens obtenus par les différentes méthodes sont données par le tableau 2.28 et représentées graphiquement sur les figures 2.28 et 2.29. Les résultats montrent que nos méthodes élaborées sont moins bonnes que celle de Beg-Amin-Hussein et meilleures que les autres.

Tableau 2.28 : Déviations absolues moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions moyennes.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
$T=293,15K$	24,42	-	-	24,46	22,00
$T=310,95K$	19,11	24,30	23,29	28,18	25,90
$T=323,15K$	16,58	-	-	23,13	22,11
$T=343,15K$	17,03	-	-	21,54	20,85
$T=372,05$	16,24	24,29	22,58	20,84	19,25
<i>moyennes</i>	<i>18,68</i>	<i>24,29</i>	<i>22,93</i>	<i>23,63</i>	<i>22,02</i>

a.1.2 FRACTIONS LOURDES

Dans le tableau ci-après, nous avons comparé les performances de nos corrélations avec celles de la littérature et nous avons représenté les différents écarts moyens par rapports aux données de référence (figures 2.30 et 2.31).

Tableau 2.29 : Déviations absolues moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions lourdes.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
$T=293,15K$	39,46	-	-	20,99	18,96
$T=310,95K$	38,58	22,09	21,24	16,63	18,13
$T=323,15K$	38,97	-	-	22,14	18,84
$T=343,15K$	42,09	-	-	21,44	20,49
$T=372,05K$	38,77	22,02	20,31	23,07	20,65
<i>moyennes</i>	<i>39,58</i>	<i>22,06</i>	<i>20,77</i>	<i>20,85</i>	<i>19,41</i>

Après analyse des résultats, il semble bien que les corrélations de contributions de groupes sont performantes relativement aux autres méthodes et nous constatons que la méthode de Beg-Amin-Hussein ne s'adapte pas à la prédiction de la viscosité des fractions lourdes.

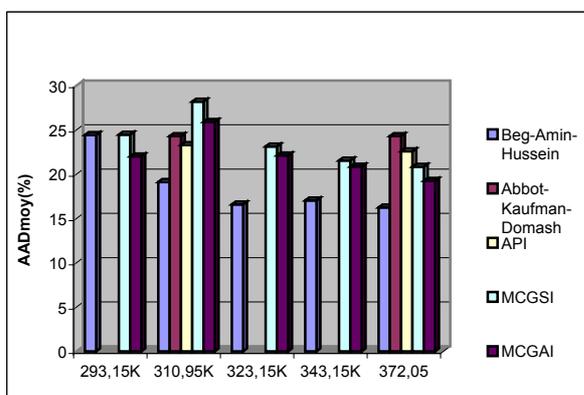
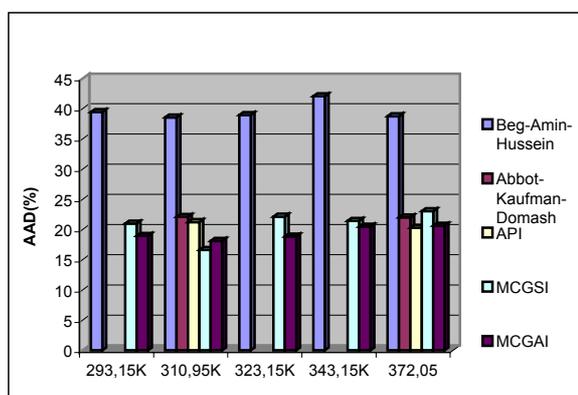


Figure 2.28 : AAD_{moy}(%) des fractions moyennes



Figures 2.31 : AAD_{moy}(%) des fractions lourdes

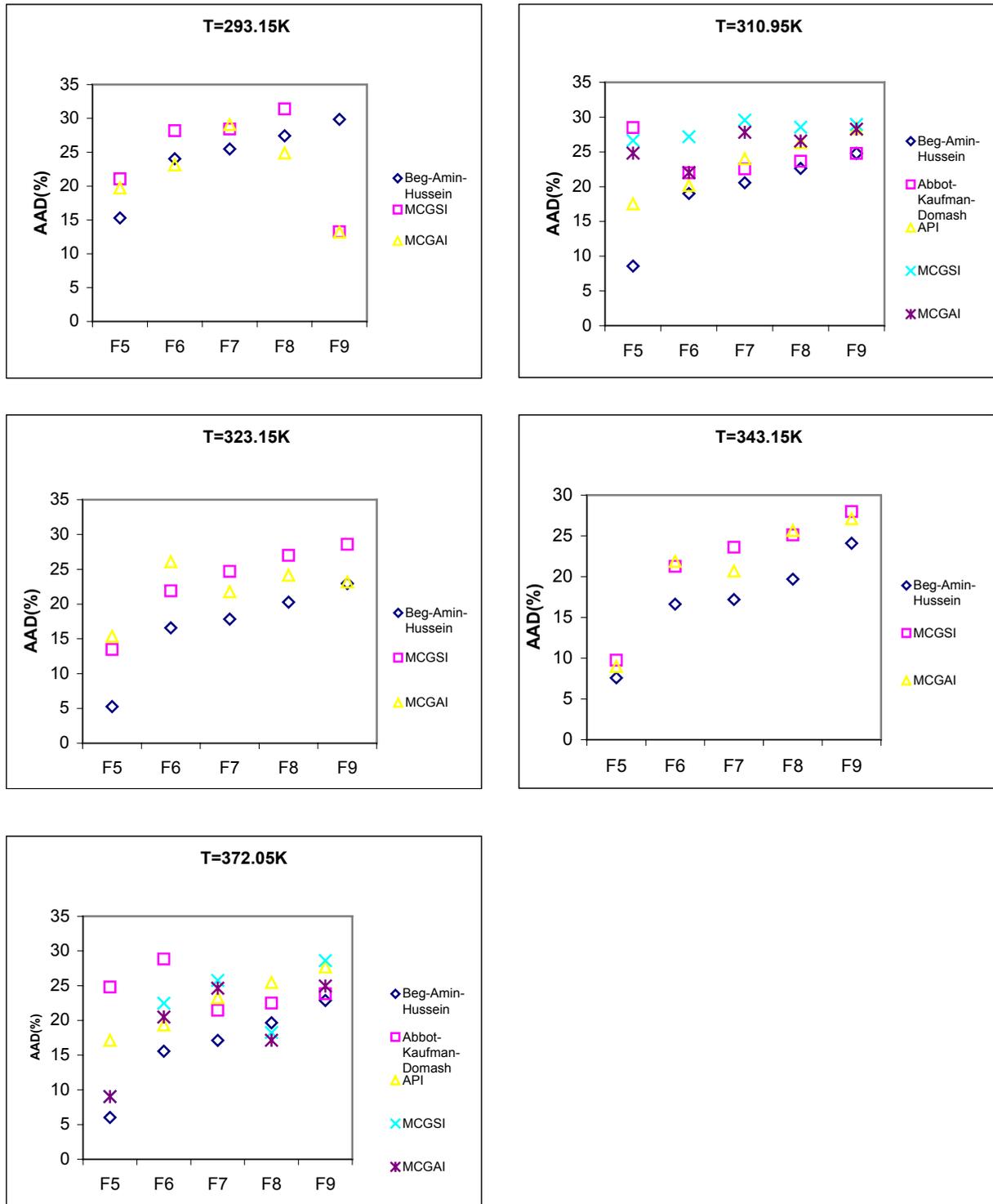


Figure 2.29 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions Moyennes en utilisant la caractéristique de la masse molaire

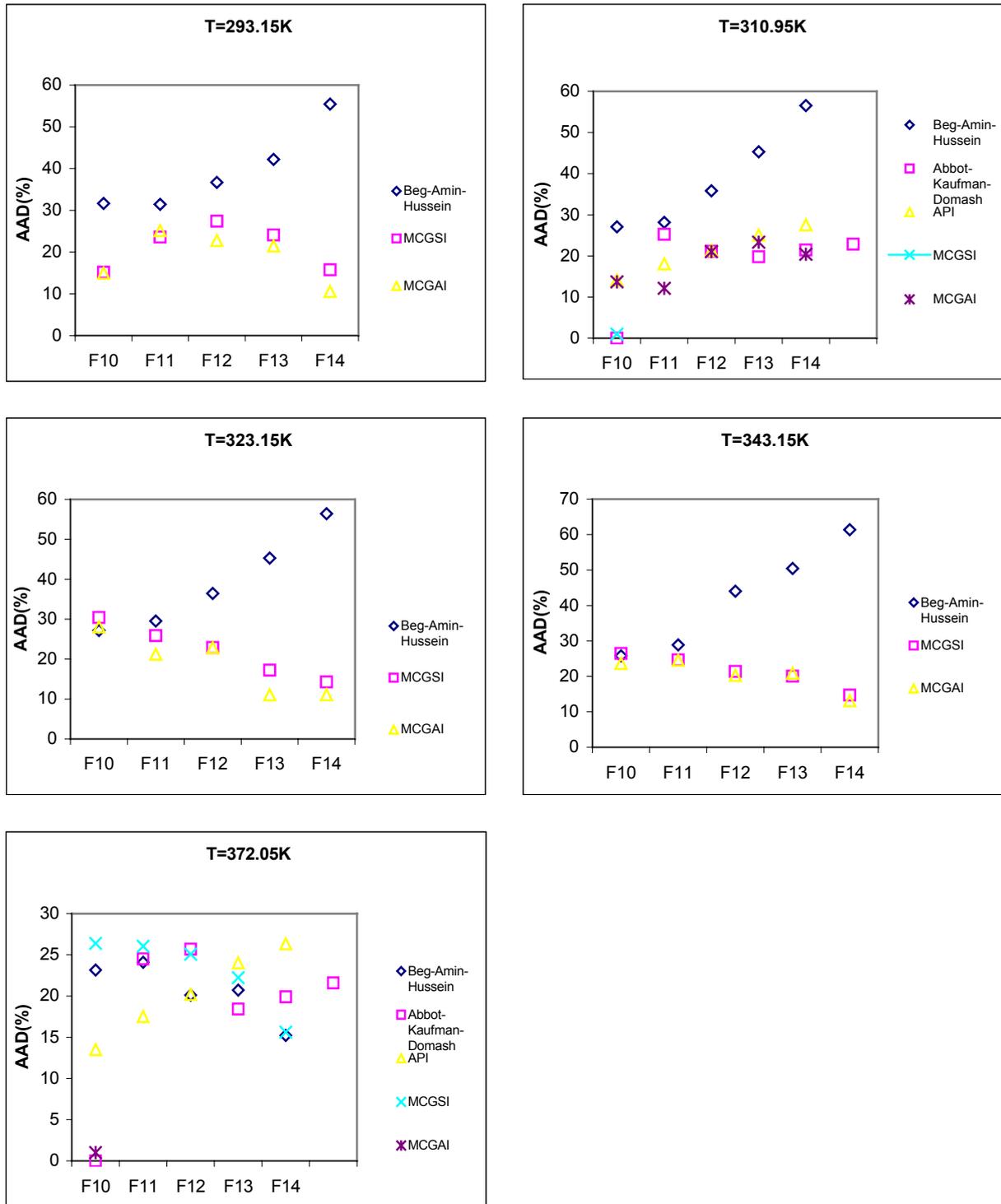


Figure 2.31 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions lourdes en utilisant la caractéristique de la masse molaire

a.2. EN UTILISANT LA CARACTERISTIQUE DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION

a.2.1 FRACTIONS MOYENNES

Le tableau 2.30 et les figures 2.32 et 2.33 représentent les écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes établies et celles recommandées par la littérature. L'analyse des résultats de ce tableau montre une certaine concordance entre les écarts moyens par rapport à la référence, ceci dit que nos méthodes de contributions de groupes peuvent servir pour l'estimation de la viscosité des fractions moyennes.

Tableau 2.30 : Déviations absolues moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions pétrolières moyennes.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
T=293,15K	23,41	-	-	18,08	17,74
T=310,95K	18,08	27,92	19,35	22,76	19,74
T=323,15K	16,13	-	-	19,42	17,38
T=343,15K	15,91	-	-	18,86	17,97
T=372,05K	15,09	25,93	19,93	19,36	17,76
<i>moyenne</i>	<i>17,73</i>	<i>26,92</i>	<i>19,64</i>	<i>19,70</i>	<i>18,12</i>

a.2.2. FRACTIONS LOURDES

Dans le tableau 2.31 et les figures 2.34 et 2.35, nous avons comparé les corrélations de contributions de groupes précédemment élaborées avec les autres méthodes. Nos corrélations s'avèrent légèrement plus performantes que les autres. Par contre, celle de Beg-Amin-Hussein présente des écarts plus élevés par rapport à la référence.

Tableau 2.31 : Déviations absolues moyennes AAD(%) des différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions pétrolières lourdes.

	Beg-Amin-Hussein	Abbot-Kaufman-Domash	API	MCGSI	MCGAI
T=293,15K	36,00	-	-	26,02	20,89
T=310,95K	34,27	24,51	21,05	19,68	18,27
T=323,15K	34,98	-	-	20,17	19,46
T=343,15K	38,31	-	-	21,21	20,47
T=372,05K	34,75	22,50	20,38	25,31	22,43
<i>moyennes</i>	<i>35,66</i>	<i>23,51</i>	<i>20,72</i>	<i>22,48</i>	<i>20,30</i>

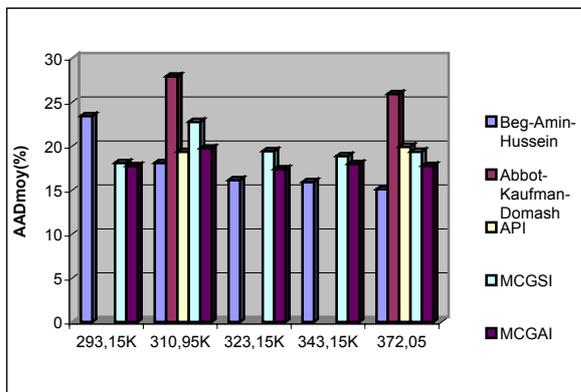


Figure 2.33 : AAD_{moy}(%) des fractions moyennes

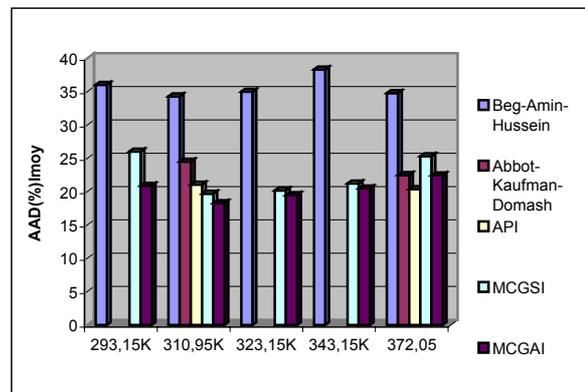


Figure 2.35 : AAD_{moy}(%) des fractions lourdes

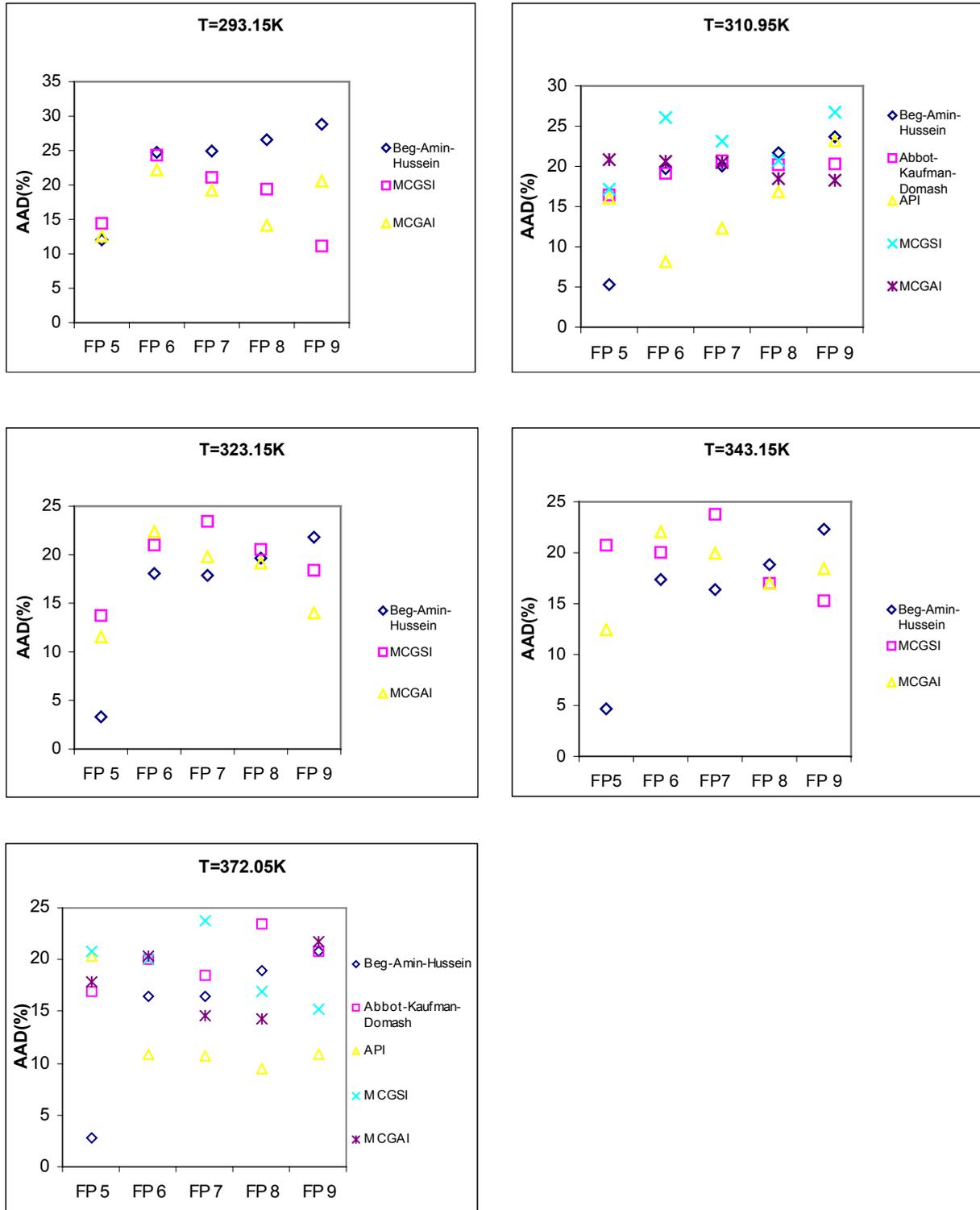


Figure 2.33 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions moyennes en utilisant la caractéristique de la température d'ébullition

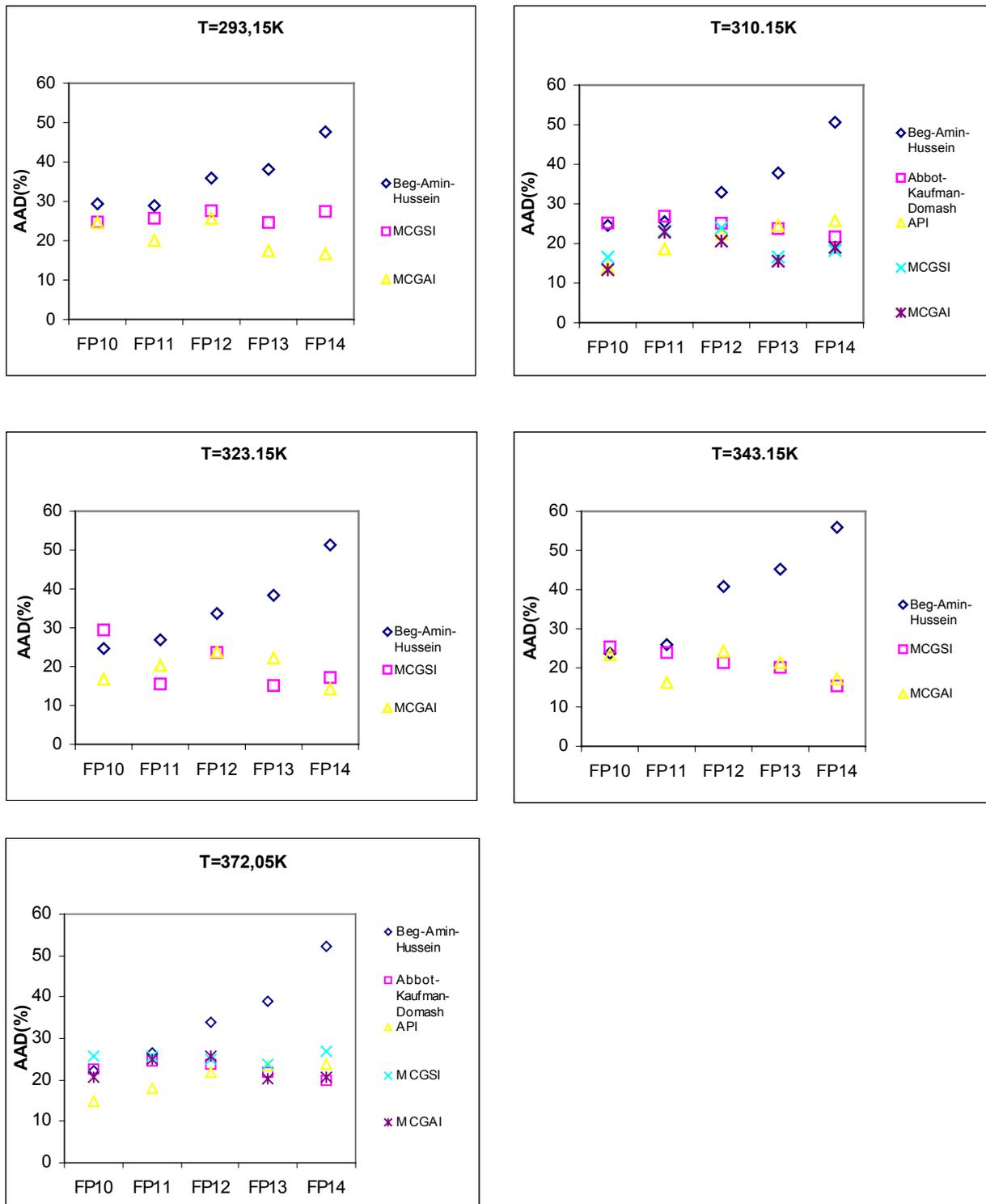


Figure 2.35 : Comparaison des différentes méthodes de calcul de la viscosité des fractions lourdes en utilisant la caractéristique de la température d'ébullition

Nous pouvons affirmer que la méthode de contributions de groupes qui tient compte des interactions a amélioré la prédiction des hydrocarbures purs à l'exception des n-paraffines. Néanmoins, la méthode de contribution de groupes sans interactions s'est avérée légèrement inférieure en termes de performances. Leurs applications aux mélanges de corps purs et fractions pétrolières a enregistré une augmentation des erreurs par rapport aux valeurs de référence, mais elles sont d'une manière générale dans le même ordre de grandeur et parfois moins que celles enregistrées par les autres méthodes disponibles dans la théorie. Ceci pourrait être imputé soit à la précision des corrélations établies, soit aux imperfections dues à la règle de mélange employée, ou encore à l'hypothèse de simulation pour le cas des fractions pétrolières.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté trois approches ;

Dans la première, nous avons proposé deux équations généralisées en fonction de la température, l'une pour la prédiction de la tension superficielle des hydrocarbures purs appartenant aux familles des n-paraffines, iso paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques, l'autre pour l'estimation de la viscosité de ces mêmes composés. Les paramètres de ces équations ont été corrélés en se basant, dans un premier temps sur le principe de contribution de groupes structuraux et dans un second temps, sur la contribution de groupes de structures et ceux d'interactions. Pour ce faire nous avons opté pour la démarche qui a consisté en fait, en une collecte de données des propriétés étudiées à partir de la base (TRC DIPPR et API). Puis, nous avons défini les groupements structuraux susceptibles d'apporter une contribution à la propriété du corps pur, et les termes d'interactions entre ces mêmes groupements et leur milieu environnant, et enfin une sélection d'une meilleure équation parmi une vingtaine d'équations toutes issues de la procédure de régression multilinéaire effectuée par le logiciel Sigma-Plot. Ce choix a été fait selon deux critères ; le premier consiste à ce que les corrélations sélectionnées fournissent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales et le deuxième c'est qu'elles doivent être extrapolables aux hydrocarbures lourds. Les résultats obtenus ont montré que l'introduction des termes dus aux interactions intramoléculaires des groupements constitutifs des molécules des substances considérées diminue d'avantage les déviations moyennes standards. Ces dernières sont assez faibles lors de la prédiction de la tension superficielle et plus ou moins considérables s'agissant de la viscosité. Comparées à d'autres méthodes recommandées dans la littérature, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats et s'avèrent recevables en terme de performance. L'intérêt de ces méthodes réside dans le fait qu'elles permettent d'accéder à la tension superficielle et la viscosité des hydrocarbures à n'importe quelle température du domaine considéré et ceci quelque soit la structure chimique. En effet, les propriétés de tous les isomères ne sont pas disponibles dans les bases de données.

La seconde approche avait pour but d'appliquer les corrélations déjà établies aux mélanges de compositions finies . Pour ce faire, nous avons été amenés à estimer par méthode de contribution de groupes la propriété de chaque constituant et appliquer par la suite la règle de mélange adéquate afin de déduire la propriété du mélange. De la même manière et à partir des propriétés portées sur les tables des banques (TRC et DIPPR), nous avons pu déduire les propriétés des mélanges dites de « référence », et par rapport auxquelles les déviations moyennes sont calculées. La comparaison de nos méthodes établies et celles disponibles dans la littérature a montré que les écarts obtenus par contribution de groupes ont diminué par rapport à ceux obtenus par les autres méthodes empiriques.

En dernier lieu, nous nous sommes attachés à appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes dont la composition est inconnue. Nous avons montré que les résultats obtenus sont de même ordre de grandeurs que ceux enregistrés par les autres corrélations. De plus l'hypothèse d'additivité des propriétés ainsi que celle des pseucomposants semblent tous de même acceptables dans la majorité des cas.

Nous pensons que les méthodes proposées possèdent un intérêt dans la prédiction des propriétés physiques (viscosité et tension superficielle), elles évitent probablement à l'ingénieur pétrolier le recours aux expérimentations qui sont souvent complexes et onéreuses et elles s'ajoutent ainsi à la liste des méthodes empiriques qui visent d'approcher les propriétés des hydrocarbures et de leurs mélanges. Comme perspectives et suite à ce travail nous proposons d'entamer d'autres propriétés tout en prenant en considération et les contributions dus aux interactions intramoléculaires et les contributions régies par les cohésions intermoléculaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.E. Chitour, «Raffinage du pétrole »,Tome 1, édition OPU, (1983).
- [2] P. Whuitier, « Le pétrole , raffinage et génie chimique », Tome 1, édition Technip, (1972).
- [3] JP. Wauquier, « Pétrole brut, produits pétroliers, Schémas de fabrication », Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
- [4] Annual Book of ASTM standards, American Society of Testing and Materials, (1972).
- [5] AFNOR, « méthodes d'essais des produits pétroliers » , (1975).
- [6] C.E. Chitour, « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, (1999).
- [7] C.E. Chitour, « Raffinage Thermodynamique des fluides réels ».Tome 2, édition OPU, (1998)
- [8] C.E. Chitour, « Raffinage les propriétés thermiques, Tome 3, édition OPU, (1999).
- [9] DIPPR,(1995), Design Institute of Chemical Engineers, Data Compilation of pure Compound Properties.
- [10]V.Proskouriakov et A.Drabkin, « La chimie du pétrole et du gaz »,MIR,Moscou,(1981).
- [11] N.Skander, « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations », Thèse de Doctorat, Dirigé par : Pr. C.E.Chitour Génie Chimique,Ecole Nationale Polytechnique, (2004).
- [12] J. Vidal, « Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, (1997).
- [13] K. KHALDI, « Méthodes statistiques », édition OPU, 1995.
- [14] X. Normand A. Treil « L'industrie du raffinage du pétrole »,Tome 1, édition Technip, (1985).
- [15] N. Skander, « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1997)
- [16] O. Rebbas, « Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs », Thèse de Magister, dirigée par : C.E.Chitour, Genie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (2006).
- [17] R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « The properties of gases and liquids », 3^{ème} edition Mac Graw Hill, (1977).

- [18] P.Henrion, P.Picard, « Analyse des pétroles bruts », Institut Français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [19] W.L.Nelson, « Petroleum refinery Engineering », edition Mc Graw Hill , (1985)
- [20] TRC, (1994), « Thermodynamics Research Center, Thermodynamic Tables Hydrocarbon», Texas, Engineering Experiment Station, The Texas A and M University System, College Station, Texas.
- [21] American Petroleum Institute, (1983), Technical Data Book, Washington, D.C.
- [22] R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Poling, «the properties of gazes and liquids»,4^{ème} edition, McGraw Hill Chemical Engineering series (1988).
- [23] J.Tranchant, « manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse »,Masson, 3^{ème} édition, Paris,(1982).
- [24] M.R.Riazi et T.E.Daubert. « Predicting flash and poor point », (1987).
- [25] M.Souders.J.Am.Soc.,60, 154, (1938).
- [26] R.M Bulter et coll, « Predicting of flash points of middle distillates », Ind., Eng. Chem, vol 48, p 808, (1956).
- [27] M.Riazi et T.E Daubert, « Prediction of molecular type analysis of petroleum fractions and coal liquids », Ind. Eng.Chem.Process Des, Dev, 25, 1009-1015, (1986).
- [28] A.K.Mehotra, «correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbon», The Canadian Journal Of Chemical Engineering, vol 72, June, (1994).
- [29] R.P.Walsh et J.V.Mortimer, « hydrocarbon processing », September, (1971).
- [30] C.E.Chitour, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières », Tome2, edition OPU, Alger, (1983).
- [31] S.Sudgen, « Calculations of surface tensions and parachor values », Oil and Gaz Journal, 53, 87. (1924).
- [32] H. Moghrani, « Etude analytique d'un brut algerien de Hassi Messaoud par diverses méthodes », Projet de Fin d'Etude, dirigé par Pr. C.E.Chitour, Ecole Nationale Polytechnique, Alger,(1986).
- [33] O.Dermoune, « Contribution à l'étude des propriétés des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques », Thèse de Magister, Dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990).

- [34] B.Zidelkhier, « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes », Thèse de Magister, dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1993).
- [35] J.B Maxwell, « Data book on hydrocarbon», edition Van Nostrand, N.Y.
- [36] Sanborn et Evans, technical report, N°52-53R (Shell Developmeny Compagny), (1992).
- [37] Harvey-Mills, Anal. Chem., 20, 207, (1948).
- [38] H.G.Rackett, «Equation of state for saturated liquids», J.Chem.Eng.data, Vol17, N°12, (1944).
- [39] S.S Kurtz, « Relation ship between carbon type composition viscosity gravity» Anal. Chem, 28,pp 1928, (1956).
- [40] ASPEN, «Molecular weight of viscous hydrocarbon oils correlation of density with densities», J.institute.petro., 32(267), 133. (1977).
- [41] M.T Tyn and W.I. Calus, «Estimation of partial volume and fugacity coefficient of composents in mixtures from the Soave and Peng Robinson equations of state», Ind.Eng.Process.Des.Dev 1951-1959.(1975).
- [42] M.R.Riazi, T.E.Daubert, «Hydrocarbon processing»,pp 115-116, March,(1980).
- [43] Lyman, «Chemical property estimation methods environnement behaviors of organic compound», (1986).
- [44] M.G Kesler and Lee, «Hydrocarbon processing», vol 53, N°3. (1976).
- [45] W.B.Kay. Ind.Eng.Chem, p28,(1976).
- [46] A.L.Lydersen, «Estimation of critical properties of organic compounds by method of groups contributions», University of Winconsin, Engineering Experiment Station, Report N°3, Madison, Wis, (1955).
- [47] A. Kreglewski, W.B.Kay.J.Phys.Chem., vol 73, (1969).
- [48] Kandall Monroe.J.Am.Chem.Soc., 39,178.(1967).

Tableau 1 : Les tensions superficielles de « référence » des mélanges binaires équimolaires.

melange	constituant1	constituant2	293,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K	373,15K
1	n-hexane	cyclohexane	21,83	19,64	18,55	17,45	16,36	13,07
2	n-hexane	methylcyclohexane	21,12	18,97	17,89	16,82	15,74	12,52
3	n-hexane	ethylcyclohexane	22,00	19,94	18,91	17,88	16,85	13,77
4	n-hexane	n-propylcyclohexane	22,47	20,52	19,55	18,58	17,61	14,69
5	n-hexane	n-butylcyclohexane	22,70	20,71	19,71	18,72	17,72	14,73
6	n-heptane	cyclohexane	22,70	20,55	19,48	18,41	17,33	14,11
7	n-heptane	methylcyclohexane	21,99	19,88	18,83	17,77	16,72	13,56
8	n-heptane	ethylcyclohexane	22,87	20,85	19,85	18,84	17,83	14,81
9	n-heptane	n-propylcyclohexane	23,34	21,44	20,49	19,53	18,58	15,73
10	n-heptane	n-butylcyclohexane	23,58	21,63	20,65	19,67	18,70	15,77
11	n-octane	cyclohexane	23,44	21,32	20,26	19,20	18,15	14,97
12	n-octane	methylcyclohexane	22,73	20,65	19,61	18,57	17,53	14,41
13	n-octane	ethylcyclohexane	23,61	21,62	20,63	19,64	18,64	15,67
14	n-octane	n-propylcyclohexane	24,08	22,20	21,27	20,33	19,40	16,59
15	n-octane	n-butylcyclohexane	24,31	22,39	21,43	20,47	19,51	16,63
16	n-hexane	benzene	23,53	21,26	20,12	18,98	17,84	14,43
17	n-hexane	toluene	23,45	21,24	20,14	19,03	17,93	14,61
18	n-hexane	ethylbenzene	23,72	21,57	20,49	19,42	18,34	15,12
19	n-hexane	n-propylbenzene	23,68	21,61	20,58	19,55	18,52	15,43
20	n-hexane	n-butylbenzene	23,78	21,72	20,68	19,65	18,62	15,52
21	n-heptane	benzene	24,41	22,17	21,06	19,94	18,82	15,47
22	n-heptane	toluene	24,33	22,16	21,07	19,99	18,90	15,65
23	n-heptane	ethylbenzene	24,59	22,48	21,43	20,37	19,32	16,16
24	n-heptane	n-propylbenzene	24,55	22,53	21,52	20,51	19,50	16,46
25	n-heptane	n-butylbenzene	24,66	22,63	21,62	20,61	19,60	16,56
26	n-octane	benzene	25,15	22,94	21,84	20,74	19,63	16,33
27	n-octane	toluene	25,06	22,92	21,85	20,78	19,71	16,50
28	n-octane	ethylbenzene	25,33	23,25	22,21	21,17	20,13	17,01
29	n-octane	n-propylbenzene	25,29	23,30	22,30	21,30	20,31	17,32
30	n-octane	n-butylbenzene	25,39	23,40	22,40	21,40	20,41	17,41
31	cyclohexane	benzene	26,97	24,55	23,34	22,13	20,92	17,29
32	cyclohexane	toluene	26,89	24,54	23,36	22,18	21,00	17,47
33	cyclohexane	ethylbenzene	27,16	24,86	23,71	22,57	21,42	17,98
34	cyclohexane	n-propylbenzene	27,12	24,91	23,80	22,70	21,60	18,28
35	cyclohexane	n-butylbenzene	27,22	25,01	23,91	22,80	21,69	18,38
36	methylcyclohexane	benzene	26,26	23,88	22,69	21,50	20,31	16,73
37	methylcyclohexane	toluene	26,18	23,86	22,70	21,55	20,39	16,91
38	methylcyclohexane	ethylbenzene	26,44	24,19	23,06	21,93	20,80	17,42
39	methylcyclohexane	n-propylbenzene	26,40	24,24	23,15	22,07	20,98	17,73
40	methylcyclohexane	n-butylbenzene	26,51	24,34	23,25	22,17	21,08	17,82
41	ethylcyclohexane	benzene	27,14	24,85	23,71	22,56	21,42	17,99
42	ethylcyclohexane	toluene	27,06	24,83	23,72	22,61	21,50	18,16
43	ethylcyclohexane	ethylbenzene	27,32	25,16	24,08	23,00	21,92	18,67
44	ethylcyclohexane	n-propylbenzene	27,28	25,21	24,17	23,13	22,09	18,98
45	ethylcyclohexane	n-butylbenzene	27,39	25,31	24,27	23,23	22,19	19,07
46	n-propylcyclohexane	benzene	27,61	25,43	24,35	23,26	22,17	18,911
47	n-propylcyclohexane	toluene	27,53	25,42	24,36	23,31	22,25	19,09
48	n-propylcyclohexane	ethylbenzene	27,79	25,74	24,72	23,69	22,67	19,59
49	n-propylcyclohexane	n-propylbenzene	27,75	25,79	24,81	23,83	22,85	19,90

50	n-propylcyclohexane	n-butylbenzene	27,86	25,89	24,91	23,93	22,94	20,00
51	n-butylcyclohexane	benzene	27,85	25,62	24,51	23,40	22,29	18,95
52	n-butylcyclohexane	toluene	27,77	25,61	24,53	23,45	22,37	19,13
53	n-butylcyclohexane	ethylbenzene	28,03	25,93	24,88	23,83	22,78	19,64

Tableau 2 : Les tensions superficielles de « référence » des mélanges ternaires équimolaires.

	Constituant 1	constituant2	constituant3	293,15K	313,15K	323,15K	333,15K	343,15K	372,15K
1	n-hexane	cyclohexane	benzene	24,11	21,82	20,67	19,52	18,37	14,93
2	n-hexane	cyclohexane	n-butylbenzene	24,28	22,12	21,05	19,97	18,89	15,66
3	n-hexane	methylcyclohexane	toluene	23,58	21,36	20,24	19,13	18,02	14,68
4	n-hexane	ethylcyclohexane	ethylbenzene	24,34	22,22	21,16	20,10	19,04	15,85
5	n-hexane	n-propylcyclohexane	ethylbenzene	24,66	22,61	21,59	20,56	19,54	16,47
6	n-hexane	n-propylcyclohexane	n-propylbenzene	24,63	22,64	21,65	20,65	19,66	16,67
7	n-hexane	n-butylcyclohexane	toluene	24,64	22,52	21,46	20,40	19,34	16,16
8	n-hexane	n-butylcyclohexane	n-butylbenzene	24,86	22,84	21,82	20,81	19,80	16,76
9	n-hexane	methylcyclohexane	n-propylbenzene	23,73	21,61	20,54	19,48	18,41	15,22
10	n-heptane	cyclohexane	toluene	24,64	22,42	21,30	20,19	19,08	15,74
11	n-heptane	methylcyclohexane	ethylbenzene	24,34	22,18	21,10	20,03	18,95	15,71
12	n-heptane	methylcyclohexane	n-butylbenzene	24,39	22,28	21,23	20,18	19,13	15,98
13	n-heptane	ethylcyclohexane	n-propylbenzene	24,90	22,86	21,84	20,83	19,81	16,75
14	n-heptane	n-propylcyclohexane	toluene	25,06	23,00	21,97	20,94	19,91	16,82
15	n-heptane	n-propylcyclohexane	n-butylbenzene	25,28	23,32	22,34	21,36	20,37	17,43
16	n-heptane	n-butylcyclohexane	benzene	25,28	23,14	22,07	21,00	19,94	16,73
17	n-octane	cyclohexane	benzene	25,19	22,94	21,81	20,69	19,57	16,19
18	n-octane	cyclohexane	ethylbenzene	25,31	23,14	22,06	20,98	19,90	16,65
19	n-octane	methylcyclohexane	toluene	24,66	22,48	21,39	20,30	19,21	15,94
20	n-octane	methylcyclohexane	n-propylbenzene	24,81	22,73	21,69	20,65	19,61	16,49
21	n-octane	n-propylcyclohexane	n-propylbenzene	25,71	23,76	22,79	21,82	20,85	17,94
22	n-octane	ethylcyclohexane	ethylbenzene	25,42	23,34	22,31	21,27	20,23	17,12
23	n-octane	ethylcyclohexane	n-butylbenzene	25,46	23,44	22,43	21,42	20,41	17,38
24	n-octane	n-butylcyclohexane	toluene	25,72	23,64	22,60	21,57	20,53	17,42
25	n-octane	n-propylcyclohexane	benzene	25,61	23,53	22,48	21,44	20,40	17,27
26	cyclohexane	n-hexane	toluene	24,06	21,81	20,68	19,55	18,43	15,05
27	cyclohexane	n-hexane	ethylbenzene	24,23	22,02	20,92	19,81	18,71	15,39
28	methylcyclohexane	n-hexane	benzene	23,64	21,37	20,23	19,10	17,96	14,56
29	methylcyclohexane	n-hexane	n-butylbenzene	23,80	21,67	20,61	19,54	18,48	15,29
30	ethylcyclohexane	n-hexane	toluene	24,17	22,01	20,92	19,84	18,76	15,52
31	ethylcyclohexane	n-hexane	n-butylbenzene	24,39	22,32	21,29	20,26	19,22	16,12
32	n-propylcyclohexane	n-hexane	toluene	24,48	22,39	21,35	20,31	19,26	16,13
33	n-butylcyclohexane	n-hexane	benzene	24,70	22,53	21,45	20,37	19,28	16,04
34	n-butylcyclohexane	n-hexane	n-propylbenzene	24,79	22,77	21,76	20,75	19,73	16,70
35	cyclohexane	n-heptane	n-propylbenzene	24,79	22,66	21,60	20,54	19,48	16,29
36	cyclohexane	n-heptane	n-butylbenzene	24,86	22,73	21,67	20,61	19,54	16,35
37	methylcyclohexane	n-heptane	toluene	24,17	21,97	20,87	19,77	18,67	15,37
38	ethylcyclohexane	n-heptane	benzene	24,81	22,63	21,54	20,45	19,36	16,09
39	ethylcyclohexane	n-heptane	ethylbenzene	24,93	22,83	21,78	20,74	19,69	16,55
40	n-propylcyclohexane	n-heptane	benzene	25,12	23,01	21,96	20,91	19,86	16,70
41	n-butylcyclohexane	n-heptane	ethylbenzene	25,40	23,35	22,32	21,29	20,27	17,19
42	n-butylcyclohexane	n-heptane	n-butylbenzene	25,44	23,45	22,45	21,45	20,45	17,46

43	cyclohexane	n-octane	n-propylbenzene	25,28	23,18	22,12	21,07	20,02	16,86
44	cyclohexane	n-octane	n-butylbenzene	25,35	23,24	22,19	21,14	20,08	16,92
45	methylcyclohexane	n-octane	n-butylbenzene	24,88	22,80	21,75	20,71	19,67	16,55
46	ethylcyclohexane	n-octane	benzene	25,30	23,14	22,06	20,98	19,90	16,66
47	ethylcyclohexane	n-octane	n-propylbenzene	25,39	23,37	22,37	21,36	20,35	17,32
48	n-butylcyclohexane	n-octane	ethylbenzene	25,89	23,86	22,84	21,82	20,81	17,76
49	n-butylcyclohexane	n-octane	n-propylbenzene	25,86	23,89	22,90	21,91	20,93	17,96
50	n-propylcyclohexane	n-octane	ethylbenzene	25,73	23,73	22,73	21,73	20,73	17,73
51	n-propylbenzene	n-hexane	cyclohexane	24,21	22,05	20,98	19,90	18,82	15,59
52	ethylbenzene	n-hexane	methylcyclohexane	23,76	21,57	20,48	19,39	18,30	15,02
53	benzene	n-hexane	ethylcyclohexane	24,22	22,02	20,91	19,81	18,71	15,40
54	n-propylbenzene	n-hexane	ethylcyclohexane	24,32	22,25	21,22	20,19	19,16	16,06
55	benzene	n-hexane	npropylcyclohexane	24,54	22,41	21,34	20,27	19,21	16,01
56	n-butylbenzene	n-hexane	npropylcyclohexane	24,70	22,71	21,71	20,72	19,72	16,74
57	ethylbenzene	n-hexane	n-butylcyclohexane	24,82	22,74	21,70	20,66	19,62	16,50
58	benzene	n-heptane	cyclohexane	24,69	22,43	21,29	20,16	19,03	15,62
59	ethylbenzene	n-heptane	cyclohexane	24,82	22,63	21,54	20,45	19,36	16,08
60	benzene	n-heptane	methylcyclohexane	24,22	21,98	20,86	19,74	18,62	15,25
61	n-propylbenzene	n-heptane	methylcyclohexane	24,31	22,22	21,17	20,12	19,07	15,92
62	toluene	n-heptane	ethylcyclohexane	24,75	22,61	21,55	20,48	19,41	16,21
63	n-butylbenzene	n-heptane	ethylcyclohexane	24,97	22,93	21,91	20,89	19,87	16,81
64	ethylbenzene	n-heptane	npropylcyclohexane	25,24	23,22	22,21	21,20	20,19	17,16
65	n-propylbenzene	n-heptane	npropylcyclohexane	25,21	23,25	22,27	21,29	20,31	17,37
66	toluene	n-heptane	n-butylcyclohexane	25,22	23,13	22,08	21,04	19,99	16,85
67	n-propylbenzene	n-heptane	n-butylcyclohexane	25,37	23,38	22,38	21,38	20,39	17,39
68	toluene	n-octane	cyclohexane	25,13	22,93	21,83	20,72	19,62	16,31
69	benzene	n-octane	methylcyclohexane	24,71	22,49	21,38	20,27	19,16	15,82
70	ethylbenzene	n-octane	methylcyclohexane	24,83	22,70	21,63	20,56	19,49	16,28
71	toluene	n-octane	ethylcyclohexane	25,24	23,13	22,07	21,01	19,95	16,78
72	toluene	n-octane	npropylcyclohexane	25,56	23,52	22,50	21,47	20,45	17,39
73	n-butylbenzene	n-octane	npropylcyclohexane	25,78	23,83	22,86	21,89	20,92	18,00
74	benzene	n-octane	n-butylcyclohexane	25,77	23,65	22,59	21,54	20,48	17,30
75	n-butylbenzene	n-octane	n-butylcyclohexane	25,94	23,96	22,97	21,98	20,99	18,03

Tableau 1 :Les viscosités de « référence » des mélanges binaires équimolaires.

mélange	constituant1	constituant2	293,15K	310,95K	323,15K	343,15K	371,85
1	n-nonane	ethylcyclohexane	0,76	0,60	0,52	0,42	0,33
2	n-nonane	n-propylcyclohexane	0,83	0,64	0,56	0,45	0,35
3	n-nonane	n-butylcyclohexane	0,92	0,70	0,60	0,48	0,36
4	n-nonane	n-pentylcyclohexane	1,02	0,75	0,65	0,51	0,37
5	n-nonane	n-hexylcyclohexane	1,11	0,81	0,70	0,54	0,38
6	n-decane	ethylcyclohexane	0,87	0,67	0,58	0,47	0,36
7	n-decane	n-propylcyclohexane	0,95	0,72	0,63	0,50	0,38
8	n-decane	n-butylcyclohexane	1,07	0,80	0,69	0,55	0,41
9	n-decane	n-pentylcyclohexane	1,20	0,88	0,75	0,59	0,42
10	n-decane	n-hexylcyclohexane	1,32	0,95	0,82	0,63	0,44
11	n-undecane	ethylcyclohexane	0,99	0,77	0,65	0,51	0,39
12	n-undecane	n-propylcyclohexane	1,09	0,84	0,71	0,56	0,42
13	n-undecane	n-butylcyclohexane	1,26	0,94	0,79	0,62	0,46
14	n-undecane	n-pentylcyclohexane	1,43	1,05	0,87	0,67	0,49
15	n-undecane	n-hexylcyclohexane	1,59	1,15	0,96	0,73	0,51
16	n-dodecane	ethylcyclohexane	1,10	0,84	0,70	0,55	0,42
17	n-dodecane	n-propylcyclohexane	1,22	0,92	0,78	0,61	0,46
18	n-dodecane	n-butylcyclohexane	1,41	1,05	0,88	0,68	0,51
19	n-dodecane	n-pentylcyclohexane	1,62	1,18	0,98	0,75	0,54
20	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	1,82	1,30	1,08	0,82	0,57
21	n-nonane	ethylbenzene	0,69	0,54	0,48	0,39	0,31
22	n-nonane	n-propylbenzene	0,77	0,60	0,53	0,42	0,33
23	n-nonane	n-butylbenzene	0,84	0,64	0,56	0,45	0,34
24	n-nonane	n-pentylbenzene	0,93	0,70	0,61	0,48	0,36
25	n-nonane	n-hexylbenzene	1,01	0,75	0,65	0,51	0,37
26	n-decane	ethylbenzene	0,77	0,60	0,53	0,43	0,32
27	n-decane	n-propylbenzene	0,87	0,67	0,59	0,47	0,36
28	n-decane	n-butylbenzene	0,96	0,73	0,63	0,51	0,38
29	n-decane	n-pentylbenzene	1,08	0,81	0,70	0,55	0,41
30	n-decane	n-hexylbenzene	1,19	0,88	0,76	0,59	0,43
31	n-undecane	ethylbenzene	0,87	0,68	0,58	0,46	0,34
32	n-undecane	n-propylbenzene	1,00	0,77	0,66	0,52	0,39
33	n-undecane	n-butylbenzene	1,11	0,85	0,72	0,57	0,42
34	n-undecane	n-pentylbenzene	1,27	0,95	0,80	0,63	0,46
35	n-undecane	n-hexylbenzene	1,41	1,04	0,88	0,68	0,49
36	n-dodecane	ethylbenzene	0,95	0,73	0,62	0,49	0,35
37	n-dodecane	n-propylbenzene	1,11	0,85	0,71	0,56	0,41
38	n-dodecane	n-butylbenzene	1,24	0,94	0,79	0,62	0,45
39	n-dodecane	n-pentylbenzene	1,42	1,06	0,89	0,69	0,51
40	n-dodecane	n-hexylbenzene	1,60	1,17	0,98	0,75	0,55
41	ethylcyclohexane	ethylbenzene	0,74	0,60	0,51	0,42	0,33
42	ethylcyclohexane	n-propylbenzene	0,84	0,67	0,57	0,46	0,36
43	ethylcyclohexane	n-butylbenzene	0,92	0,72	0,61	0,49	0,39
44	ethylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,03	0,80	0,67	0,54	0,42
45	ethylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,13	0,86	0,73	0,57	0,44
46	n-propylcyclohexane	ethylbenzene	0,80	0,64	0,55	0,45	0,34
47	n-propylcyclohexane	n-propylbenzene	0,92	0,72	0,62	0,50	0,38
48	n-propylcyclohexane	n-butylbenzene	1,01	0,79	0,67	0,54	0,41
49	n-propylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,14	0,87	0,75	0,59	0,45

50	n-propylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,26	0,95	0,81	0,64	0,48
51	n-butylcyclohexane	ethylbenzene	0,89	0,70	0,60	0,48	0,35
52	n-butylcyclohexane	n-propylbenzene	1,03	0,80	0,68	0,54	0,41
53	n-butylcyclohexane	n-butylbenzene	1,15	0,88	0,74	0,59	0,45
54	n-butylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,31	0,99	0,83	0,66	0,50
55	n-butylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,47	1,09	0,91	0,72	0,54
56	n-pentylcyclohexane	ethylbenzene	0,99	0,75	0,64	0,50	0,36
57	n-pentylcyclohexane	n-propylbenzene	1,16	0,87	0,74	0,58	0,42
58	n-pentylcyclohexane	n-butylbenzene	1,30	0,97	0,81	0,64	0,47
59	n-pentylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,50	1,10	0,92	0,72	0,53
60	n-pentylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,69	1,22	1,02	0,79	0,57
61	n-hexylcyclohexane	ethylbenzene	1,08	0,81	0,68	0,53	0,37
62	n-hexylcyclohexane	n-propylbenzene	1,27	0,95	0,80	0,62	0,44
63	n-hexylcyclohexane	n-butylbenzene	1,44	1,06	0,89	0,69	0,49
64	n-hexylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,68	1,21	1,02	0,79	0,57
65	n-hexylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,91	1,35	1,13	0,87	0,62

Tableau 2 : Les viscosités de « référence » des mélanges ternaires équimolaires.

mélange	constituant1	constituant2		293,15K	310,95K	323,15K	343,15K	371,85K
1	n-nonane	ethylcyclohexane	n-propylbenzene	0,84	0,64	0,54	0,44	0,34
2	n-nonane	ethylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,01	0,75	0,62	0,49	0,37
3	n-nonane	n-propylcyclohexane	n-propylbenzene	0,88	0,68	0,57	0,46	0,35
4	n-nonane	n-propylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,01	0,76	0,63	0,50	0,38
5	n-nonane	n-butylcyclohexane	n-propylbenzene	0,95	0,72	0,60	0,48	0,36
6	n-nonane	n-butylcyclohexane	n-butylbenzene	1,01	0,76	0,63	0,50	0,38
7	n-nonane	n-pentylcyclohexane	ethylbenzene	0,91	0,69	0,58	0,46	0,34
8	n-nonane	n-pentylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,01	0,76	0,63	0,50	0,37
9	n-nonane	n-hexylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,33	0,96	0,79	0,60	0,43
10	n-decane	ethylcyclohexane	n-propylbenzene	0,91	0,69	0,58	0,47	0,36
11	n-decane	n-propylcyclohexane	n-butylbenzene	1,03	0,78	0,65	0,52	0,39
12	n-decane	n-propylcyclohexane	hexylbenzene	1,19	0,87	0,73	0,58	0,43
13	n-decane	n-butylcyclohexane	ethylbenzene	0,94	0,71	0,60	0,48	0,36
14	n-decane	n-butylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,21	0,90	0,74	0,59	0,44
15	n-decane	n-pentylcyclohexane	hexylbenzene	1,40	1,01	0,83	0,65	0,47
16	n-decane	n-hexylcyclohexane	ethylbenzene	1,05	0,79	0,66	0,51	0,37
17	n-decane	n-hexylcyclohexane	n-butylbenzene	1,26	0,93	0,77	0,60	0,43
18	n-undecane	ethylcyclohexane	n-butylbenzene	1,06	0,80	0,66	0,53	0,40
19	n-undecane	n-propylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,23	0,91	0,76	0,60	0,45
20	n-undecane	n-butylcyclohexane	ethylbenzene	1,02	0,78	0,65	0,51	0,38
21	n-undecane	n-butylcyclohexane	hexylbenzene	1,44	1,06	0,87	0,67	0,50
22	n-undecane	n-pentylcyclohexane	ethylbenzene	1,09	0,82	0,68	0,53	0,38
23	n-undecane	n-pentylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,56	1,14	0,93	0,72	0,52
24	n-undecane	n-hexylcyclohexane	ethylbenzene	1,15	0,86	0,71	0,55	0,39
25	n-undecane	n-hexylcyclohexane	n-butylbenzene	1,40	1,04	0,85	0,66	0,47
26	n-dodecane	ethylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,23	0,91	0,75	0,59	0,45
27	n-dodecane	n-propylcyclohexane	ethylbenzene	1,01	0,76	0,64	0,51	0,37
28	n-dodecane	n-propylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,41	1,03	0,86	0,67	0,50
29	n-dodecane	n-butylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,55	1,13	0,93	0,72	0,54

30	n-dodecane	n-pentylcyclohexane	ethylbenzene	1,16	0,87	0,72	0,56	0,40
31	n-dodecane	n-pentylcyclohexane	n-pentylbenzene	1,56	1,14	0,94	0,73	0,53
32	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	n-propylbenzene	1,39	1,03	0,85	0,65	0,47
33	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	n-butylbenzene	1,51	1,11	0,91	0,70	0,50
34	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	n-hexylbenzene	1,82	1,31	1,07	0,82	0,58
35	ethylcyclohexane	n-nonane	n-propylbenzene	0,84	0,64	0,54	0,44	0,34
36	ethylcyclohexane	n-nonane	n-pentylbenzene	0,96	0,71	0,60	0,48	0,37
37	n-propylcyclohexane	n-nonane	n-butylbenzene	0,94	0,70	0,60	0,48	0,36
38	n-butylcyclohexane	n-nonane	ethylbenzene	0,86	0,65	0,56	0,45	0,34
39	n-butylcyclohexane	n-nonane	n-pentylbenzene	1,09	0,80	0,67	0,53	0,40
40	n-pentylcyclohexane	n-nonane	n-propylbenzene	1,01	0,74	0,63	0,50	0,37
41	n-pentylcyclohexane	n-nonane	n-hexylbenzene	1,25	0,89	0,75	0,58	0,42
42	n-hexylcyclohexane	n-nonane	ethylbenzene	0,96	0,70	0,60	0,47	0,35
43	n-hexylcyclohexane	n-nonane	n-butylbenzene	1,14	0,82	0,69	0,54	0,39
44	ethylcyclohexane	n-decane	n-butylbenzene	0,97	0,73	0,61	0,49	0,38
45	ethylcyclohexane	n-decane	n-hexylbenzene	1,11	0,82	0,68	0,54	0,41
46	n-propylcyclohexane	n-decane	ethylbenzene	0,88	0,67	0,57	0,46	0,35
47	n-propylcyclohexane	n-decane	n-pentylbenzene	1,11	0,83	0,69	0,55	0,41
48	n-butylcyclohexane	n-decane	n-hexylbenzene	1,29	0,94	0,78	0,61	0,45
49	n-pentylcyclohexane	n-decane	ethylbenzene	1,00	0,74	0,63	0,50	0,36
50	n-pentylcyclohexane	n-decane	n-butylbenzene	1,19	0,87	0,73	0,58	0,42
51	n-hexylcyclohexane	n-decane	n-propylbenzene	1,17	0,85	0,72	0,57	0,41
52	ethylcyclohexane	n-undecane	ethylbenzene	0,90	0,70	0,58	0,46	0,35
53	ethylcyclohexane	n-undecane	n-pentylbenzene	1,15	0,87	0,71	0,56	0,42
54	n-propylcyclohexane	n-undecane	n-propylbenzene	1,05	0,80	0,67	0,53	0,40
55	n-propylcyclohexane	n-undecane	n-hexylbenzene	1,31	0,97	0,80	0,63	0,47
56	n-butylcyclohexane	n-undecane	n-propylbenzene	1,14	0,86	0,71	0,56	0,42
57	n-butylcyclohexane	n-undecane	n-pentylbenzene	1,34	0,99	0,82	0,64	0,48
58	n-pentylcyclohexane	n-undecane	n-propylbenzene	1,22	0,91	0,75	0,59	0,43
59	n-pentylcyclohexane	n-undecane	n-butylbenzene	1,32	0,97	0,80	0,63	0,46
60	n-hexylcyclohexane	n-undecane	n-pentylbenzene	1,55	1,12	0,92	0,71	0,51
61	ethylcyclohexane	n-dodecane	ethylbenzene	0,95	0,73	0,61	0,48	0,36
62	ethylcyclohexane	n-dodecane	n-hexylbenzene	1,31	0,98	0,79	0,62	0,46
63	n-propylcyclohexane	n-dodecane	n-propylbenzene	1,12	0,85	0,70	0,56	0,42
64	n-butylcyclohexane	n-dodecane	ethylbenzene	1,09	0,82	0,68	0,54	0,39
65	n-butylcyclohexane	n-dodecane	n-butylbenzene	1,31	0,98	0,81	0,63	0,47
66	n-pentylcyclohexane	n-dodecane	n-propylbenzene	1,30	0,97	0,80	0,62	0,45
67	n-pentylcyclohexane	n-dodecane	n-hexylbenzene	1,69	1,22	1,00	0,77	0,56
68	n-butylbenzene	n-nonane	ethylcyclohexane	0,89	0,67	0,57	0,46	0,35
69	ethylbenzene	n-nonane	n-propylcyclohexane	0,82	0,62	0,53	0,43	0,33
70	n-hexylbenzene	n-nonane	n-propylcyclohexane	1,06	0,78	0,66	0,52	0,39
71	n-hexylbenzene	n-nonane	n-butylcyclohexane	1,16	0,83	0,71	0,55	0,41
72	n-butylbenzene	n-nonane	n-pentylcyclohexane	1,09	0,79	0,66	0,52	0,39
73	n-propylbenzene	n-nonane	n-hexylcyclohexane	1,09	0,79	0,66	0,51	0,38
74	n-pentylbenzene	n-nonane	n-hexylcyclohexane	1,26	0,89	0,75	0,58	0,41
75	ethylbenzene	n-decane	ethylcyclohexane	0,84	0,65	0,54	0,44	0,34
76	n-pentylbenzene	n-decane	ethylcyclohexane	1,03	0,77	0,65	0,52	0,39
77	n-propylbenzene	n-decane	n-propylcyclohexane	0,97	0,73	0,62	0,49	0,37
78	n-propylbenzene	n-decane	n-butylcyclohexane	1,05	0,78	0,65	0,52	0,39
79	n-butylbenzene	n-decane	n-butylcyclohexane	1,12	0,83	0,69	0,55	0,41
80	n-propylbenzene	n-decane	n-pentylcyclohexane	1,13	0,83	0,69	0,54	0,40

81	n-pentylbenzene	n-decane	npentylcyclohexane	1,31	0,94	0,79	0,62	0,45
82	n-pentylbenzene	n-decane	n-hexylcyclohexane	1,40	1,00	0,83	0,65	0,46
83	n-hexylbenzene	n-decane	n-hexylcyclohexane	1,50	1,05	0,88	0,68	0,48
84	n-propylbenzene	n-undecane	ethylcyclohexane	0,99	0,76	0,63	0,50	0,38
85	n-hexylbenzene	n-undecane	ethylcyclohexane	1,20	0,90	0,74	0,58	0,44
86	ethylbenzene	n-undecane	npropylcyclohexane	0,96	0,74	0,61	0,49	0,36
87	n-butylbenzene	n-undecane	npropylcyclohexane	1,13	0,85	0,71	0,56	0,42
88	n-butylbenzene	n-undecane	n-butylcyclohexane	1,23	0,92	0,76	0,60	0,45
89	n-pentylbenzene	n-undecane	npentylcyclohexane	1,46	1,06	0,87	0,68	0,49
90	n-propylbenzene	n-undecane	n-hexylcyclohexane	1,33	0,97	0,79	0,62	0,44
91	n-hexylbenzene	n-undecane	n-hexylcyclohexane	1,69	1,20	0,99	0,76	0,54
92	n-propylbenzene	n-dodecane	ethylcyclohexane	1,05	0,81	0,66	0,52	0,40
93	n-butylbenzene	n-dodecane	ethylcyclohexane	1,12	0,85	0,70	0,55	0,42
94	n-butylbenzene	n-dodecane	npropylcyclohexane	1,20	0,91	0,75	0,59	0,44
95	n-pentylbenzene	n-dodecane	npropylcyclohexane	1,30	0,98	0,81	0,63	0,47
96	n-propylbenzene	n-dodecane	n-butylcyclohexane	1,23	0,93	0,75	0,59	0,44
97	n-pentylbenzene	n-dodecane	n-butylcyclohexane	1,44	1,07	0,87	0,68	0,51
98	n-butylbenzene	n-dodecane	npentylcyclohexane	1,44	1,06	0,86	0,67	0,49
99	ethylbenzene	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	1,28	0,94	0,76	0,58	0,41
100	n-pentylbenzene	n-dodecane	n-hexylcyclohexane	1,70	1,22	1,00	0,77	0,55

Exemples d'application de la tension superficielle

- n-decane $C_{10}H_{22}$

type de contribution	Nombre de contribution
groupements structuraux	
-CH ₃	2
-CH ₂	8
groupements d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	2
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	6
CH ₃ -CH ₃	1

- n-propylbenzene C_9H_{12}

type de contributions	nombre de contributions
groupements structuraux et termes correctifs	
-CH ₃	1
-CH ₂ -	2
-CH<	-
>C<	-
=CH ₂	-
=CH-	5
=C<	1
Noyau aromatique	1
groupements d'interactions	
CH-CH=CH-	3
CH-CH=C-	1
CH=CH-C=	1
CH=C-CH=	1
CH ₂ r-C-CH=	1
CH ₂ r-C=CH-	1
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	1
CH ₂ r-CH ₂ r-C=	1

Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures sont regroupées dans le tableau suivant :

hydrocarbure	n-decane						n-propylbenzene					
	293.15K	313.15K	323.15K	333.15K	343.15K	373.15K	293.15K	313.15K	323.15K	333.15K	343.15K	373.15K
Tensions superficielles en dyn/cm												
références	23.83	21.99	21.07	20.15	19.23	16.47	28.96	26.88	25.84	24.8	23.76	20.63
MCGSI	20.05	22.21	21.29	20.37	19.45	16.69	29.42	27.42	26.42	25.42	24.42	21.42
MCGAI	23.76	21.94	20.99	20.06	19.14	16.37	29.34	27.29	26.27	25.25	24.23	21.17
Brock-Bird	30.65	28.36	27.22	26.10	24.98	21.68	39.02	36.28	34.92	33.57	32.23	28.27
Goldhammer	14.97	14.05	13.59	13.13	12.67	11.28	32.42	30.54	29.6	28.66	27.72	24.9
MacLeod et col	13.95	13.1	12.55	12.01	11.47	9.97	29.24	27.55	26.46	25.4	24.37	21.42
AAD(%)												
MCGSI	0.93	1.01	1.06	1.1	1.16	1.35	1.56	1.99	2.23	2.49	2.78	3.8
MCGAI	0.28	0.34	0.37	0.4	0.44	0.57	1.28	1.53	1.67	1.83	1.99	2.6
Brock-Bird	28.63	28.97	29.22	29.53	29.92	31.69	34.71	34.93	35.11	35.34	35.64	36.99
Godhammer	37.13	36.07	35.47	34.82	34.1	31.46	11.91	13.59	14.56	15.56	16.67	20.67
MacLeod et col	41.43	40.39	40.43	40.38	40.3	39.44	0.93	2.5	2.4	2.42	2.52	3.82

Exemple de calcul de la viscosité

- C_8H_{18} n-octane

type de contribution	Nombre de contribution
groupements structuraux	
-CH ₃	2
-CH ₂	6
groupements d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	2
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	4
CH ₃ -CH ₃	1

- C_8H_{10} 1,2 diméthylbenzene

type de contributions	nombre de contributions
groupements structuraux et termes correctifs	
-CH ₃	2
=CH-	4
=C<	2
Noyau aromatique	1
groupements d'interactions	
CH-CH=CH-	2
CH-CH=C-	2
C-C=CH-	2
CH ₃ -C=CH-	2
CH ₃ -C-C=	2

Le tableau ci-après résume les résultats de calcul des viscosités du n-octane et 1,2diméthylbenzene par différentes méthodes :

hydrocarbure	n-octane					1,2 diméthylbenzene				
	température	293.15K	310.15K	323.15K	343.15K	372.05K	293.15K	310.15K	323.15K	343.15K
	Viscosité en (mPa.s)									
Références	0.54	0.44	0.38	0.31	0.24	0.81	0.65	0.55	0.45	0.34
MCGSI	0.62	0.50	0.49	0.35	0.27	0.86	0.67	0.57	0.45	0.33
MCGAI	0.57	0.46	0.39	0.32	0.24	0.82	0.65	0.55	0.44	0.33
Orrik-Erbar	0.54	0.43	0.37	0.30	0.22	0.86	0.67	0.57	0.45	0.33
Mehotra	0.51	0.41	0.36	0.30	0.26	0.51	0.41	0.36	0.30	0.26
	AAD(%)									
MCGSI	14.88	13.98	13.35	12.49	11.38	26.71	22.36	19.44	15.48	10.54
MCGAI	5.80	3.92	2.63	0.87	1.37	9.52	7.86	6.73	5.17	3.17
Orrik-Erbar	0.78	2.19	3.15	5.25	8.61	16.07	15.67	15.39	15.00	14.50
Mehotra	5.24	8.05	6.67	3.24	6.75	23.66	25.84	24.65	21.78	13.55