

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

THESE

Présentée à

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHENIQUE

Pour l'obtention du Magister en Génie des procédés
Option Génie Chimique

Par

M^{elle} Ouardia REBAS
Ingénieur en Génie Chimique « USTHB »

Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges

Soutenue devant le jury composé de :

M^{me} R. DERRICHE, Professeur (E.N.P)

Président

M^r C.E. CHITOUR, Professeur (E.N.P)

Rapporteur

M^r A. AIT-KACI, Professeur (U.S.T.H.B)

Examineur

M^r E.H. BEN YOUSSEF, Professeur (E.N.P)

Examineur

M^{elle} N. SKANDER, Docteur en génie chimique (CRD/SH)

Examineur

Octobre 2006



Dédicace

Avant toute chose je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruits des mes années de souffrance et de dur labeur.

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma raison d'être et de vivre; ma mère et mon père. Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

A mes très chers sœurs et frères.

A ma grand mère et grand père.

A mes tantes et oncles.

A mes cousines et cousins.

A toutes mes amies et copines.

A tous mes collègues de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène et de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département Génie Chimique de l'école Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR.

Merci à Monsieur Chems Eddine CHITOUR, professeur qui a encadré mon travail. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude pour son aide, son attention et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail ses encouragements incessants, les conseils qu'il m'a toujours apportés tout au long de ce travail.

Je lui exprime mes vifs remerciements pour sa rigueur, la justesse de ses critiques, ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées.

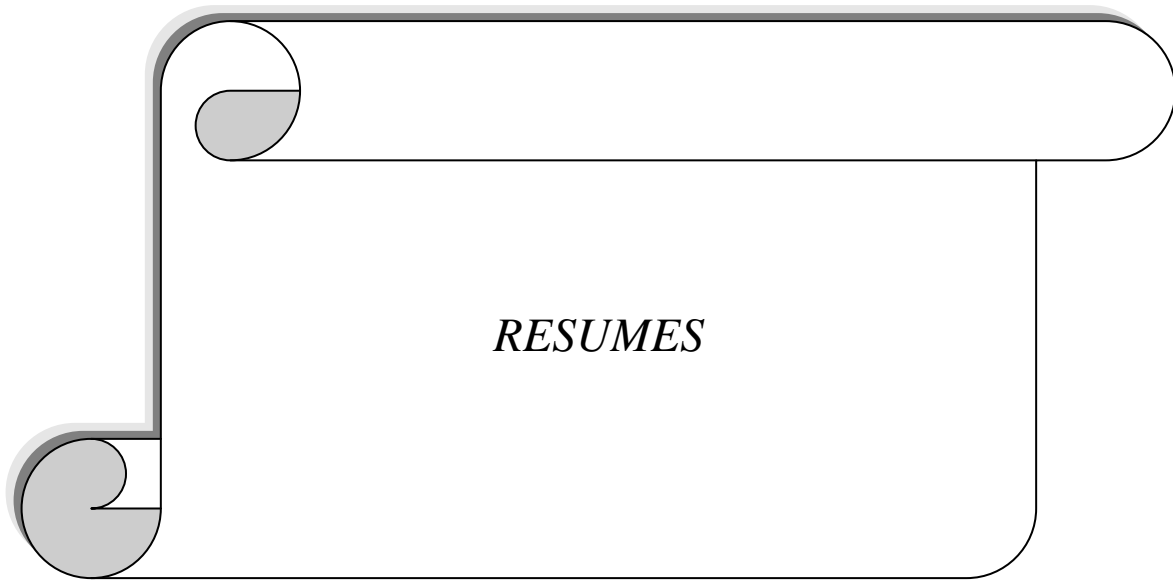
Je suis très honorée que Madame Ratiba DERRICHE, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, ait accepté de présider le Jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur Ahmed AIT KACI, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur El-Hadi BEN YOUSSEF, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et Mademoiselle Nachida SKANDER, Doctorat en génie chimique pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

J'exprime de plus ma reconnaissance, toute particulière à Mademoiselle Nachida SKANDER, pour son aide, son soutien et ses encouragements.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements à tous les enseignants du département de génie chimique pour leurs conseils et soutiens et à tous ceux et celles qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude.



RESUMES

Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges

الخلاصة: إنشاء معادلات جديدة لمبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات لتفسير الخصائص الفيزيائية للهيدروكربونات وخلائطه

يمثل عملنا في إعداد قوانين جديدة لحساب الخصائص الفيزيائية للعائلات الهيدروكربونية وخلائطها ولتحقيق ذلك استعملنا مبدأ مساهمة المجموعات التفاعلات لإنشاء معادلات جديدة تسمح بتفسير الخصائص الفيزيائية للعائلات الهيدروكربونية من نوع الألكانات، الألسينات، الكانات الحلقية والعطريات وذلك بأخذ تفاعلات الأكثر أهمية. قمنا بدراسة ثلاث خصائص فيزيائية درجة التجمد، التوتر السطحي واللزجة بالنسبة للخلائط الهيدروكربونية ذات تركيبات معلومة طبقنا علاقات أساسية وقوانين جديدة قمنا بإعدادها في إطار هذا البحث.

Résumé : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges

Notre travail consiste à élaborer de nouveaux modèles numériques de calcul des propriétés physiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges. Pour cela, nous nous sommes basées sur le principe de contribution de groupes avec interactions pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs de type paraffines, iso paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

Trois propriétés ont été étudiées, la température de congélation, la tension superficielle à 20°C et la viscosité à 210°F. L'application de ces corrélations aux mélanges de compositions connues se fera en utilisant des règles de mélanges classiques ainsi que de nouveaux modèles que nous avons élaborés dans le cadre de cette recherche.

Mots clefs : Propriétés, Hydrocarbures purs, température de congélation, tension superficielle à 20°C, viscosité à 210°F, contribution de groupes avec interactions, mélanges binaires et ternaires, règles de mélanges classiques, interactions moléculaires.

Abstract: Establishment of new correlations of group contributions with interactions to predict the physical properties and mixtures.

Our work consists in working out new numerical models of calculation of the physical properties of pure hydrocarbons and their mixtures. For that, we based ourselves on the principle of group contributions with interactions for the establishment of new correlations allowing predicting the physical properties of hydrocarbons pure of type normals paraffins, isoparaffins, olefins, alkyne compounds, naphenes and aromatic.

Three properties were studied, the freezing point, the surface tension and viscosity. The application of these correlations to the mixtures of known composition will be done by using rule of classic mixtures as of new models, which we worked out within the framework of this research.

Keys Words: Properties, Pure hydrocarbons, freezing point, surface tension, viscosity, Group contributions with interactions, binary and ternary mixtures, mixtures rules (classic, with interactions)



SOMMAIRE

Sommaire

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre (I) : Définition, origine et composition du pétrole brut

I-1 Définition	1
I-2 Origine	1
I-2-a Hypothèse inorganique (minérale)	1
I-2-b Hypothèse organique	1
I-3 Détermination de la composition du pétrole et fractions pétrolières	2
I-3-1 Introduction	2
I-3-1-1 Hydrocarbures saturés	2
I-3-1-2 Hydrocarbures insaturés	3
I-3-1-3 Hydrocarbures aromatiques	4
I-3-1-4 Hydrocarbures mixtes	4
I-3-1-5 Composés hétéroatomiques	4
I-3-2 Intérêt	5

Chapitre (II) : Evaluation des pétroles bruts

II- Evaluation des pétroles bruts	6
II-1 Essais préliminaires effectués sur le pétrole brut et les fractions pétrolières	6
II-1-a Volatilité	6
II-1-a-1 Densité	6
II-1-a-2 Tension de vapeur	7
II-1-a-3 Point d'aniline	7
II-1-a-4 Tension superficielle	7
II-1-a-5 Masse molaire « M.M »	9
II-1-b Fluidité	10
II-1-b-1 Viscosité	10
II-1-b-2 Points de trouble, de congélation et d'écoulement	11
II-1-c Combustion	11
II-1-c-1 Pouvoir calorifique « P.C »	11
II-1-c-2 Teneur en cendre	12
II-1-c-3 Teneur en résidu de carbone conradson (CCR)	12
II-1-d Acidité	12
II-1-d-1 Teneur en soufre	12
II-1-d-2 Indice d'acidité	13
II-1-e Contamination	13
II-1-e-1 Teneur en eau et sédiments	13
II-1-e-2 Teneur en asphaltènes	13
II-1-f Propriétés spécifiques	14
II-1-f-1 Propriétés spécifiques mesurées	14
➤ Point d'éclair	14
➤ Indice de réfraction	14
II-1-f-2 Propriétés spécifiques calculées	15

➤ Facteur de caractérisation « Kuop »	15
➤ Rapport en masse « H/C »	15
➤ Facteur de caractérisation de Huang « I »	15
➤ Indice de corrélation « CI » ou « BMCI »	16
➤ Intercepte de réfraction « Ri »	16
II-1-g Propriétés thermodynamiques	16
II-1-g-1 Température, pression et volume critiques	16

II-2 Procédés de séparation des pétroles bruts et des fractions pétrolières	18
➤ Principe de la distillation	18
II-2-1 Distillation des produits pétroliers légers	19
II-2-2 Distillation TBP (True Boiling Point)	20
II-2-3 Découpage du pétrole brut	20
II-2-4 Distillation sous pression réduite des produits pétroliers à point d'ébullition élevé	21

Chapitre (III) : Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières

III- Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières	22
III-1 Méthodes expérimentales	22
III-1-1 Méthodes physico-chimiques de séparation	22
III-1-1-1 Méthodes chimiques	22
III-1-1-2 Méthodes physiques	22
III-1-1-2-1 Méthodes spectrographiques	23
a- Spectrographiques infrarouge	23
b- Spectrométrie ultraviolette	23
c- Spectrométrie de masse	23
III-1-1-2-2 Méthodes chromatographiques	23
a- Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	24
b- Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS	24
III-2 Méthodes empiriques	24
III-2-1 Composition	25
III-2-2 Masse Molaire	25

Chapitre (IV) : Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures

IV-Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures	28
IV-1 Méthodes empiriques classiques	28
IV-2 Méthodes des états correspondants	28
IV-3 Méthodes de contribution de groupes	29
a- Principe	29
b- Fondement thermodynamique	29
c- Corrélations de contribution de groupes	30
IV-4 Estimation des propriétés étudiées par les corrélations pour les hydrocarbures purs	30
IV-4-1 Température de congélation	31
IV-4-2 Tension superficielle à 20°C	31
IV-4-3 Viscosité à 210°F	31

Chapitre (V) : *Méthode de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des hydrocarbures purs*

V- Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des hydrocarbures purs	34
V -1- Méthode de contribution de groupes avec interactions	35
1 ^{ère} Etape : Collecte des données	35
2 ^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux	36
3 ^{ème} Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements	36
4 ^{ème} Etape : Etablissement des nouvelles corrections de contribution de groupes avec interactions	40
5 ^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations	41
6 ^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes	42
V-2- Résultats obtenus par la méthodes de contribution de groupes avec interactions	42
V-2-1- Température de congélation	42
a- Evaluation de la température de congélation en fonction de nombre d'atomes de carbones (à partir des banques de données)	42
b- Sélection de la meilleure corrélation	42
c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions	48
d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature	50
e- Sélection d'une corrélation pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes	52
V-2-2- Tension superficielle à 20°C	56
a- Evaluation de la tension superficielle en fonction de nombre d'atomes de carbones (à partir des banques de données)	56
b- Sélection de la meilleure corrélation	56
c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions	62
d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature	64
e- Sélection d'une corrélation pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes	65
V-2-3- Viscosité dynamique à 210°F	69
a- Evaluation de la viscosité à 210 °F en fonction de nombre d'atomes de carbones (à partir des banques de données)	69
b- Sélection de la meilleure corrélation	69
c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions	74
d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature	76
V-3- Conclusion	77

Chapitre (VI) : *Application avec mélanges d'hydrocarbures*

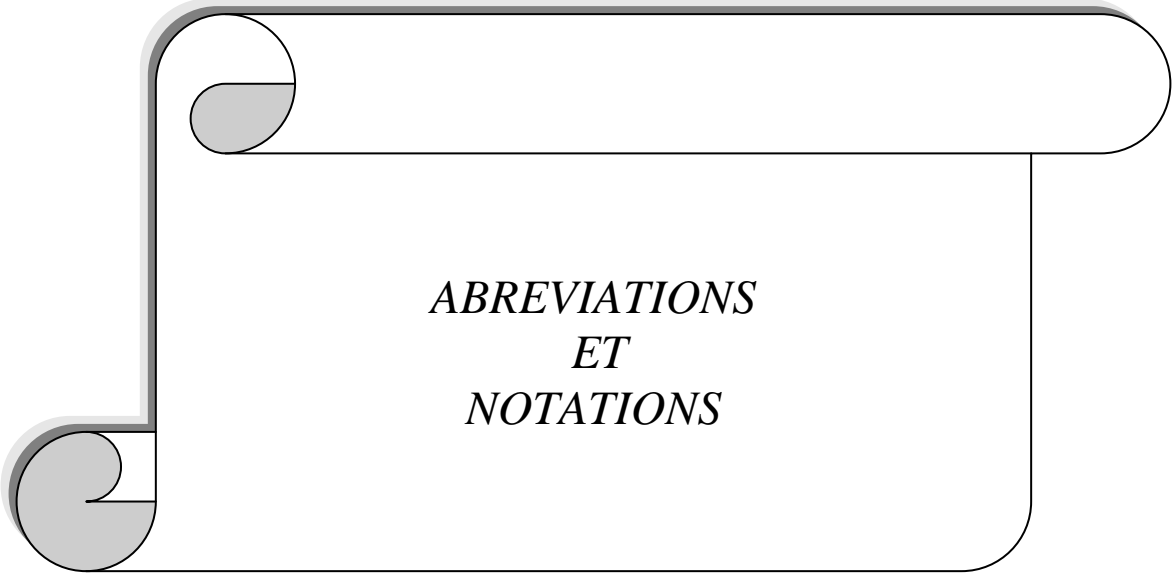
VI- Règles de mélanges	78
VI-1- Mesure des propriétés physiques	78
VI-1-1 Préparation des mélanges et collecte des données	78
VI-1-1-1 Etapes de préparation	79

a- Mélanges binaires	79
b- Mélanges ternaires	80
VI-1-2 Mesure expérimentale des propriétés physiques des différents mélanges	80
a- Mélanges binaires	80
b- Mélanges ternaires	81
VI-2- Résultats obtenus par les règles de mélanges	82
VI-2-1 Application des règles de mélanges classiques	82
VI-2-1-1 Tension superficielle à 20°C	82
➤ Mélanges binaires	82
➤ Mélanges ternaires	83
VI-2-1-2 Viscosité cinématique à 20°C	83
➤ Mélanges binaires	83
➤ Mélanges ternaires	84
VI-2-2 Etablissement de nouvelles règles de mélanges	84
➤ Méthode adoptée	84
VI-2-2-1 Première méthode	84
VI-2-2-1-1 Tension superficielles à 20°C	90
➤ Mélanges binaires	90
➤ Mélanges ternaires	91
VI-2-2-1-2 Viscosité cinématique à 20°C	95
➤ Mélanges binaires	95
➤ Mélanges ternaires	95
VI-2-2-2 Deuxième méthode	100
VI-2-2-2-1 Tension superficielles à 20°C	103
➤ Mélanges binaires	104
➤ Mélanges ternaires	104
VI-2-2-2-2 Viscosité cinématique à 20°C	105
➤ Mélanges binaires	105
➤ Mélanges ternaires	106
VI-3- Application des corrélations de contribution de groupes établies au calcul de la tension superficielle d'une fraction légère	107
VI-4- Conclusion	109

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES



*ABREVIATIONS
ET
NOTATIONS*

Abréviations

AAD	Average A bsolute D eviation (%);
AFNOR	A ssociation F rançaise de N ormalisation;
API	A merican I nstitute of P etroleum;
Aroma ou A	A romatiques;
ASTM	A merican S tandard for T esting M aterials;
c	cycle;
CPG	C hromatographie en P hase G azeuse;
CI ou BMCI	I ndice de C orrélation ou B ureau of M ines C orrelation I ndex;
DIPPR	D esign I nstitute for P hysical P roperty;
DIN	D euch I nternational N orms;
INAPI	I nstitut N ational de la P ropriété I ndustrielle;
Eq	E quation;
E	E cart moyen (%);
Emoy	E cart m oyen enregistré (%) par les différentes familles de type {Paraffines-Naphtènes}, {Paraffines-Aromatiques} et {Naphtènes-Aromatiques};
IR	I nfra R ouge;
i-par	i soparaffines;
Max	M aximum Absolute D éviatiion (%);
Min	M inimum Absolute D éviatiion (%);
MAC	M éthode A vec les termes C orrectifs;
MGAI	M éthode de contribution de G roupes A vec I nteractions;
MGSI	M éthode de contribution de G roupes S ans I nteractions;
Moy	M oyenne;
MS	M ass S pectrometry;
MSC	M éthode S ans les termes C orrectifs;
Nb	N ombre;
Nap ou N	N aphtènes;
NF	N ormes F rançaises;
Nc	N ombres de c arbones;
n-par ou P	n ormales p araffines;
r	r amification;
RMAI	R ègles de M élanges A vec I nteractions;
RMSI	R ègles de M élanges S ans I nteractions;
TBP	T ru e B oiling P oint;
Tmav	T empérature moyenne d'ébullition;
TRC	T hermodynamic R esearch C enter;
TVR	T ension de V apeur R eid;
TVV	T ension de V apeur V raie;
UV	U ltra V iolet.

Notations

a, b, c, d, m, n et p	paramètres de l'équation de contribution de groupes avec interactions;
API	densité définie par l'American Petroleum Institute;
A_i , A et B	paramètres calculés par la régression pour les mélanges;
Bz	Benzène;
CH	rapport massique carbone / hydrogène;
C_i	Constituant i;
CycC6	Cyclohexane;
d	densité;
d_4^{15}	densité ou masse volumique liquide à 15°C;
d_4^{20}	densité ou masse volumique liquide à 20°C;
EtBz	Ethylbenzène;
F	énergie libre de Helmholtz "l'énergie libre";
G	énergie libre de Gibbs "l'enthalpie libre";
H	enthalpie d'un système;
I	indice de Huang;
Kuop	facteur de caractérisation de Watson;
m	fraction massique;
MM ou M	Masse Molaire;
MethCycC6	Methylcyclohexane;
N	nombre de composés dans un mélange ou l'ordre du modèle proposé pour les mélanges;
n	nombre de moles, de molécules ou de groupements chimiques;
n_D^{20}	indice de réfraction;
n_i	nombre de groupement structural de type "i";
n_j	nombre de groupement principal d'interactions de type "j";
n_{ij}	nombre de groupement de type ij;
n_{ijk}	nombre de groupement de type ijk;
nC6	hexane;
nC7	heptane;
nC10	decane;
nC13	tridecane;
nC14	tétradecane;
P	pression;
PA	point d'aniline;
Pc	pression critique;
Pexp	propriété physique expérimentale ou de référence du mélange i;
P^E	propriétés d'excès;
P_{12}^E , P_{13}^E et P_{23}^E	propriétés d'excès calculées à partir de l'équation des mélanges binaires;

P_i, P_j et P_k	propriétés des corps purs i, j et k ;
P_m	propriété du mélange;
P_r	pression réduite;
P_{tBz}	pentylbenzène;
R	constante des gaz parfaits;
R_i	refractivity intercept;
S	entropie d'un système;
$SpGr_{60^\circ F/60^\circ F}$	specific gravity à $60^\circ F/60^\circ F$;
T	température;
T_{eb}	température d'ébullition (K);
T_c	température critique (K);
T_{cg}	température de congélation (K);
T_f	température de fusion ;
T_{ol}	toluène;
T_r	température réduite (K);
T_s	tension superficielle à $20^\circ C$ [(N/m) pour les hydrocarbures purs et (dyne/cm) pour les mélanges];
U	énergie interne d'un système;
V	volume;
V_c	volume critique;
V_M	volume molaire;
W	travail;
x	fraction molaire;
x_i, x_j et x_k	compositions molaires des corps purs i, j et k ;

Lettres grecques

θ	Propriété physique étudiée;
$\Delta\theta_i$	Contribution du groupement structural de type "i";
$\Delta\theta_j$	Contribution du groupement principal d'interactions de type "j";
$\Delta\theta_{ii}$ et $\Delta\theta_{jj}$	Termes d'interactions intramoléculaires;
$\Delta\theta_{ij}$	Termes d'interactions intermoléculaires;
$F(\theta)$	La forme généralisée de contribution de groupes reliant la propriété θ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements de type i et j ;
σ	Tension superficielle à $20^\circ C$;
μ	Viscosité cinématique à $20^\circ C$ (cst);
η	Viscosité dynamique à $210^\circ F$ (cP).



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans l'industrie du raffinage, la connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles et des fractions pétrolières est primordiale. La détermination expérimentale de ces propriétés nécessite de nombreuses expériences, parfois complexes et onéreuses. Pour éviter ces contraintes de temps et de coût, l'ingénieur pétrolier a souvent recours aux méthodes prédictives (corrélations et méthodes graphiques) qui permettent d'estimer rapidement ces paramètres. Par conséquent, de nombreux projets de recherche sont engagés dans cette voie et, ce afin de mieux caractériser les pétroles bruts et leurs produits.

Parmi les méthodes de prédiction qui ont connu une grande application, les méthodes des états correspondants et celles basées sur la structure chimique et plus communément désignées sous le nom de méthodes de contribution de groupes, sont très usitées pour estimer les propriétés des hydrocarbures.

Des centaines de corrélations de contribution de groupes ont été proposées depuis le milieu des années cinquante, à la suite des tous premiers travaux effectués par Lydersen en 1955 pour les propriétés critiques ainsi que ceux d'Ambrose (1980), Joback (1984), Klinecicz et Reid (1984), Constantinou et Gani (1994,1995) et d'autres auteurs comme Rihani et Doraisway (1965), Benson et al (1969) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs.

L'objectif principal de notre étude est de fournir une caractérisation des pétroles bruts par l'établissement de nouveaux modèles numériques de calcul des propriétés physiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges. Pour cela, nous nous sommes basées sur le principe de contribution de groupes en tenant compte des interactions moléculaires, pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs de types normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

Notre travail est structuré comme suit :

↳ La première partie théorique est divisée en quatre chapitres. Le chapitre (I) comporte la définition, l'origine et la composition du pétrole brut, et le chapitre (II) concerne l'évaluation des pétroles bruts, en donnant les essais préliminaires effectués sur le pétrole brut et les fractions pétrolières, suivie du chapitre (III) porte quant à lui sur les analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières auxquelles le raffineur fait appel, pour la mise en œuvre optimale des pétroles bruts. Enfin le chapitre (IV), nous avons abordés les différentes méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

INTRODUCTION GENERALE

↳ La deuxième partie relative aux différents travaux (chapitre (V) et chapitre (VI)) comporte deux approches :

- Dans la première, nous avons élaboré dans le cadre de cette recherche, la méthode de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des hydrocarbures purs. La réalisation de ce travail, a opté pour la démarche suivante; sur la base de connaissances des propriétés physiques des corps purs (Banque TRC, DIPPR et API), nous avons considéré trois propriétés physiques non additives: la température de congélation, la tension superficielle à 20°C et la viscosité dynamique à 210°F. Puis nous avons défini dans un premier lieu, les groupements structuraux susceptibles d'apporter une contribution à la propriété des corps purs, et dans un second lieu; les termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements. Nous avons ensuite comparé notre méthode d'une part à celles des contributions de groupes sans interactions et d'autre part aux méthodes de la littérature. La méthode établie a enregistré pour les propriétés étudiées de meilleurs résultats en termes de déviations standards moyennes.
- La deuxième approche, montre que l'étude thermodynamique et physique des mélanges de substances présente un intérêt pratique et théorique considérable. L'intérêt pratique est lié à l'importance des grandeurs thermodynamiques et physiques dans l'élaboration des procédés industriels relatifs à la préparation, la séparation et la purification des substances. Quant à l'intérêt théorique de l'étude physique et thermodynamique, il apparaît lorsque les propriétés sont interprétées à l'aide des modèles statistiques reliant ces propriétés à la substance et aux interactions moléculaires. Dans un tel contexte nous avons proposé dans une première phase, d'améliorer les règles de mélanges classiques en introduisant des termes d'interactions inter et intramoléculaires. La seconde phase, d'ajouter le terme d'excès dans les équations de règles de mélanges, les paramètres d'interactions sont calculées à partir de la régression multilinéaire. Les propriétés étudiées sont la tension superficielle à 20°C et la viscosité cinématique à 20°C, pour les mélanges binaires et ternaires des hydrocarbures purs de familles chimiques différentes. Ensuite nous avons comparé les résultats par rapport aux données expérimentales et aux règles de mélanges classiques.
Enfin dans la dernière partie nous avons caractérisé une fraction pétrolière légère qui permet de la simuler par des mélanges simples de compositions finies. Par la suite, les corrélations de contribution de groupes avec interactions établies dans le cas des hydrocarbures purs, sont utilisées pour évaluer la tension superficielle à 20°C des différents constituants des mélanges simulées en appliquant des règles de mélanges conventionnelles.



Chapitre (I)

*Définition, origine et composition du
pétrole brut*

I-1 Définition :

Le mot « pétrole » est un terme dont la racine latine est « *petra oléum* » qui signifie « huile de pierre ». C'est une huile minérale, naturelle, combustible, de couleur très foncée (rougeâtre quelquefois à reflets verdâtres). Elle est formée principalement d'hydrocarbures ; atomes de carbone et d'hydrogène ; elle a une odeur caractéristique plus ou moins prononcée surtout si sa teneur en soufre est importante. Sa densité varie de 0,8 à 0,95. Elle est inférieure à un « 1 », par conséquent, le pétrole flotte sur l'eau. Il existe cependant des pétroles lourds (Boscav du Venezuela avec $d > 1,00$). [1] [2]

I-2 Origine :

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que **MOISSAN** et **SABATIER**, et celle de l'origine «organique» défendue par **ENGLER** et **HOFER**. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable. [3]

I-2-a Hypothèse inorganique (minérale) :

Parmi ces hypothèses, la plus connue est celle de **D.Mendéléev** qui supposait que l'eau en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre entrainait en réaction avec les « carbures métalliques ». Les vapeurs d'hydrocarbures ainsi formées remontaient par les mêmes fissures vers les parties supérieures de l'écorce terrestre où elles se concentraient en formant des accumulations de pétrole. Toutefois, cette idée a également été réfutée par la logique de la découverte de gisement de pétrole dans les roches sédimentaires. [3]

I-2-b Hypothèse organique :

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microflore (plancton) et de la microfaune, que se serait formé le pétrole [3]. Sa formation passe par trois étapes :

➤ **Etape biologique :**

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

➤ **Etape chimique :**

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

➤ **Etape physique :**

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

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

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

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

- Leur genèse (roche mère).

- Leur protection contre l'oxydation.
- Leur migration.
- Leur accumulation (piège) [5].

I-3 Détermination de la composition du pétrole et les fractions pétrolières :

I-3-1 Introduction:

Le pétrole est un mélange complexe de plus d'un millier d'hydrocarbures dont les principaux composés sont répartis en trois familles qui apparaissent suivant l'origine du gisement ou la région. Une quatrième famille peut naître suite à des substitutions entre les premières :

- Les hydrocarbures saturés (paraffiniques et naphthéniques).
- Les hydrocarbures insaturés (oléfiniques et alcynes).
- Les hydrocarbures aromatiques (benzéniques).
- Les hydrocarbures mixtes (noyaux benzéniques avec autres hydrocarbures).

En plus des hydrocarbures, le pétrole contient d'autres composés que nous allons citer plus loin [6] [7].

I-3-1-1 Hydrocarbures saturés [8] [9]:

➤ **Alcanes (Paraffines):**

a) Définition:

Les alcanes sont les hydrocarbures (composés de carbone et d'hydrogène seulement), saturés (pas de liaisons multiples), acycliques, (chaînes ouvertes, linéaires ou ramifiées). Ils répondent à la formule générale C_nH_{2n+2} .

b) Caractères physiques et chimiques :

Dans une série homologue, par exemple celle des alcanes linéaires, les constantes physiques, telles que les points d'ébullition et de fusion augmentent régulièrement avec la masse moléculaire. Dans les conditions ordinaires le méthane est un gaz ($T_{eb} = -161,5^\circ C$), ainsi que l'éthane, le propane et le butane ($T_{eb} = -0,5^\circ C$); à partir du pentane ($T_{eb} = 35^\circ C$), les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition élevés et, à partir de $C_{17}H_{36}$ ($T_f = 22^\circ C$), ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse cependant pas $100^\circ C$ (pour $C_{60}H_{122}$, $T_f = 99^\circ C$). Du point de vue chimique, les paraffines sont inertes, elles donnent lieu à des réactions de substitution radicalaires.

Exemples :

➤ Normale paraffine

n-butane C_4H_{10} : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

➤ Paraffine ramifiée

Triméthyl-2, 2, 4 pentane C_8H_{18} :
$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ CH_3 & - & C & - & CH_2 & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & & & | & & \\ & & CH_3 & & & & CH_3 & & \end{array}$$

➤ **Cycloalcanes (Naphthènes):**

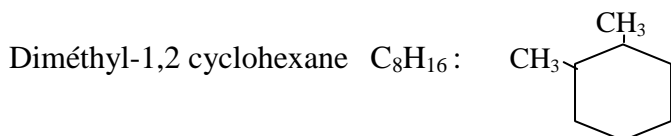
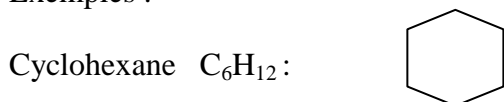
a) Définition:

Quand la chaîne des hydrocarbures saturés se renferme sur elles-mêmes, elles forment des cycles, ce sont des cycloalcanes appelés aussi des hydrocarbures naphthéniques ou simplement naphthènes. Ils ont une formule générale du type C_nH_{2n} .

b) Caractères physiques et chimiques:

Leur température d'ébullition est supérieure de 10 à 20 degrés à celle des alcanes linéaires de même nombre d'atomes de carbone. Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75 % (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C₅. Chimiquement ils donnent lieu à des réactions d'ouverture de cycle.

Exemples :



I-3-1-2 Hydrocarbures insaturés [9] [10]:

➤ Alcènes (Oléfines):

a) Définition:

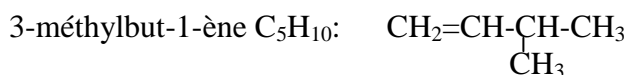
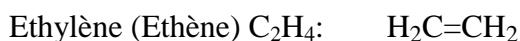
Les alcènes sont les hydrocarbures acycliques possédant une double liaison C=C. Leur formule générale est C_nH_{2n}. On les appelle également hydrocarbures éthyléniques du nom du premier terme qui est l'éthylène, H₂C=CH₂, on les appelle aussi les oléfines.

b) Caractères physiques et chimiques:

Les alcènes ne possédant pas plus de quatre carbones, sont gazeux dans les conditions ordinaires. Les suivants sont liquides et leurs points d'ébullition augmentent avec la masse moléculaire. Les plus lourds sont solides.

Les alcènes sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures. Du point de vue chimique, les alcènes sont réactifs, ils donnent lieu à des réactions d'addition.

Exemples :



➤ Alcyne :

a) Définition:

Les hydrocarbures acycliques qui comportent une triple liaison carbone-carbone, de formule générale C_nH_{2n-2}, sont les alcyne. On les appelle également hydrocarbures acétyléniques, du nom usuel du premier terme de la série, l'acétylène HC≡CH.

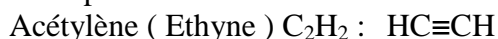
On distingue, en raison de leurs caractères chimiques partiellement différents, deux types d'alcyne:

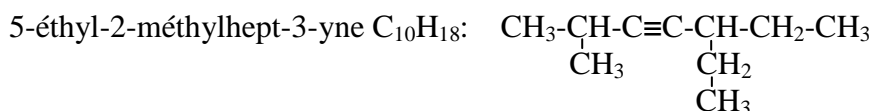


b) Caractères physiques et chimiques:

L'acétylène (Teb = -83°C sous 1 atm), le propyne et le but-1-yne sont gazeux à la température ordinaire. Les autres termes sont liquides puis solides, à mesure que la masse moléculaire augmente. Ils sont chimiquement très réactifs.

Exemples :





I-3-1-3 Hydrocarbures aromatiques [9] [8]:

➤ Arènes:

a) Définition:

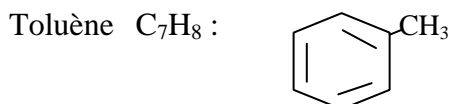
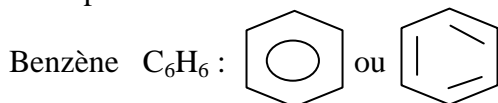
Les arènes sont des hydrocarbures dont la formule dérive de celle du benzène C₆H₆. Leurs molécules contiennent donc au moins un "cycle benzénique" (on dit aussi "noyau benzénique"). Elles peuvent en comporter plusieurs, soit reliés par des chaînes acycliques, soit directement liés par un sommet, soit encore accolés avec un côté commun. En outre, ces cycles peuvent porter une ou plusieurs chaînes latérales, linéaires, ramifiées ou cycliques, saturées ou insaturées.

b) Caractères physiques et chimiques :

Selon leurs masses moléculaires, les arènes sont des liquides ou des solides à la température ordinaire (benzène Tf = 5,5°C; Teb = 80°C) ils sont insolubles dans l'eau. Les termes liquides (benzène et le toluène surtout) sont de bons solvants pour de nombreuses substances organiques (corps gras, caoutchouc).

Ils ont souvent une odeur très marquée (exemple: la "benzine" nom commun du benzène; la naphthaline, nom commun du naphthalène). Les teneurs des hydrocarbures aromatiques varient considérablement suivant les pétroles, la moyenne étant de 10 et 20 % (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins. Ils ont une forte réactivité chimique, donnent des réactions de substitution électrophyle ou d'addition catalytique.

Exemples :



I-3-1-4 Hydrocarbures mixtes [10]:

Des cycles saturés ou des noyaux benzéniques peuvent se substituer aux ramifications des chaînes paraffiniques comme ces derniers peuvent se greffer sur les noyaux benzéniques.

Nous aurons donc des constituants paraffiniques et naphténiques avec une certaine proportion d'aromatiques.

Les propriétés de la molécule mixte seront fonction du taux de présence des noyaux et des chaînes dans la structure.

I-3-1-5 Composés hétéroatomiques [9]:

En plus des hydrocarbures, sont présents à faibles quantités, des produits oxygénés, sulfurés, nitrés et organométalliques. Le but des opérations de raffinage est d'éliminer ces produits gênants soit pour leurs propriétés chimiques, soit pour leurs odeurs.

✓ Composés sulfurés :

En plus de la possibilité d'existence du soufre à l'état libre, il intervient sous forme de molécules plus ou moins complexes dans la composition des pétroles bruts.

- Composés acide et malodorants R-SH (appelés : mercaptans ou thiols) et H₂S.
- Les sulfures, disulfures et polysulfures, respectivement :

(R-S-R), (R-S-S-R) et (R-S-S-R)_n. Ils sont neutres, sans odeurs et instables.

✓ **Composés oxygénés :**

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. L'oxygène se trouve dans les pétroles bruts sous forme d'acides carboxyliques (R-COOH), de phénols (R-OH), de cétones (R-CO-R).

✓ **Composés azotés :**

Leurs teneurs sont plus faibles et vont de 0 à 1%. En réalité, la teneur en azote augmente avec le poids moléculaire. Cet élément est surtout concentré dans les résidus de distillation.

✓ **Composés organométalliques :**

Ils se trouvent surtout dans les fractions lourdes à l'état de traces. Ils sont à base de fer, de nickel et de vanadium. En plus du fait qu'ils sont corrosifs, ils provoquent l'empoisonnement des catalyseurs.

Il est à noter aussi que, malgré la décantation prolongée, le pétrole contient toujours des sédiments et un peu d'eau salée provenant des gisements.

I-3-2 Intérêt :

La connaissance de la composition du pétrole brut et des fractions pétrolières qui en découlent est importante pour mieux les valoriser industriellement. Elle permet aussi, d'estimer par des méthodes de calcul les valeurs de certaines propriétés physico-chimiques telles que la densité, la masse moléculaire et l'indice de réfraction.



Chapitre (II)

Evaluation des pétroles bruts

II- Evaluation des pétroles bruts :

➤ **Introduction :**

La détermination des caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut et ses fractions est le début de toute étude de valorisation. Pour cela, des essais normalisés sont mis en œuvre afin d'évaluer au mieux la nature du brut et ses différentes propriétés.

Il existe plusieurs types de normes :

- ASTM : American Standard for Testing Materials;
- AFNOR : Association Française de Normalisation;
- I.P : Institute of Petroleum (Angleterre);
- D.I.N : Deuch International Norms (Allemagne);
- I.N.A.P.I : Institut National de la Propriété Industrielle (Algérie).

II-1 Essais préliminaires effectués sur le pétrole brut et les fractions pétrolières :

II-1-a Volatilité :

II-1-a-1 Densité :

Définition : [6]

La densité est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume de l'échantillon de référence ; généralement on se réfère à l'eau à 4°C; elle est notée d_4^T .

$$d_4^T = \frac{\text{La masse d'un volume d'un corps à T}}{\text{La masse du même volume d'eau à 4°C}} \quad (1)$$

Dans le système francophone, on mesure la d_4^{20} ou la d_4^{15} .

Dans le système Anglo-saxon, la « specific gravity » se mesure à 60°F pour l'échantillon ainsi que pour l'eau. Elle peut se calculer à partir de la relation :

$$\text{SpGr}_{60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}} = \frac{d_4^{15}}{0,99904} \quad (2)$$

Dans le système Américain, les densités des bruts sont souvent exprimées en degré API (American Petroleum Institute). C'est une fonction hyperbolique de la « specific gravity » :

$$^\circ\text{API} = \frac{141,5}{\text{SpGr}_{60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}} - 131,5} \quad (3)$$

Intérêt :

La densité est un critère très simple, qui ne peut définir à lui seul un produit pétrolier, mais qui est très important puisqu'il conditionne pour une large part, son prix et permet de faire une approche dans sa caractérisation. Il reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants. On distingue ainsi :

- Brut léger : $0,76 \leq d \leq 0,82$;
- Brut moyen : $0,82 < d < 0,86$;
- Brut moyennement lourd : $0,86 \leq d < 0,90$;
- Brut lourd : $d > 0,90$.

De plus, cette propriété conditionne pour le cas d'un moteur automobile, la consommation spécifique ; une faible densité entraîne une consommation spécifique exagérée et une mauvaise combustion. [12] [13]

Méthode d'analyse :

La détermination de la densité se fait au moyen de trois méthodes :

- Méthode du pycnomètre;
- Méthode de l'aréomètre;
- Méthode du densimètre électronique.

Le plus utilisé est le densimètre électronique. Il est caractérisé par une simple manipulation et une bonne précision [6].

II-1-a-2 Tension de vapeur [6] :

Définition :

La tension de vapeur exprime la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. Elle est spécifique à chaque corps pur et varie avec la température.

La tension de vapeur d'un mélange complexe est définie par sa pression de bulle à température donnée. Elle est mesurée à 37,8°C.

Intérêt :

La tension de vapeur est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait, sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport.

Méthode d'analyse :

Elle est mesurée à l'aide d'une bombe Reid, elle permet la détermination de la tension de vapeur Reid (T.V.R) qui est la somme des pressions partielles de l'échantillon et de l'air.

Deux chambres normalisées, l'une pour le produit, et l'autre pour l'air, sont connectées entre elles. L'ensemble est ensuite agité jusqu'à l'équilibre de la pression. La T.V.R sera relevée sur le manomètre. Cette dernière nous permettra à l'aide des relations graphiques de trouver la vraie tension de vapeur (T.V.V).

II-1-a-3 Point d'aniline [14]:

Définition :

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

Intérêt :

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

Méthode d'analyse :

Des volumes définis d'aniline et de produit à examiner, sont placés dans un tube et mélangés mécaniquement. Le mélange est généralement chauffé, jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule, puis refroidi à vitesse définie.

II-1-a-4 Tension superficielle :

Définition [16]:

Des interactions s'établissent entre les molécules d'un liquide et celles d'un autre liquide ou d'une substance gazeuse insoluble dans le premier liquide ; ces interactions donnent lieu à la formation d'une interface. Pour modifier la forme de cette interface ou surface il faut apporter une énergie au système. Le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface est ainsi défini comme étant la tension interfaciale ou tension de surface, que nous avons notée T_S et est exprimée en erg/cm^2 ou en dyne/cm . Elle s'écrit alors :

$$T_S = \left(\frac{\delta G_S}{\delta S} \right)_{T,P} \quad (4)$$

Où : δG_s : Energie libre de surface ;
 δS : Surface correspondant à 1 cm^2 ;
T : Température;
P : Pression.

Méthode d'analyse [17]:

La plupart des tensiomètres déterminent la tension de surface ou interfaciale à l'aide d'une sonde idéale permettant un mouillage parfait quelque soit les liquides étudiés, suspendue à une balance de précision ; cette sonde peut être soit un anneau, soit une lame. Un porte échantillon mobile est utilisé pour amener le liquide en contact avec la sonde de mesure. Une force est exercée sur la balance dès que la sonde touche la surface du liquide.

Le périmètre de mouillage de la sonde étant parfaitement défini et connu (circonférence de l'anneau ou longueur de la lame), nous pouvons utiliser la force mesurée pour calculer la tension de surface ou interfaciale. De plus, il faut que la sonde utilisée possède une très haute énergie de surface, assurant ainsi un mouillage optimal. C'est pour cette raison qu'un alliage platine-iridium est utilisé pour l'anneau, et du platine poreux pour la lame. Plusieurs méthodes utilisées pour calculer la tension superficielle, on cite :

➤ *La méthode de l'anneau :*

Historiquement la méthode de l'anneau a été la première à être développée ; c'est pour cette raison qu'il existe de très nombreuses valeurs publiées dans la littérature scientifique issues de mesures utilisant la méthode de l'anneau.

Dans la méthode de l'anneau le liquide est amené vers la sonde jusqu'à la détection de contact avec la surface. L'échantillon est alors de nouveau déplacé, dans la direction opposée cette fois, conduisant à l'étirement d'un film au-dessous de l'anneau.

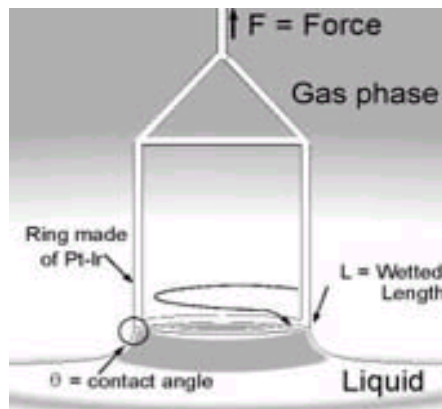


Figure (1): Schéma descriptif de la méthode de l'anneau

Au cours de l'étirement du film de liquide la force exercée sur la sonde est enregistrée par la balance, et le système passe par un seuil où la force est maximale. En ce point précis, le vecteur force est exactement parallèle à l'axe de déplacement vertical et l'angle de contact (voir Figure (1)) est égal à 0° .

Le graphe suivant montre l'évolution de la force en fonction de l'augmentation de la distance entre l'anneau et le liquide.

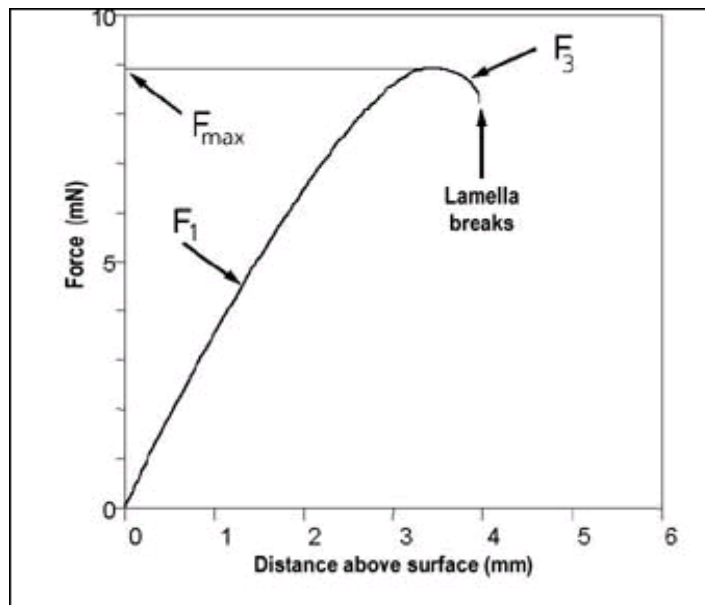


Figure (2): Evolution de la force en fonction de la distance anneau/surface

En pratique, la distance est d'abord augmentée jusqu'à dépasser la position où la force est maximale. Puis le cristalliseur avec le liquide échantillon est de nouveau rapproché de l'anneau, croisant une seconde fois la position du maximum. C'est lors de ce retour que le maximum de la force exercée est déterminé avec précision et utilisé pour le calcul de la tension superficielle.

➤ *La méthode de la lame :*

Pour la méthode de la lame, le liquide est élevé vers la sonde jusqu'à la détection du contact entre la surface ou l'interface et la lame. La tension maximale s'exerce dès cet instant sur la balance, et l'échantillon n'a plus besoin d'être déplacé au cours de la mesure.

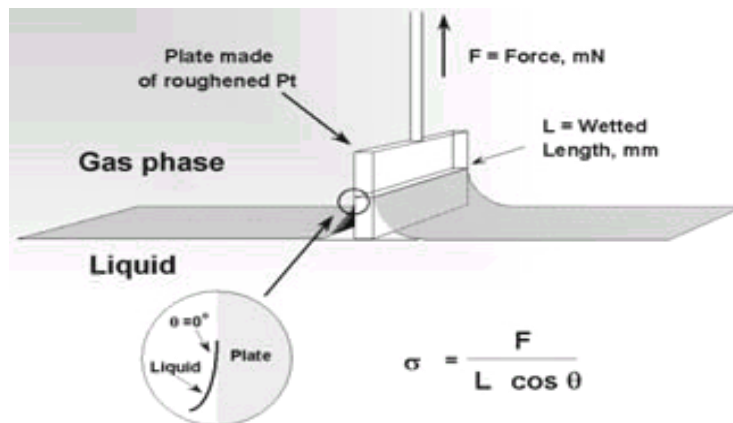


Figure (3): Schéma descriptif de la méthode de la lame

II-1-a-5 Masse molaire « M.M » :

Définition :

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. [18]

Intérêt :

La connaissance de la masse molaire est importante :

- Pour la détermination du bilan massique.

- Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction.
- C'est un indice important de la composition des produits pétroliers [7].

Méthode d'analyse :

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

$$M = (\sum M_i \cdot x_i) / (\sum x_i).$$

Sachant que x_i présente la fraction molaire du constituants i .

Dans la pratique analytique, on utilise des méthodes dérivées de propriétés thermodynamiques telles que la cryoscopie l'ébullioscopie, la tonométrie (abaissement de la tension de vapeur) et l'osmomètre (pression osmométrique) [19].

Néanmoins, la majorité des méthodes citées sont délicates à mettre en œuvre, nous avons donc recours à des corrélations et des abaques faisant intervenir des grandeurs physiques différentes permettant d'accéder à la masse molaire rapidement et avec une assez bonne précision.

II-1-b Fluidité :

II-1-b-1 Viscosité :

Définition :

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides à résister au déplacement d'une partie du fluide par rapport à l'autre. La viscosité cinématique est le rapport entre la viscosité absolue (ou dynamique) et la masse volumique mesurée à la même température. En pratique, on mesure une viscosité cinématique, qui s'exprime en stockes ou centistockes (mm^2/s).

La viscosité absolue est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires. Elle s'exprime en Pa.s ou encore en mPa.s appelée également centipoise (cP). [6] [15]

Intérêt :

Pour une raffinerie, la connaissance de la viscosité des pétroles bruts permet :

- La détermination du débit des fluides à travers les pipelines et les tubes des échangeurs et donc leur dimensionnement.
- De prévoir leurs qualités de pompabilité.
- De définir le type d'écoulement dans les canalisations [20].

Méthode d'analyse :

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré et cela à une température bien déterminée [6]. Le viscosimètre le plus utilisé c'est le viscosimètre d'Oswald.

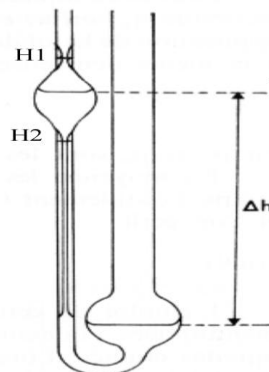


Figure (4) : Viscosimètre d'Oswald

II-1-b-2 Points de trouble, de congélation et d'écoulement :

Introduction :

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes et quand ils sont exposés au froid, leur passage à l'état solide ne se fait pas à température constante, contrairement à un corps pur, mais

dans un intervalle de température. Au fur et à mesure que la température diminue, ils cessent d'être des fluides et s'approchent de l'état solide en s'épaississant [11].

Définitions : [6] [10]

◆ **Point de trouble** :

La cristallisation des paraffines, donc leur refroidissement, est accompagnée de trouble du produit pétrolier. L'apparition de « nuages », de petits cristaux dans le produit, est considérée comme le moment de trouble. La température correspondante est dite « point de trouble ».

◆ **Point de congélation** :

Si on refroidit encore ce produit, il finit par prendre en masse et ne s'écoule pas en maintenant l'éprouvette horizontale. La température relevée est « le point de congélation ».

◆ **Point d'écoulement** :

En réchauffant ce produit après solidification prolongée, il redevient fluide. La température correspondante à l'état de fluidité exprime le point d'écoulement. Autrement dit, c'est la température la plus basse à laquelle le produit s'écoule.

Intérêt :

Ces points caractérisent soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à hauts points de congélation des autres produits. Ils permettent aussi d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier pour leur pompage en hiver.

De plus la connaissance de ces points permet d'éviter les problèmes de colmatage lorsque le produit est soumis à des températures basses, par exemple pour le maintien de la fluidité d'une huile moteur. En général, les points de congélation des paraffines sont inférieurs à ceux des naphthènes qui sont inférieurs à ceux des aromatiques [6] [19] [21].

Méthode d'analyse :

L'échantillon est refroidi sans agitation dans des conditions normalisées.

II-1-c Combustion :

II-1-c-1 Pouvoir calorifique « P.C » :

Définition :

C'est la quantité de chaleur libérée par unité de volume ou de poids lors de la combustion complète d'un produit conduisant à la formation de CO₂ et H₂O. Les produits de combustion étant ramenés à la température de 20°C généralement et l'eau à l'état liquide.

L'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température.

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou gazeux.

Pour des raisons pratiques, les pouvoirs calorifiques sont des nombres positifs qui mesurent la chaleur dégagée au cours de la combustion [19].

Intérêt :

Le pouvoir calorifique peut être exprimé par l'énergie disponible en (Joule/litre) ou (Calorie/litre). Cette grandeur revêt une importance primordiale :

- Pour le technicien : Dans l'établissement de tout bilan énergétique.
- Pour l'utilisateur du véhicule : qui souhaite à la fois minimiser sa dépense pour un parcours déterminé et accroître son rayon. [13] [15]

Méthode d'analyse :

Le pouvoir calorifique du pétrole brut, est mesuré expérimentalement par calorimétrie.

II-1-c-2 Teneur en cendres [6]:

Définition :

Les cendres constituent toutes matières considérées comme une impureté résiduant après la calcination du produit, par exemple, les sels sous forme de chlorure de sodium, de calcium ou de magnésium.

La teneur en cendres exprime la quantité de résidu solide qu'un carburéacteur par exemple abandonnerait dans les cylindres dans les meilleures conditions de combustion complète.

Intérêt :

La mesure de la teneur en sels dans les pétroles bruts prévoit les risques de détérioration des équipements (corrosion, dépôt, bouchage, empoisonnement des catalyseurs). Un produit est d'autant meilleur que sa teneur en cendres est faible.

Méthode d'analyse :

Le test s'effectue sur les produits relativement lourds. Le produit est calciné dans un creuset, en évitant l'inflammation des vapeurs. Le résidu charbonneux est ensuite incinéré avec une flamme très chaude pour brûler le carbone. Après refroidissement et dessiccation, il ne reste que les cendres qui seront pesées.

II-1-c-3 Teneur en résidu de carbone conradson (CCR) :

Définition :

C'est un résidu de pétrole brut qui a subi une mauvaise combustion appelée « pyrolyse »

Intérêt :

La teneur en résidu conradson nous renseigne sur la tendance à former du coke ou des dépôts charbonneux au cours d'une combustion incomplète du pétrole brut ou par suite de présence d'un fort pourcentage de produit lourd.

Un CCR élevé fera penser à un pétrole contenant beaucoup de produits lourds (fuel et résidu) et pas assez de légers.

Méthode d'analyse :

Son principe repose sur la combustion puis pyrolyse d'une prise d'essai d'un produit non volatil dans un creuset approprié et pesé du résidu obtenu [6].

II-1-d Acidité :

II-1-d-1 Teneur en soufre :

Définition :

Le pétrole brut peut contenir du soufre sous différentes formes. Si la teneur en soufre ne dépasse pas 0,5%, les pétroles sont considérés comme peu sulfureux, si non ils sont dits sulfureux [4].

Intérêt:

Le soufre est à l'origine de plusieurs problèmes dont [6] [20]:

- La corrosion des réservoirs ou récipients qui le renferment.
- Les composés sulfurés sont malodorants.
- Le soufre est un poison de catalyseurs utilisés au cours du raffinage.
- Il diminue la qualité des essences.
- Corrosion des tuyaux d'échappement et les cheminées.
- Pollution de l'atmosphère « par SO₂, H₂S, SO ».
- Détérioration de la qualité des produits finis en altérant leur couleur et en leur conférant une odeur désagréable.
- Réduit la durée de vie des huiles lubrifiantes.
- Des incendies causés par le contact entre les sulfures de fer de tuyauterie corrodés et l'eau.

II-1-d-2 Indice d'acidité :

Définition :

L'indice d'acidité totale d'un pétrole brut est défini comme la quantité de potasse en milligrammes nécessaire pour neutraliser les constituants acides présents dans un gramme de celui-ci. [23]

Intérêt :

L'acidité des pétroles bruts est déterminée afin de prévoir les problèmes de corrosion qui peuvent être engendrés dans les pipes ou les réservoirs de stockage.

Méthode d'analyse :

Une prise d'essai est agitée en présence d'un indicateur (paranaphtal benzène) et d'une solution de toluène et d'alcool isopropylique pour être ensuite titrée à l'aide d'une solution normalisée : alcoolique de base (potasse) [15].

II-1-e Contamination :

II-1-e-1 Teneur en eau et sédiments :

Définition :

Les pétroles bruts contiennent en très faibles quantités, de l'eau et des sédiments dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins [24].

Intérêt :

La connaissance de la teneur en eau et sédiments des pétroles bruts et des fractions pétrolières présente une grande importance pour le raffineur à cause des problèmes qu'ils engendrent dans les installations de raffinage ; problèmes liés à la corrosion des équipements et au bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts [20].

Méthode d'analyse :

La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon une méthode normalisée qui consiste à déterminer le volume d'eau et de sédiments séparés du brut par centrifugation en présence d'un solvant « du toluène » et d'un agent désémulsionnant [15].

II-1-e-2 Teneur en asphaltènes :

Définition :

On appelle « asphaltènes », les fractions du pétrole brut précipitant en présence d'un solvant paraffinique, plus précisément le n-heptane ou le n-pentane. La partie soluble constitue les maltènes.

Les asphaltènes sont constitués de cycles polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées. Ils se présentent sous forme de solides noirs, brillants, de masse moléculaire généralement comprise entre 1 et 100 kg/mol [13].

Intérêt :

La connaissance de la teneur en asphaltènes est importante puisque leur présence dans les fuels lourds est génératrice de beaucoup de problèmes :

- Difficultés de transport, en effet, les asphaltènes élèvent la densité et la viscosité des pétroles bruts.
- Bouchage et obstruction des turbines.
- Combustion incomplète et formation de dépôts.
- Emission de polluants, causée par la présence d'organométalliques (N, S,..Ni,V) ainsi que l'empoisonnement des catalyseurs [10] [13].

Méthode d'analyse [14]:

La détermination de la teneur en asphaltène se fait à partir d'une opération d'extraction par solvant où sont solubles les asphaltènes.

Ils sont extraits en utilisant comme solvant : le benzène, le toluène ou le chloroforme.

II-1-f Propriétés spécifiques :

II-1-f-1 Propriétés spécifiques mesurées :

➤ **Point d'éclair :**

Définition :

C'est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée sous l'effet d'une cause extérieure (flamme, étincelle électrique ...etc.). L'éclair est une faible explosion qui est possible dans un mélange d'hydrocarbure et d'air [4].

Intérêt :

Le point d'éclair :

- Caractérise la teneur en produits volatils.
- Permet de connaître :
 - La limite supérieure de la température de chauffe d'un produit sans danger.
 - Le degré de stabilisation du pétrole.
 - Les pertes accidentelles en produits légers lors de la manipulation (remplissage ou vidange des citernes et des bacs par exemple), et notamment ce qui concerne les conditions de stockage et de sécurité [20].

Méthode d'analyse :

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

Si l'on continue à chauffer, on obtient alors une flamme stable ; c'est le point d'inflammabilité qui est de quelques degrés supérieur au point d'éclair [6].

➤ **Indice de réfraction :**

Définition:

Lorsque un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction, le rayon change de vitesse et de direction, l'indice de réfraction « n » exprime la capacité d'un produit à imposer un changement de direction à la lumière qui le traverse [15] [18].

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence (i) et celui de l'angle de réfraction (r) pour une radiation qui traverse le produit ;
$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} \quad (5)$$

Intérêt :

L'indice de réfraction présente un grand intérêt pour les hydrocarbures. Il varie à la fois avec la structure chimique et avec la masse molaire avec laquelle il croit. Il est d'autant plus petit que la teneur en hydrogène est plus élevée.

n des paraffines < n des naphthènes < n des aromatiques. [2] [19]

Méthode d'analyse :

L'indice de réfraction est déterminé à l'aide d'un appareil appelé réfractomètre d'ABBE. Un système de refroidissement à eau a été utilisé pour maintenir l'échantillon à une température constante de 20° C.

II-1-f-2 Propriétés spécifiques calculées :

➤ **Facteur de caractérisation « Kuop » :**

Définition :

Ce facteur a été proposé par les chercheurs **Watson** et **Murphy** de la société **U.O.P** (Universal Oil Products), afin de discriminer entre les pétroles bruts.

Il s'exprime pour un corps pur comme suit :

$$Kuop = \frac{(Teb*(1,8))^{1/3}}{SpGr_{60^{\circ}F/60^{\circ}F}} \quad (6)$$

La température d'ébullition est exprimée en Kelvin (K). Pour les mélanges complexes d'hydrocarbures, tels que les fractions pétrolières, Teb est remplacée par la température moyenne d'ébullition notée T_{mav} de la coupe, la formule devient : [11] [12]

$$Kuop = \frac{(T_{mav})^{1/3}}{SpGr_{60^{\circ}F/60^{\circ}F}} \quad (7)$$

Intérêt :

Le Kuop est un indice approximatif de la nature chimique des hydrocarbures. Il permet donc de situer les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières [26]. C'est à dire que :

- Kuop = 13 dénote une nature paraffinique normale et iso.
- Kuop = 12 si les hydrocarbures sont mixtes où le cycle et les chaîne sont équivalentes.
- Kuop = 11 pour les naphènes purs et aromatiques légèrement substitués.
- Kuop = 10 pour les aromatiques purs.

➤ **Rapport en masse « H/C » :**

Définition :

C'est le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène sur celui du carbone.

Intérêt :

Il peut donner beaucoup d'information sur la nature des pétroles bruts, en effet un rapport H/C élevé indique que les molécules du brut sont paraffiniques, par contre celui des aromatiques est faible [6].

➤ **Facteur de caractérisation de Huang « I » :**

Définition :

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

$$I = \left(\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \right) \quad (8)$$

Intérêt :

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

➤ **Indice de corrélation « CI » ou « BMCI » :**

Définition [18] :

Le **BMCI** (**B**ureau of **M**ines **C**orrélation **I**ndex) a été développé par un chercheur appelé **Smith**. Il est égal à zéro pour les paraffines et 100 pour le benzène.

Les valeurs du **BMCI** relient le point d'ébullition moyen de la fraction distillée à sa densité par la formule suivante :

$$BMCI = \frac{48640}{T_{eb}} + 473,7 * S - 456,8 \quad (9)$$

S : SpGr_{60°F/60°F};

T_{eb} : Température moyenne d'ébullition de la fraction légère.

Intérêt :

Dans le but déterminer la nature chimique des hydrocarbures, Le **BMCI** a été proposé. Les faibles valeurs indiquent une prédominance paraffiniques alors que les valeurs élevées du **BMCI** dénotent la prédominance des aromatiques [18].

➤ **Intercepte de réfraction « Ri » :**

Définition [14]:

C'est un nouveau paramètre, introduit par les chercheurs **Kurtz** et **Ward** sous la forme suivante :

$$Ri = n_D^{20} - (d_4^{20})/2 \quad (10)$$

Cette constante dépend de la température mais la pression n'a pas d'effets significatifs sur elle. C'est une propriété additive et très utile pour différencier les naphtés des paraffines et des aromatiques.

La variation des différentes grandeurs caractéristiques citées dans ce paragraphe, pour les trois familles considérées est résumée dans le tableau suivant [27]:

Facteur	Paraffines	Naphtés	Aromatiques
Kuop	12-13	11-12	9,5-10,5
C/H	5-6	6-7,5	8-11
I	0,267-0,273	0,278-0,308	0,298-0,362
CI ou BMCI	0-5	25-40	70-100
RI	1,047-1,050	1,025-1,045	1,06-1,07

II-1-g Propriétés thermodynamiques :

II-1-g-1 Température, pression et volume critiques :

a - Fondement thermodynamique [22] :

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

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée figure (5).

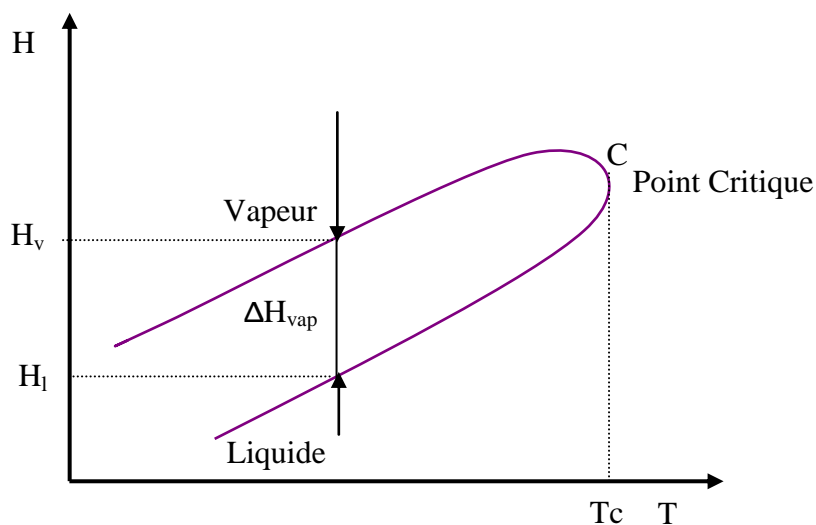


Figure (5): Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T (voir figure (6) exemple diagramme P-T) des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au-delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées T_c , P_c , V_c (température, pression et volume critiques), constitue la limite au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc., en particulier la chaleur de vaporisation devient nulle.

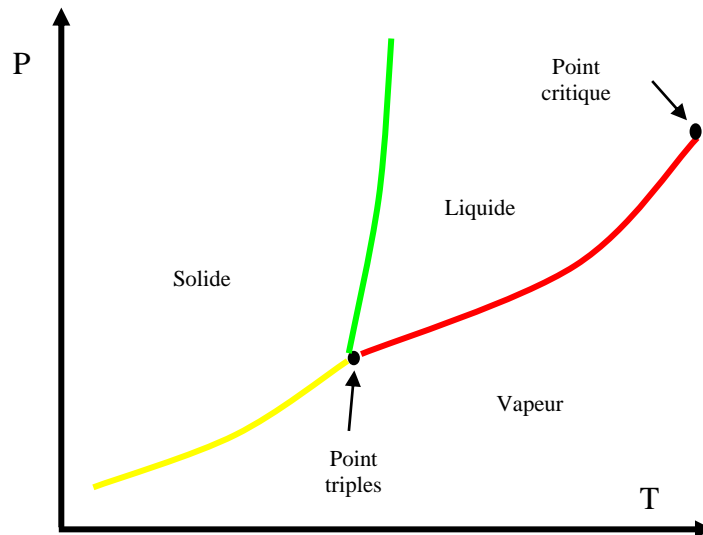


Figure (6) : Diagramme P-T d'un corps pur

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

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T_c} = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (12)$$

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

b - Méthodes d'analyses [22] [6] :

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

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

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

II-2 Procédés de séparation des pétroles bruts et des fractions pétrolières :

Introduction :

La première opération d'une raffinerie de pétrole est de séparer le brut en plusieurs fractions qui seront traitées ultérieurement pour fournir des produits commerciaux.

Ce procédé physique de séparation est appelé « **distillation** ». Il repose sur la différence des températures d'ébullitions des composants d'un mélange.

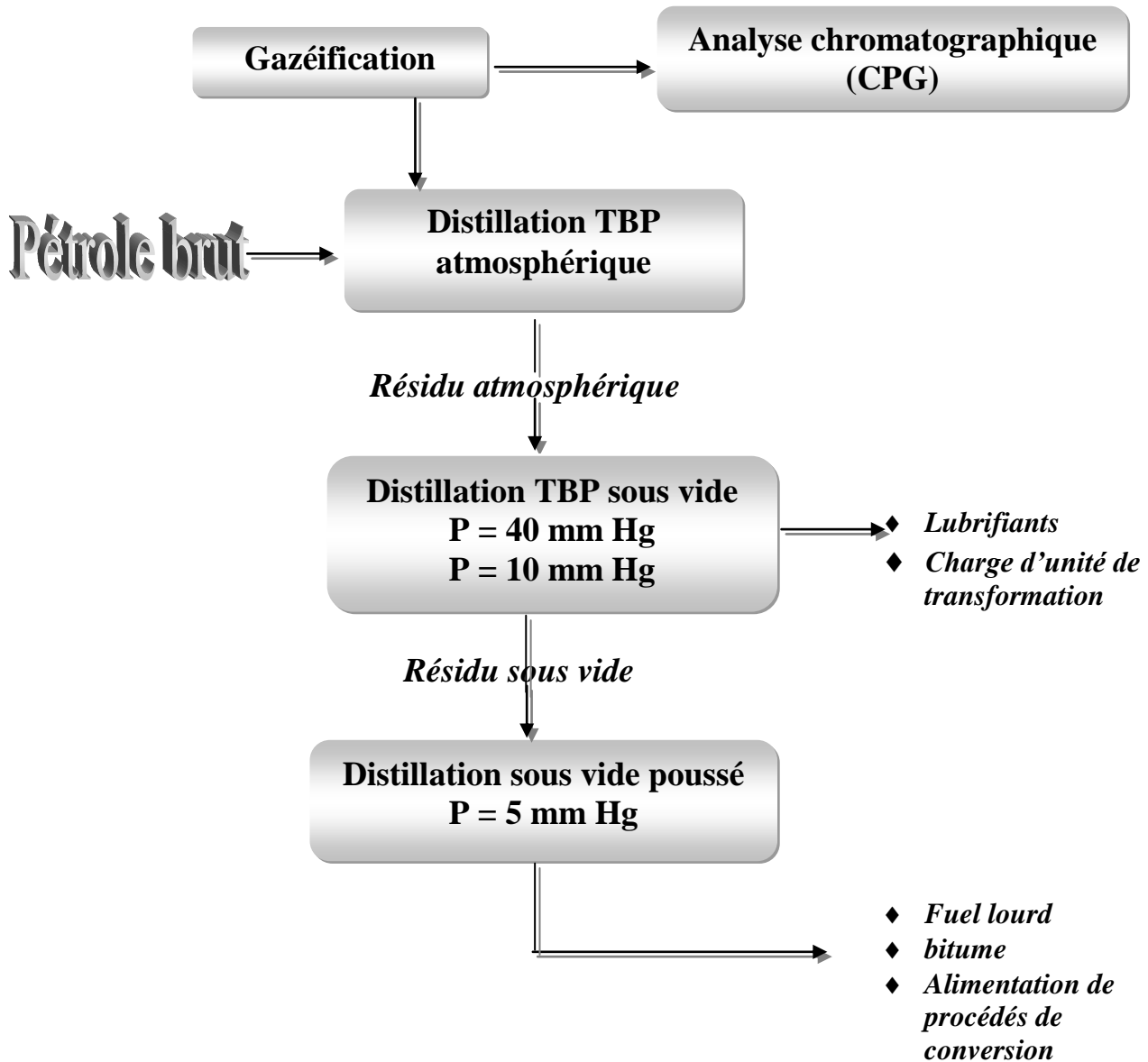
Principe de la distillation :

La distillation se fait le plus souvent pour une change liquide mais elle peut être utilisée pour fractionner un mélange gazeux ; c'est la distillation réfrigérée. La deuxième phase est générée au fond de colonne par chauffage (reflux vapeur) et en tête par refroidissement (reflux liquide).

Le principe de fonctionnement d'une colonne de distillation est simple, tout en travaillant à pression constante. Il consiste à déplacer les équilibres de phases à l'aide d'un gradient de température crée par une source froide (le condenseur) qui crée un flux de liquide froid descendant dans la colonne et une source chaude (le rebouilleur) générant un flux de vapeur chaude montant.

Pour assurer les transferts de matière et de chaleur entre ces deux reflux, des éléments de contact sont placés à l'intérieur d'une virole, ils sont constitués soit par des plateaux, dont le principe est de faire barboter la vapeur dans une rétention liquide provoquée par un barrage, coupant la phase liquide, soit par un garnissage, constitué le plus souvent par un tréllis métallique dispersant les deux phases, assurant une bonne surface d'échange entre les fluides circulant à contre courant.

Les différentes étapes de distillation utilisées pour traiter le pétrole brut, sont résumées sur le schéma suivant :



II-2-1 Distillation des produits pétroliers légers :

Définition:

Cette distillation qui est généralement utilisée au laboratoire, s'effectue sur les produits dont les points d'ébullition s'étendent de 0 à 400°C. Elle est applicable aux pétroles bruts et aux fractions pétrolières selon la norme **ASTM D 86**.

De plus, elle est beaucoup moins sélective que la distillation **TBP**, mais son avantage réside dans le temps court qu'elle nécessite [6] [20].

Intérêt :

La distillation des produits pétroliers légers permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. La courbe ASTM (c'est à dire la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique distillé) fournit à l'utilisateur une idée précieuse sur la composition du brut. Les points **10%**, **50%** et **90%** de cette courbe sont assez représentatifs de la teneur du brut en composés légers, moyens et lourds [23].

II-2-2 Distillation TBP (True Boiling Point) :

Définition:

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

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

$$T_{\text{mav}} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (13)$$

La **TBP** est d'abord effectuée sous une pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le bouilleur atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu. Nous avons alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé [11] [20].

Intérêt :

La distillation **TBP** permet :

- De tracer la courbe de distillation, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (pourcentages massiques ou volumiques en fonction de leurs différentes températures d'ébullition).
- La courbe de distillation elle même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume [11].

La distillation **TBP** des pétroles bruts comporte deux étapes:

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

II-2-3 Découpage du pétrole brut :

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

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

	Gaz combustible	C ₁ -C ₂
	Propane	C ₃
0°C	Butane	C ₄
140 – 180°C	Essence légère 2 à 4 coupes lourde	C ₅ -C ₁₀
180 – 250°C	Kérosène	C ₁₀ -C ₁₄
250 – 440°C	Gas-oil léger 2 à 3 coupes moyen lourd	C ₁₄ -C ₂₀
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes	C ₂₀ ⁺
	Résidu sous vide	

↓
Température d'ébullition normale

Figure (7) : Fractionnement du pétrole brut : Exemple de découpage de pétrole brut Algérien.
On résume la destination de chaque produit dans le tableau suivant [20][29] :

<i>Coupes</i>	<i>Destination</i>
Gaz combustible ou « fuel gaz »	Consommé dans les différents fours de la raffinerie ;
Coupe propane et butane	Commercialisées soit pour des usages domestiques, soit sous forme de GPL-Carburant. Le butane est également incorporé dans les essences.
Essence légère ou « Naphta »	Utilisée comme base « carburant » et constitue également la matière première de la pétrochimie.
Essence lourde	Charge de reforming catalytique.
Coupe Kérosène	Pour la fabrication des carburéacteurs.
Coupe gas-oils	Constitue des carburants pour moteurs diesel et du fuel domestique.
Distillats	Peuvent recevoir des utilisations multiples selon le type et la vocation de la raffinerie : charges de la conversion ou de préparation des lubrifiants.
Résidu	Le résidu sous vide destiné à la fabrication des fuels lourds, des huiles de base et des bitumes.

II-2-4 Distillation sous pression réduite des produits pétroliers à point d'ébullition élevé :

Définition :

C'est une distillation réservée uniquement aux fractions trop lourdes (cas du résidu issu de la distillation **TBP**).

En effet, selon cette dernière, la limite de chauffage d'un produit pétrolier sans risque de craquage de ses molécules est de 380°C à pression atmosphérique. C'est pourquoi, le raffineur a recours à une distillation sous un vide très poussé de quelques millimètres de mercure.

Cette opération est poursuivie jusqu'à une température liquide maximale de 400°C à la pression du test conformément à la norme **ASTM D 1160 [20] [25]**.

Intérêt :

- La distillation sous vide a pour but d'extraire au résidu de la **TBP** des distillats lourds destinés à alimenter des unités de conversion afin d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée.
- Elle permet dans des cas particuliers d'obtenir des bases d'huile pour la fabrication des lubrifiants.
- Elle permet la production des fuels lourds, et la fabrication des bitumes à partir du résidu sous vide **[28]**.

Mode opératoire :

Le résidu atmosphérique R380⁺ issu de la **TBP** est distillé à des températures prédéterminées et très précisément contrôlées, sous une pression réduite de 5 mmHg.



Chapitre (III)

*Analyses qualitatives et quantitatives des
fractions pétrolières*

III- Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières :

➤ Introduction :

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses en vue d'évaluer la composition du produit et de fixer les rendements en certaines fractions. Ces renseignements permettront au raffineur de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut, ainsi que leur capacité.

L'analyse des coupes pétrolières est réalisée dans des conditions strictement définies. Les normes qui peuvent paraître trop détaillées sont très importantes.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser quantitativement et qualitativement les fractions pétrolières, ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

☞ Les méthodes expérimentales qui nécessitent un matériel très lourd et coûteux faisant appel à un personnel compétent, et un temps de travail généralement long.

Parmi celles-ci, la **CPG** a été appliquée judicieusement et a permis la détermination qualitative et quantitative des constituants des fractions distillant entre 50 et 150 °C.

Cependant, on remarque que les problèmes essentiels rencontrés se situent au niveau de l'établissement de la composition des fractions lourdes du pétrole.

☞ Les méthodes empiriques qui donnent la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience [29].

III-1 Méthodes expérimentales :

L'industrie pétrolière connaît depuis longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telle ou telle classe d'hydrocarbures. Il est devenu possible, depuis une trentaine d'années de séparer les fractions étroites en hydrocarbures individuels. Ces méthodes peuvent être chimiques, physico-chimiques ou physiques.

III-1-1 Méthodes physico-chimiques de séparation [29][30]:

III-1-1-1 Méthodes chimiques :

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

Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures. Ainsi les méthodes chimiques: sulfonation et nitration permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée.

III-1-1-2 Méthodes physiques :

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

➤ **Méthodes spectrographiques** : infrarouges, ultraviolet, spectrométrie de masse et RX.

➤ **Méthodes chromatographiques** : chromatographique en phase gazeuses, en phase liquide ainsi que le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS.

III-1-1-2-1 Méthodes spectrographiques :

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

a- Spectrographique infrarouge "IR":

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

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements: CH₃, CH et C. les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm⁻¹), soit des longueurs d'ondes caractéristiques des groupements fonctionnels.

b- Spectrométrie ultraviolette "UV" :

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

c- Spectrométrie de masse "SM":

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

La spectrométrie de masse est souvent couplée avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

III-1-1-2-2 Méthodes chromatographiques :

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et, une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur, on cite comme exemple la chromatographie en phase gazeuse.

a- Chromatographie en phase gazeuse "CPG" :

Introduction :

L'analyse des pétroles par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a fait l'objet de nombreux travaux depuis l'apparition de cette technique dans les années cinquante, utilisant les divers procédés : analyse isotherme et programmation de température.

De plus, parmi les méthodes modernes, offrant les meilleures possibilités de détection d'hydrocarbures, on cite principalement, la CPG, sur colonne capillaire. Elle est utilisée lorsque la tension de vapeur du soluté est appréciable et s'adapte aux mélanges complexes.

Définition :

C'est une méthode physique de séparation dans laquelle les composants se partagent entre deux phases non miscibles : une phase fixe (ou stationnaire) constituée par un solvant, et une phase mobile gazeuse désignée sous le nom du gaz vecteur.

La séparation se fait le long d'une colonne contenant la phase stationnaire [20].

Intérêt :

La **CPG** permet :

- De réaliser la séparation des constituants.
- D'identifier ces constituants (analyse qualitative).

De mesurer les quantités des produits séparés (analyse quantitative) de plus, la **CPG** présente l'avantage d'être rapide et ne demande qu'une très faible quantité d'échantillon (quelques microlitres « µl ») [20].

b- Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS :

Introduction :

On peut obtenir des procédés d'analyse très performants en associant sur un même appareillage des méthodes basées sur des principes de mesure distincts et donc avec des sélectivité différentes : on parle de couplage. Une technique de couplage suppose en général une interface entre des appareils qui, en temps ordinaire, peuvent être utilisés pour effectuer des analyses.

Définition :

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles.

Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG/MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

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

III-2 Méthodes empiriques :

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière on se contente de connaître la composition globale et la masse molaire en chacune des familles d'hydrocarbures, plusieurs méthodes ont été développées, nous citons :

III-2-1 Composition [27] :

- **Corrélation de Riazi – D'aubert (I)**

➤ **Fractions pétrolières légères**

$$\mathbf{X_p} = 257,0 - 287,7 * \text{SpGr} - 2,876 * \text{CH} \quad (14)$$

$$\mathbf{X_n} = 52,641 - 0,7494 * \text{Xp} - 2,1811 * \text{m} \quad (15)$$

$$\mathbf{X_a} = 100 - (\text{Xp} + \text{Xn}) \quad (16)$$

avec :

$$\mathbf{m} = \text{M} * (\text{n} - 1,4750)$$

$$\mathbf{CH} = 17,220 * \exp (8,25 * 10^{-3} * \text{Teb} + 16,94 * \text{SpGr} - 6,94 * 10^{-3} * \text{Teb} * \text{SpGr}) * \text{Teb}^{-2,725} * \text{SpGr}^{-6,79}$$

Teb : Température d'ébullition en °R.

- **Corrélations de El Hadi-Chitour**

➤ **Fractions pétrolières légères ($T_{eb} < 200^{\circ}C$)**

(A)

$$X_p = -1851,93 + 27,21487 * T_{nf} + 1265,791 * RI . \quad (17)$$

$$X_n = 1887,669 - 15,51166 * T_{nf} - 1458,581 * RI . \quad (18)$$

$$X_a = -13,8938 - 11,23265 * T_{nf} + 275,006 * RI . \quad (19)$$

(B)

$$X_p = -1644,78 - 30,44434 * SpGr - 4,112763 * M_{nf} + 25,3538 * T_{nf} + 1226,675 * RI . \quad (20)$$

$$X_n = 2731,640 - 221,6668 * SpGr + 9,585018 * M_{nf} - 33,8914 * T_{nf} - 1959,842 * RI . \quad (21)$$

$$X_a = -1063,99 + 247,8869 * SpGr - 5,467181 * M_{nf} + 8,68007 * T_{nf} + 806,8379 * RI . \quad (22)$$

avec :

$$M_{nf} = [(10 * M)^{1/3} / (n_p^{20} - 1)] .$$

$$T_{nf} = [(10 * T_{eb})^{1/3} / (n_p^{20} - 1)] .$$

M_{nf} et T_{nf} : sont respectivement la **masse molaire** et la **température d'ébullition** en fonction de l'indice de réfraction n_p^{20} .

$$CH = [100 / (2,55312 * Kuop - 0,00222 * T_{eb} - 14,77326)] - 1 .$$

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

III-2-2 Masse Molaire : [18] [19]

- **Corrélation de Huang**

M < 200 g/mole :

$$M = 7,7776 * 10^{-6} * T_{eb}^{2,1197} * I^{-2,089} * d_4^{20} . \quad (23)$$

M > 200 g/mole

$$M = 6,8654 * 10^{-6} * T_{eb}^{2,7359} * I^{-2,510} * d_4^{20} . \quad (24)$$

avec :

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

- **Corrélation de Hersh**

$$\log M = 0,0019764 * T_{eb} + 1,99936 + \log(2,1500 - n_p^{20}) .$$

avec :

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

- **Corrélations proposées dans le projet ASPEN**

Projet ASPEN (1)

$$M = \exp (0,001423 * T_{eb} + 3,6444) . \quad (25)$$

avec :

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

Projet ASPEN (2)

$$M = -48,16 + 0,1366 * T_{eb} + 0,6705 * 10^{-3} * T_{eb}^2 + 0,4827 * 10^{-2} * API * T_{eb} - 0,4906 * 10^{-6} * T_{eb}^3 - 0,7548 * 10^{-5} * API * T_{eb}^2 - 0,4252 * 10^{-4} * API^2 * T_{eb} + 0,8078 * 10^{-7} * API^2 * T_{eb}^2 - 0,1315 * 10^{-10} * API^2 * T_{eb}^3 . \quad (26)$$

avec :

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

- **Corrélation de Riazi – D’aubert**

1^{er} modèle :

$$M = 4,5673 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^{2,1962} \cdot SpGr^{-1,0164} \quad (27)$$

avec :

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

et

$$100 \text{ °F} < T_{eb} < 850 \text{ °F}$$

2^{ème} modèle

$$M = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^h \quad (28)$$

	θ_1	θ_2	a	b	c	d	e	H
M	T _{eb}	SpGr	581,96	5,43*10 ⁻⁴	-9,5338	1,11*10 ⁻³	0,9748	6,5127
M	T _{eb}	I	2,61*10 ⁻⁶	8,66*10 ⁻⁶	4,2376	0	2,0935	- 1,9985
M	T _{eb}	CH	3,07*10 ⁻³	5,33*10 ⁻⁴	7,91*10 ⁻²	- 2,88*10 ⁻⁶	1,6736	0,6868

avec :

$$70 \text{ g/mole} < M < 300 \text{ g/mole}$$

$$80 \text{ °F} < T_{eb} < 650 \text{ °F}$$

- **Corrélation de Pederson et AI**

$$M = (Kuop / 4,5579)^{6,588} \cdot SpGr^{5,5721} \quad (29)$$

- **Corrélation de PENN - STATE**

$$M = 1,435 \cdot 10^{-5} \cdot [(T_{eb})^{2,3776} / SpGr^{0,9371}] \quad (30)$$

avec :

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

- **Equation de Sim D ‘Aubert**

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot [(T_{eb})^{2,3776} / SpGr^{0,9371}] \quad (31)$$

avec :

T_{eb} : Température d’ébullition en K.

- **Corrélation de Lee – Kesler**

$$M = -12272,6 + 9486,4 \cdot SpGr + T_{eb} \cdot (4,6523 - 3,3287 \cdot SpGr) + (1 - 0,77084 \cdot SpGr - 0,2058 \cdot SpGr^2) \cdot (1,3437 - 720,8 / T_{eb}) \cdot (10^7 / T_{eb}) + (1 - 0,809 \cdot SpGr + 0,022 \cdot SpGr^2) \cdot (1,8828 - (182 / T_{eb})) \cdot (10^{12} / T_{eb}^3) \quad (32)$$

avec :

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

- **Corrélation de Kuppou - Bardou**

$$\mathbf{M} = (\text{Teb} / \mathbf{A})^{\mathbf{B}}. \quad (33)$$

$$\mathbf{A} = 22,31 + 1,68 * \text{Kuop.}$$

$$\mathbf{B} = 1,27 + 0,071 * \text{Kuop.}$$

avec :

Teb : Température d'ébullition en K.



Chapitre (IV)

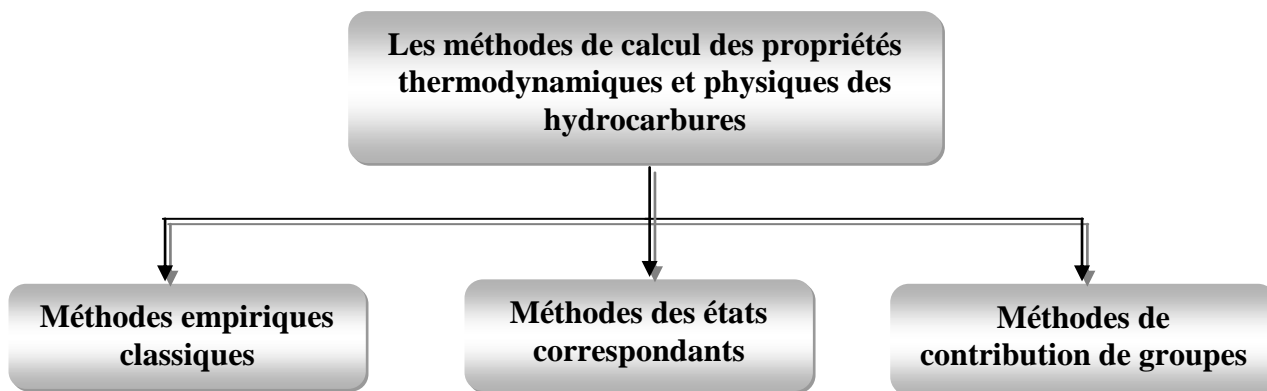
*Méthodes de calcul des propriétés
thermodynamiques et physiques des
hydrocarbures*

IV- Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures :

➤ Introduction :

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

En fait, on peut distinguer trois types de méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures :



IV-1 Méthodes empiriques classiques :

La caractérisation des pétroles bruts consiste principalement en la détermination de leurs propriétés physico-chimiques, fait appel à des techniques expérimentales. Cependant, dans la majeure partie des cas, ces méthodes présentent des limitations, à savoir la complexité de leur mise en œuvre, le temps de manipulation plus ou moins long et surtout le coût onéreux des équipements requis pour effectuer ces mesures. 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.

Les méthodes empiriques classiques qui donnent les propriétés des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience comme la densité, indice de réfraction et la température d'ébullition (on a présenté quelques corrélations pour la prédiction de la composition et la masse molaire dans le chapitre (III)) [18][19][27].

IV-2 Méthodes des états correspondants :

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

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

Il faut également rappeler que l'on ne dispose pas toujours des paramètres (coordonnées critiques) nécessaires, soit qu'ils n'aient pas été mesurés, soit qu'ils se situent dans une zone de températures où la molécule se dissocie. Il faut alors les prédire, à l'aide des corrélations propriétés structure [22].

IV-3 Méthodes de contribution de groupes :

a- Principe :

Toute propriété macroscopique est fonction de la structure moléculaire qui régit les forces intermoléculaires et leur magnitude. A titre d'exemple, la structure conditionne la capacité de stockage d'énergie d'une molécule et par conséquent, sa capacité calorifique.

Cette correspondance établie, il découle que chaque liaison, atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule donnée, apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Ceci suggère que toute propriété macroscopique d'une substance peut être calculée à partir des contributions des groupements chimiques constituant la molécule.

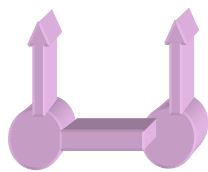
Les méthodes basées sur ce concept portent le nom de méthodes de contribution de groupes et ont pour objectif principal de rapporter les propriétés des corps purs à leurs structures moléculaires.

b- Fondement thermodynamique [22] :

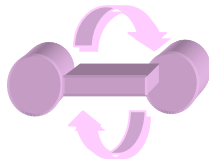
Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie.

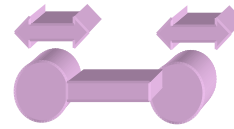
Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques ϵ_i des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



Translation



Rotation



Vibration

La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i . \quad (34)$$

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

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

$$Q = \sum e^{-\epsilon/kT} \quad (35)$$

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 :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} . \quad (36)$$

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

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} . \quad (37)$$

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

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

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

c- Corrélations de contribution de groupes [16]:

Des centaines de corrélations de contribution de groupes ont été proposées depuis le milieu des années cinquante à la suite des tout premiers travaux effectués par Lydersen en 1955 pour les propriétés critiques ainsi que Ambrose (1980), Joback (1984), Klincewicz et Reid (1984), Constantinou et Gani (1994,1995) et d'autre auteurs comme Rihani et Doraisway (1965), Benson et al (1969) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs.

L'extension de ce concept aux mélanges à été suggéré 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 la méthode proposée par Abrams et Pransmitz (1975) et connue sous le nom de méthode UNIFAC et, la méthode ASOG développée par Derr et Deal (1969). Ces deux méthodes font intervenir dans leurs expressions la différence de taille et de forme des constituants d'un mélange par le biais d'un terme dit combinatoire et des interactions entre groupes différents par l'intermédiaire d'un terme résiduel.

IV-4 Estimation des propriétés étudiées par les corrélations pour les hydrocarbures purs:

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations basées d'une part sur les grandeurs mesurables et d'autre part sur les structures chimiques, nous présentons ci-après les équations les plus courantes pour prédire la température de congélation, la tension superficielle et la viscosité.

IV-4-1 Température de congélation :

Pour estimer la température de congélation des hydrocarbures, il existe plusieurs corrélations parmi lesquelles:

➤ Equation de Joback et Reid :

Pour une approximation de cette propriété, Reid et al (1987), dans leurs ouvrage sur les propriétés des gaz et des liquides, recommandent d'utiliser la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) qui a fournit une erreur moyenne de 11% lorsqu'elle a été testée sur 388 composés organiques.

$$T_{cg} = 122 + \sum \delta T_{cg} . \quad (38)$$

Avec:

T_{cg} : Température de congélation (K);

δT_{cg} : Incrément évalué par sommation des contributions de groupes d'atomes [38].

➤ **Equation de Constantinou et Gani :**

Ces auteurs ont proposé une relation permettant de calculer la température de congélation des hydrocarbures qui nécessite la connaissance de la structure chimique.

$$\exp\left(\frac{T_{cg}}{102,425}\right) = \sum \delta T_{cg} . \quad (39)$$

Avec:

T_{cg} : Température de congélation (K);

δT_{cg} : Incrément évalué par sommation des contributions de groupes d'atomes [39].

➤ **Equation de Riazi et El-Sahhaf :**

Riazi et El-Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire cette propriété à partir de la connaissance uniquement de la masse moléculaire, et ce, pour les séries homologues de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

$$T_{cg} = a - e^{(b+cM^d)} . \quad (40)$$

Avec:

T_{cg} : Température de congélation (K);

M : Masse moléculaire;

a, b, c et d : Constantes dépendant de la famille chimique [40].

IV-4-2 Tension superficielle :

Il existe des corrélations permettant de calculer cette propriété, nous citons les équations les plus courantes :

➤ **Equation de Brock et Bird [41]:**

Brock et Bird (1955) ont démontré que la tension superficielle des composés purs apolaires peut être approximée par une équation des états correspondants comme ceci :

$$\sigma = P_C^{2/3} T_C^{1/3} (0,133\alpha_C - 0,281)(1 - T_r)^{11/9} . \quad (41)$$

Où α_C est appelé paramètre de Reidel (1954) et donné par la relation:

$$\alpha_C = 0,9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_C}{1 - T_{br}} \right) .$$

Avec:

σ : Tension superficielle (dyn/cm);

P_C : Pression critique (atm);

T_C : température critique (K);

T_r : Température réduite;

T_{br} : température d'ébullition réduite. $T_{br} = \frac{T}{T_C} .$

Les erreurs commises par cette méthode atteignent 5 à 10%. On peut écrire l'équation (40) autrement :

$$\sigma = P_C^{2/3} T_C^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} . \quad (42)$$

Avec:

$$Q = 0,1207 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_C}{1 - T_{br}} \right) - 0,281 .$$

➤ **Equation de Riazi et El-Sahhaf :**

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour l'estimation de la tension superficielle des n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction de la masse molaire.

$$\sigma = a - e^{(b+cM^d)} . \quad (43)$$

Avec:

σ : Tension superficielle (dyn/cm);

M : Masse moléculaire;

a, b, c et d : Constantes dépendant de la famille chimique [40]. L'écart moyen absolu ne dépasse pas les 1,7.

➤ **Equation de Boundi [42]:**

En utilisant les lois des états correspondants, Boundi (1982) propose l'équation suivant:

$$\sigma = \frac{673,7 SpGr}{(1,8 T_{mav})^{1/3}} \left[1 - \frac{298,15}{T_C} \right]^{1,232} \quad (44)$$

Avec :

σ : Tension superficielle (dyn/cm);

SpGr : Specific gravity 60°F/60°F;

T_{mav} : Température (K);

T_C : Température critique (K).

IV-4-3 Viscosité :

Parmi les équations empiriques proposées pour estimer la viscosité des corps purs, nous citons :

➤ **Equation d'Orrick-Erbar :**

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 :

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (45)$$

Ils emploient la technique de contribution de groupes pour estimer les constantes A et B.

$$A = - (6,95 + 0,21 * n) + CG.$$

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

Avec:

η_L : Viscosité liquide (cP);

ρ_L : Masse volumique du liquide à 20°C (g/cm³);

M : Masse moléculaire;

T : Température (K);

CG : Contribution de groupes [43];

n : Nombre d'atomes de carbone.

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



Chapitre (V)

*Méthode de contribution de groupes avec
interactions pour l'estimation des
hydrocarbures purs*

V- Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des hydrocarbures purs :

➤ *Quelques notions de base sur la statistique :*

1-Aspect théorique

❖ **Introduction :**

Dans le domaine de la technologie, nous avons souvent intérêt à mettre une relation entre deux ou plusieurs variables, sous forme d'équation mathématique, dite corrélation [31].

La corrélation peut être définie comme le degré de similitude en grandeur et en sens des variations entre les valeurs correspondantes de ces variables. Il devient alors important de pouvoir mesurer le degré de lien entre ces variables [32].

Par conséquent, lorsqu'une variable Y est en corrélation avec une variable X, deux problèmes se posent :

- Etablir la forme de liaison existant entre Y et X : c'est la détermination de la courbe de régression de Y en X.
- Mesurer le degré de lien (ou l'intensité de liaison) par un indice approprié : c'est le coefficient de corrélation linéaire [33].

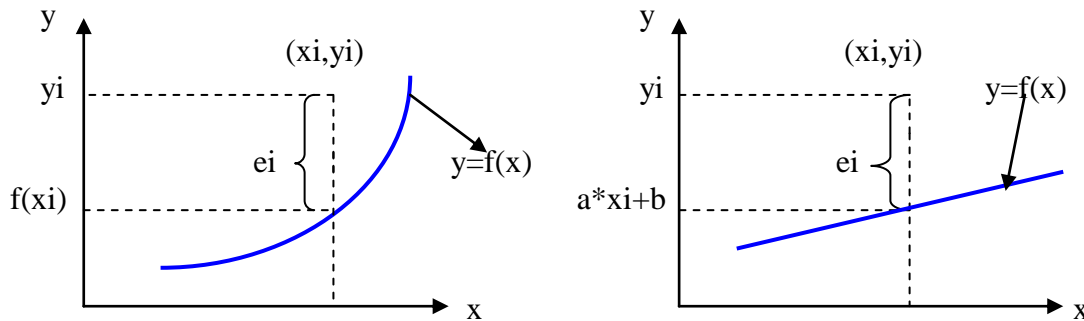
Pour atteindre ces objectifs, plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature. Nous présentons ci-après la méthode des moindres carrés :

1-1 Méthode des moindres carrés :

Considérons un ensemble de «n» couples de valeurs (Xi,Yi). La méthode des moindres carrés conduit à la détermination de la courbe ou la droite, qui possède la propriété d'être la plus proche de l'ensemble des points de coordonnées (xi,yi), la distance étant mesurée par la somme des carrés des écarts :

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \tag{46}$$

La présentation graphique est la suivante :



Figure(8): Courbe des moindres carrés Figure (9): Droite des moindres carrés

Généralement on parle de la droite des moindres carrés, c'est à dire que f(x) est linéaire de forme :

$$f(x)=a*x +b$$

Si f(x) est non linéaire, on prend le logarithme des membres de son expression pour la transformer en forme linéaire.

Par exemple pour la forme puissance :

L'équation : $y=y_0*a^x$ devient $\log(y)=\log(y_0)+x*\log(a)$.

et donc peut s'écrire sous la forme :

$$Y=\beta+\alpha*x \tag{47} \quad [30] [31]$$

1-2 Coefficient de corrélation linéaire « r » :

Comme nous l'avons vu, le coefficient de corrélation linéaire constitue la mesure de la plus ou moins grande dépendance linéaire entre deux variables. Sa valeur absolue est d'autant plus proche de «1» que cette dépendance est plus forte. (ie $-1 \leq r \leq +1$)

Si les variables sont indépendantes, ce coefficient est égal à « 0 » [30].

1-3 Régression multiple:

Dans la régression multiple, nous avons à relier y à plusieurs variables notées.

La forme générale est donc :

$$Y=f(a+b*x_1+c*x_2+...)$$

Pour trouver la forme mathématique de la fonction f, on doit chercher les paramètres (a,b,c ...) qui vérifient la relation (46) donnée par la méthode des moindres carrés. Dans ce cas, chaque variable x_i , possède un coefficient de corrélation qui mesure son degré de liaison avec la variable y. Ce sont donc des coefficients de corrélations partiels [34].

2- Aspect pratique :

L'établissement de quelques corrélations pour l'estimation d'une propriété donnée a pour but d'atteindre une meilleure précision par rapport aux données de tables ou expérimentales.

En effet, l'établissement des corrélations a été effectué par deux méthodes :

- a) La régression multiple non linéaire.
- b) L'ajustement des modèles mathématique retenus.

L'outil informatique utilisé à cet effet, est le logiciel « **Sigma Plot** » qui applique l'algorithme de Marquadt – Levenberg basé sur la méthode des moindres carrés.

a) – Régression multiple non linéaire :

Cette méthode consiste à introduire le modèle proposé avec des paramètres quelconques.

Le logiciel effectué plusieurs itérations avant de trouver les coefficients (a, b, c,...) qui donnent le meilleur lissage entre les valeurs expérimentales et celles données par la corrélation proposée, de façon à vérifier toujours que $\Sigma(Y-Y^*)^2$ soit minimum.

avec :

Y : Valeur expérimentale de la propriété.

Y* : Valeur calculée par le modèle proposé de la même propriété.

b) – Ajustement des modèles mathématiques :

Cette méthode s'inspire des méthodes d'équations existantes.

Elle consiste à introduire le modèle avec ses coefficients (a, b, c,...) que le logiciel ajuste de telle manière à se trouver avec de nouveaux paramètres (a_1, b_1, c_1, \dots) qui minimisent l'écart entre la corrélation et l'expérience.

V -1- Méthode de contribution de groupes avec interactions :

La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après.

1^{ère} Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995) développée par The Institute of Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994) développée par The Thermodynamic Research Center de l'Université de Houston au Texas.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs de propriétés étudiées pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques: normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

2^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux

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

Groupements structuraux	Caractéristiques
-CH ₃ -CH ₂ -	Normales paraffines
-CH< >C<	Paraffines ramifiées
=CH ₂ =CH- =C< =C=	Alcènes (ou oléfines)
≡CH ≡C-	Alcynes

En choisissant ces groupements, nous faisons la distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et un groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la contribution est attribuée au groupement -CH₂- du n-hexane n'est pas la même que celle du -CH₂- dans cyclohexane, de même que le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène. Pour les facteurs correctifs, dans notre travail nous n'avons retenu que les corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.

3^{ème} Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements

La démarche suivie pour introduire les termes d'interactions dans la corrélation de contribution de groupes est la suivante:

- 1- Ecrire la formule semi-développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.
- 2- Définir les termes principaux d'interactions. Les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques (A titre d'exemple, normale paraffine C₅H₁₂) et leurs groupements.
 - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH₃- et -CH₂- , dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]
 - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B-, -B-B-B- et -B-B-A, ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
- 3- Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille (voir Annexe 1).

Dans cette étude, pour les trois familles (isoparaffines, alcènes et alcynes), nous avons utilisé deux méthodes; la première en prenant en considération les termes correctifs dus à la présence de groupements de type -CH₃ [C(CH₃)₃, C(CH₃)₂, C(CH₃)₁, C(CH₃)C(CH₃), C(CH₃)C(CH₃)₂, C(CH₃)C(CH₃)₃, C(CH₃)₂C(CH₃)₂, C(CH₃)₂C(CH₃)₃] et les groupements principaux d'interactions, c'est la méthode avec les termes correctifs (**MAC**). Pour la deuxième, nous avons utilisé uniquement les groupements principaux d'interactions, c'est la méthode sans les termes correctifs (**MSC**). (Voir diagramme ci-après)

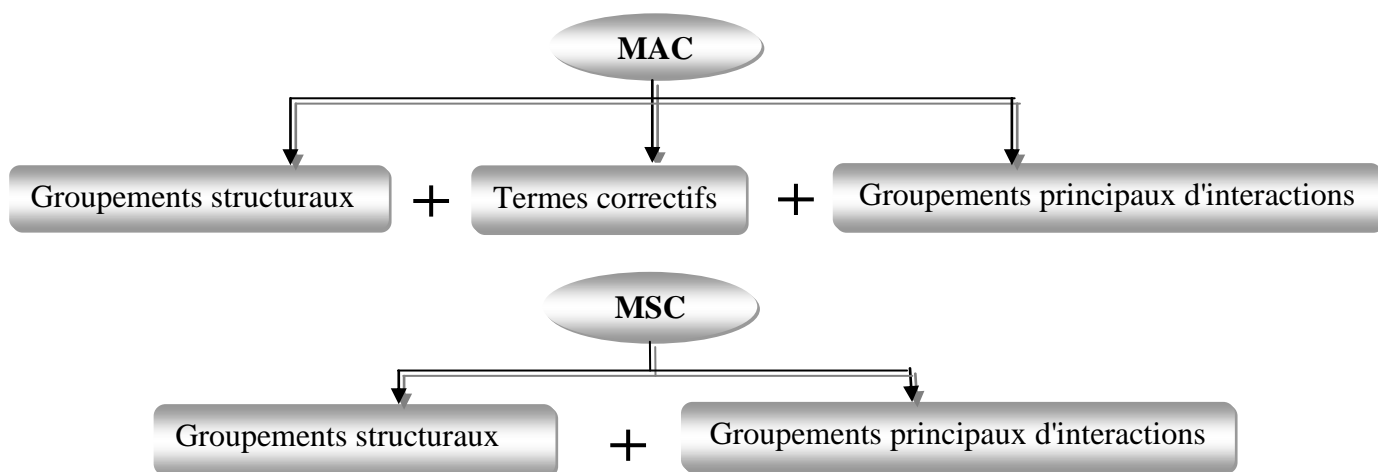


Tableau (1) : Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, alcènes et alcynes.

Groupements principaux d'interactions						
n-par	Isoparaffines		Alcènes		Alcynes	
	MAC	MSC	MAC	MSC	MAC	MSC
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{-CH}_3\text{...-CH}_3 \end{matrix}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=}$	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$
	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_3$	$\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_2$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_1$	$\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=CH}_2$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)$	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-C}\equiv$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-C}\equiv$
	$\text{C(CH}_3)_2$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_3\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_3$	$\text{-C}\equiv\text{C-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{-C}\equiv\text{C-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$
	$\text{C(CH}_3)_1$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=CH-}$	$\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_3$
	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$			$\text{C(CH}_3)_2$	$\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{C(CH}_3)_3\text{C(CH}_3)_2$	$\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$			$\text{C(CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}$			$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}$
	$\text{C(CH}_3)_3\text{C(CH}_3)_2$	$\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}$				
	$\text{C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_3$	$\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}\overset{\text{C}}{\text{H}}\text{-}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{-}$				

Remarque:

Du fait que le logiciel ne permet qu'une matrice de 25 paramètres, nous avons négligé quelques types d'interactions entre groupements pour ne retenir que les plus importants.

Tableau (2) : Les différents groupements principaux d'interactions des naphtènes et des aromatiques

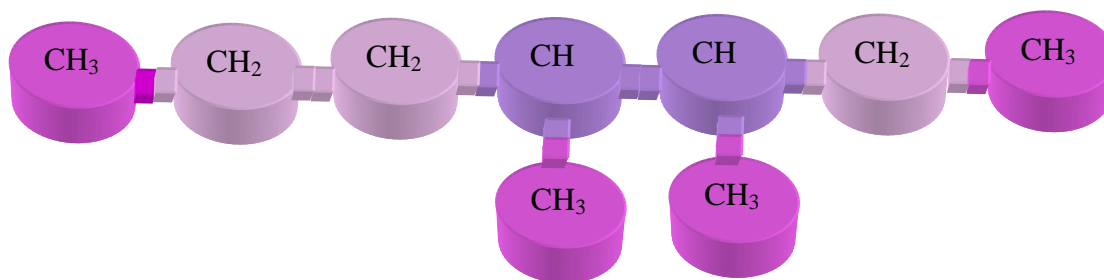
		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Groupements principaux d'interactions	Naphtènes	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_c-$ $-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_c-$ $\text{CH}_{3r}-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_c-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}_c-\text{CH}_{3r}-$
	Aromatiques	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ $=\text{CH}-\text{CH}=\underset{ }{\text{C}}-$ $-\text{CH}=\text{CH}-\underset{ }{\text{C}}=$ $-\text{CH}=\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ $-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-\underset{ }{\text{C}}=$ $-\underset{ }{\text{C}}=\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ $=\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $=\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=\underset{ }{\text{C}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ $-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}=$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_r-\underset{ }{\text{C}}=$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_r-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=$

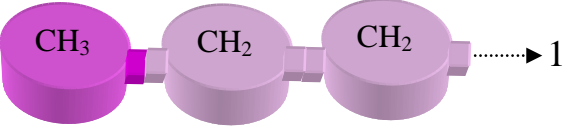
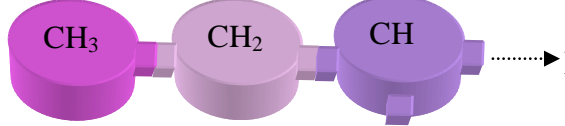
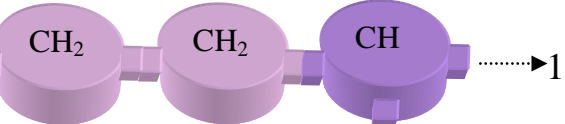

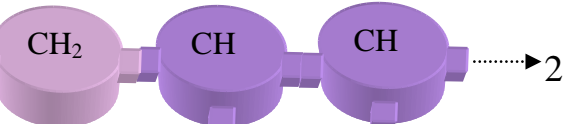
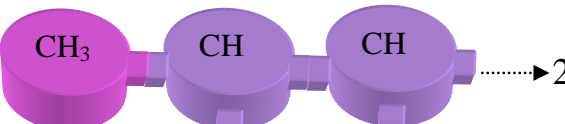
Avec : r : ramification;
c : cycle.

➤ Exemples de termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements :

1- Isoparaffine :

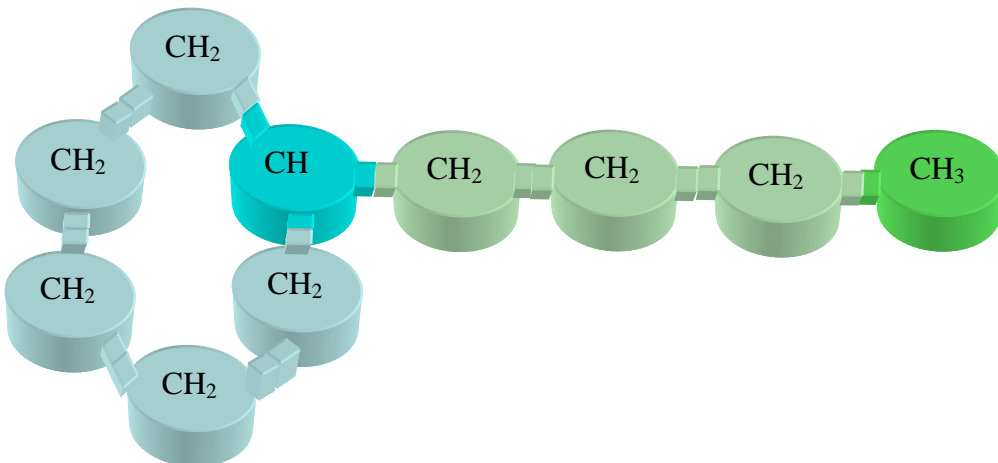
4,5 dimethylheptane

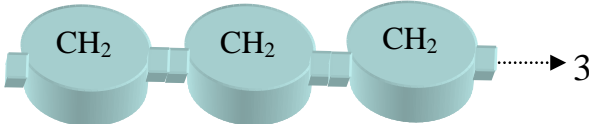
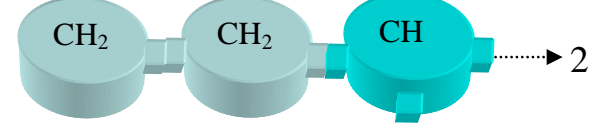
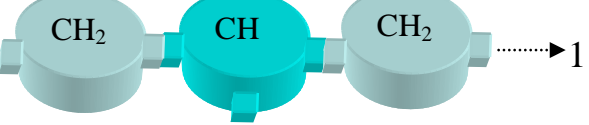


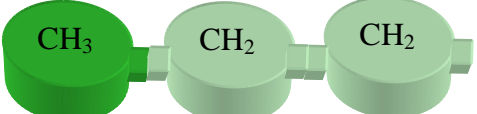
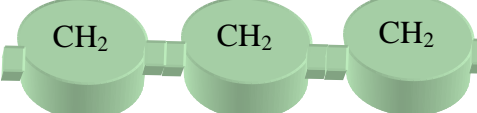

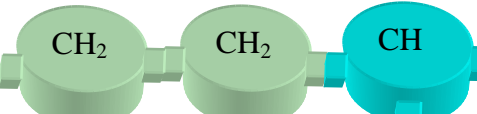
Nombre de groupements principaux d'interactions	
	
	
	

2- Naphène :

n-butylcyclohexane



Nombre de groupements principaux d'interactions	
<i>Cycles</i>	
	
	
	

Nombre de groupements principaux d'interactions	
<i>Ramifications</i>	
	→ 1
	→ 1
<i>Cycles - ramifications</i>	
	→ 2
	→ 1

4^{ème} Etape : Etablissement des nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

Dans notre cas, pour établir nos corrélations; nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée $F(\theta)$ reliant la propriété θ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type i et j, tel que le montre l'équation (48) suivante:

$$F(\theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n \quad (48)$$

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau (3). Les paramètres a, b, c, d, m, n et p sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot).

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes avec interactions permettent de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupes avec interactions sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts absolus moyens AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

Tableau (3) : Différentes formes de l'équation F(θ)

Eq.	F (θ)
Eq. 1	$\theta = b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 2	$Exp(\theta / P) = b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 3	$(1 / \theta)^P = b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 4	$(MM / \theta) = b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 5	$(Teb / \theta) = b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 6	$\theta = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 7	$Exp(\theta / P) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 8	$(1 / \theta)^P = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq. 9	$(MM / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq.10	$(Teb / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)$
Eq.11	$\theta = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$
Eq.12	$Exp(\theta / P) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$
Eq.13	$(1 / \theta)^P = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$
Eq.14	$(MM / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$
Eq.15	$(Teb / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$
Eq.16	$\theta = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^n$
Eq.17	$Exp(\theta / P) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^n$
Eq.18	$(1 / \theta)^P = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^n$
Eq.19	$(MM / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^n$
Eq.20	$(Teb / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^n$

5^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt testées, nous avons retenu, dans une première phase, et pour chacune des propriétés étudiées, les équations ayant fourni, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures. Dans une seconde phase, nous avons appliqué aux équations présélectionnées le deuxième critère de sélection en choisissant pour chaque propriété l'équation qui permet d'extrapoler au mieux la propriété lorsque le nombre de carbone augmente. Nous avons été amené à prendre comme références des corrélations de la littérature, celles qui permettent d'estimer correctement les propriétés des hydrocarbures lourds.

6^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes basées sur la structure moléculaire et recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence et pour les six familles d'hydrocarbures étudiées.

V-2- Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions:

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement des corrélations pour la prédiction de la température de congélation, de la tension superficielle à 20°C et la viscosité dynamique à 210°F.

V-2-1- Température de congélation :

a- Evaluation de la température de congélation en fonction du nombre d'atomes de carbone : (à partir des banques de données)

Les températures de congélation des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone, les normales paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les naphtés ont, quant à eux, des températures intermédiaires comme le montrent les courbes de la figure (10).

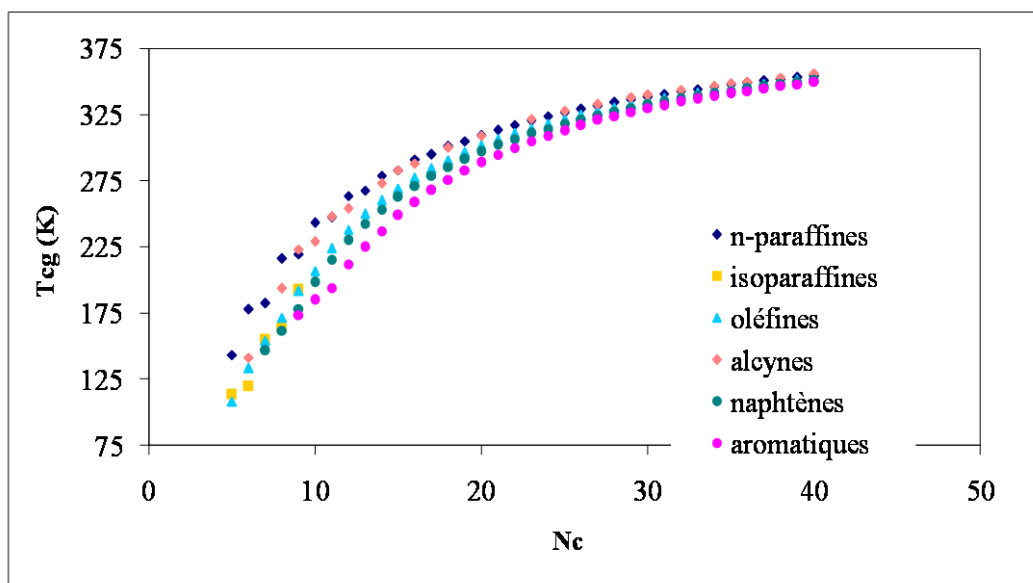


Figure (10) : Températures de congélation des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbones

b- Sélection de la meilleure corrélation :

Les températures de congélation des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque de données TRC. L'analyse des données par la régression multilinéaire a permis de dresser le tableau (4) suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par rapport à la référence par les différentes formes d'équations de contribution de groupes avec interactions.

Tableau (4): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la température de congélation en utilisant les différentes méthodes.

Famille	n-par	i-par		Oléfines		Alcynes		Naphtènes	Aroma	AAD(%)	
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₂₀		C ₅ -C ₄₀		C ₅ -C ₄₀		C ₅ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂		
N ^{br} Points	36	87		104		50		129	78	484	
Méthodes	-	MAC	MSC	MAC	MSC	MAC	MSC	-	-	MAC	MSC
Eq.1	6,3	7,0	7,4	8,8	8,9	4,9	5,4	9,2	6,4	7,6	7,8
Eq.2	1,2	6,4	7,0	3,2	3,9	2,3	2,3	6,5	4,4	4,6	4,9
Eq.3	1,7	6,4	6,9	3,6	4,2	2,6	2,6	7,4	4,7	5,0	5,3
Eq.4	1,5	6,0	6,5	3,9	4,5	2,0	2,0	7,2	4,5	4,9	5,1
Eq.5	1,6	6,3	6,7	4,8	5,3	2,1	2,3	11,3	4,9	6,3	6,5
Eq.6	6,3	7,1	7,4	8,8	9,1	4,9	5,4	8,8	6,5	7,5	7,7
Eq.7	1,3	6,6	6,9	3,2	3,9	2,3	2,3	6,7	4,9	4,8	5,0
Eq.8	1,7	7,1	7,3	3,6	4,2	2,6	2,6	7,3	5,1	5,2	5,4
Eq.9	1,5	6,0	6,4	3,9	4,5	2,0	2,0	5,9	4,5	4,5	4,7
Eq.10	1,6	6,3	6,7	4,9	5,3	2,1	2,3	6,4	4,9	5,0	5,2
Eq.11	0,6	6,6	7,4	3,0	9,8	1,9	2,0	5,8	4,6	4,4	6,0
Eq.12	0,7	6,9	6,5	3,3	3,8	0,8	1,8	5,9	4,6	4,4	4,5
Eq.13	0,7	6,8	7,4	3,1	4,2	1,9	2,0	5,9	4,7	4,5	4,8
Eq.14	0,6	6,3	6,8	3,5	3,8	1,8	1,8	6,0	4,9	4,5	4,7
Eq.15	0,8	5,7	6,4	4,2	4,5	1,8	2,4	7,7	5,4	5,1	5,3
Eq.16	0,7	7,0	7,5	3,1	3,6	1,9	2,0	6,4	5,0	4,7	4,9
Eq.17	0,7	7,1	7,4	3,5	3,9	0,9	1,8	7,8	4,5	5,0	5,2
Eq.18	0,7	7,0	7,5	4,5	4,1	2,1	2,0	7,4	5,0	5,3	5,3
Eq.19	0,6	6,9	6,5	3,4	3,8	1,8	1,8	7,1	5,0	4,9	4,9
Eq.20	0,7	6,1	6,6	4,3	4,7	2,1	2,4	9,0	4,1	5,3	5,6
Max	6,3	7,1	7,5	8,8	9,8	4,9	5,4	11,3	6,5	7,6	7,8
Min	0,6	5,7	6,4	3	3,6	0,8	1,8	5,8	4,1	4,4	4,5
AADmoy(%)	1,0	6,5	6,9	3,7	4,6	1,9	2,1	7,3	4,7	5,2	5,4

AADmoy(%) : Déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations pour chaque famille.

Le tableau (4) montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont acceptables pour la plupart des hydrocarbures. La déviation absolue moyenne minimale (AAD% min) enregistrées par les 20 équations F (θ) pour chaque méthode est inférieure à 6 % à l'exception des équations 1, 5 et 6. On remarque que pour les trois familles isoparaffines, oléfines et les alcynes que les écarts donnés par les deux méthodes (MSC et MAC) sont de même ordre (5%), ceci nous mène à constater que les termes correctifs ne jouent pas un rôle important dans notre modèle.

Cependant, nous avons sélectionné les équations qui ont fourni, relativement, les plus faibles écarts moyens, à savoir les équations 2, 9, 12, 13, 14, 16 et 19. La sélection de la meilleure corrélation est basée principalement sur le 2^{ème} critère relatif au pouvoir d'exploitation aux hydrocarbures lourds, en prenant la corrélation de Riazi-El Sahhaf (1995) comme référence pour tester les corrélations présélectionnées. Nous avons retenu l'équation **14** comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la température de congélation pour chaque famille d'hydrocarbures.

La comparaison des déviations enregistrées entre l'équation établie et les données des tables est illustrée graphiquement sur les figures (11).

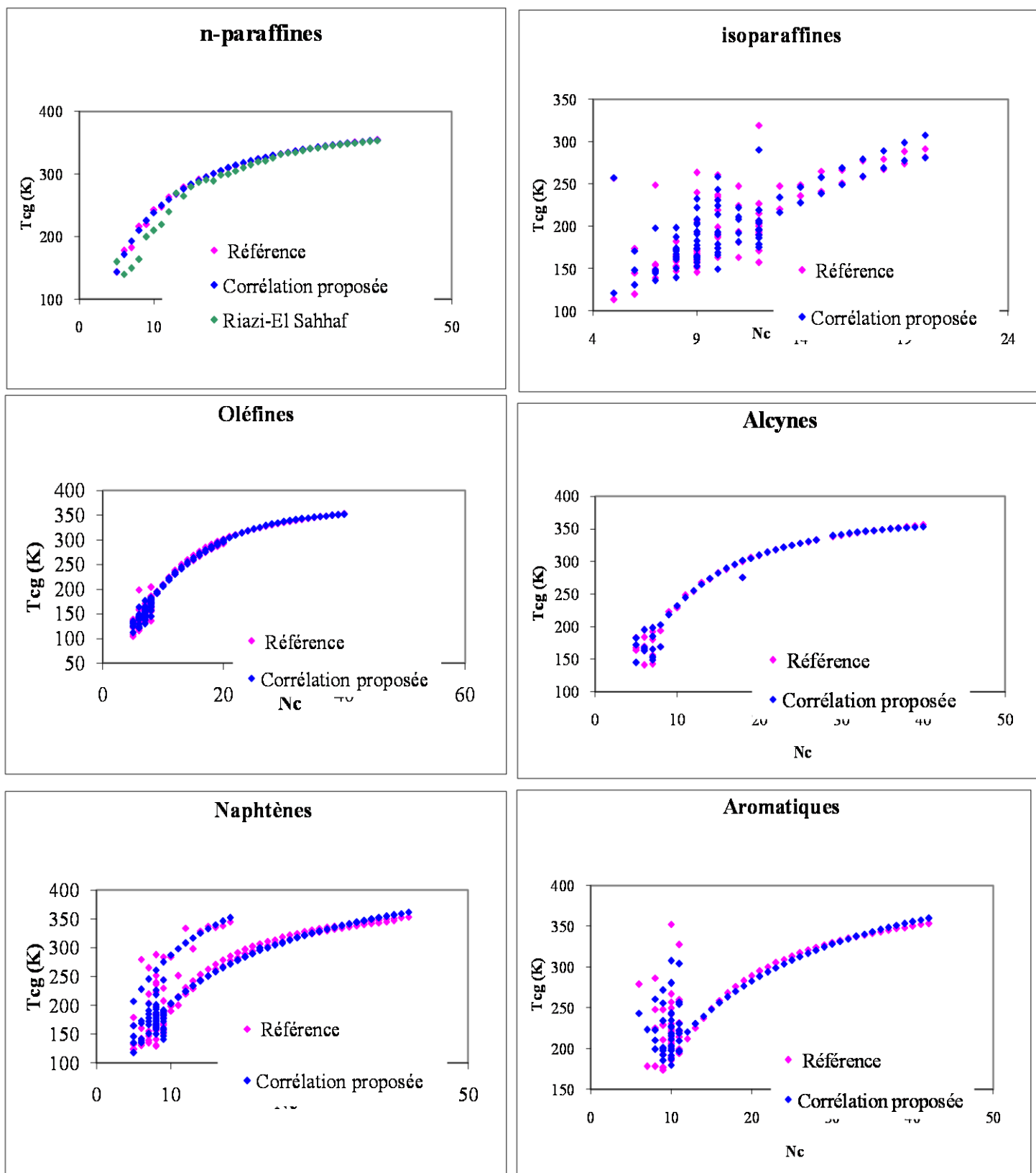


Figure (11): Comparaison entre la méthode établie et les données de tables (référence) des différentes familles chimiques

Les valeurs des contributions ΔT_{cg_i} sont données dans le tableau suivant :

Tableau (5) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour la température de congélation.

L'équation 14 suivante donne un écart moyen de 4,7%:

$$(MM / T_{cg}) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$$

n-paraffines		Isoparaffines	
Equation	Eq 14	Equation	Eq 14
Paramètres		Paramètres	
A	7,513607503852520E-01	a	3,91686554007772E-02
B	2,89443919507118E-02	b	-2,03324698987298E-01
C	-2,83197821279355E-01	c	9,38890470624402E-01
M	1,13632163447163E-01	m	-3,77899599387990E-03
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH ₃	-1,98905391415527E-01	-CH ₃	1,18897352299219E+00
-CH ₂ -	1,10301306282149E+00	-CH ₂ -	-1,01261756918033E-01
		-CH<	-2,10460451339369E+00
		>C<	-4,34741789475525E+00
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,19742301953418E+00	CH ₃ -CH-CH ₂ -	4,01696508050297E-02
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,35355694548637E-01	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-2,49034365960170E-01
-CH ₃ ...-CH ₃	-2,66811778006239E-02	CH ₃ -CH-CH ₃	3,96971182991671E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,23109966362879E-02
		-CH ₂ -CH ₂ -CH-	6,94451026772048E-02
		CH ₃ -C-CH ₃	5,00149328288237E-01
		CH ₃ -C-CH ₂ -	5,68722681870748E-02
		-CH ₂ -CH-CH ₂ -	6,89056410742960E-02
		CH ₃ -CH ₂ -CH-	2,86124452392545E-02
		CH ₃ -CH ₂ -C-	3,33376248882221E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -C-	2,55650305732571E-01
		CH ₃ -CH-CH-	1,48228112855366E-01
		CH ₃ -C-CH-	7,89281933108164E-02
		-CH ₂ -C-CH ₂ -	3,71751100386035E-01
		CH ₃ -CH-C-	3,39016666317147E-01
		-CH-CH ₂ -C-	-3,18419319269141E-02
		-CH-CH-C-	2,33553789669896E-01

	Oléfines
Equation	Eq 14
Paramètres	
a	5,93515939687076E-01
b	4,40288622181895E-01
c	-5,83939092111261E-01
m	8,05590550084531E-01
Groupements structuraux	
-CH ₃	1,07800123988949E+00
-CH ₂ -	7,01559669780459E-01
-CH<	7,89834580995095E-01
>C<	-4,78020288466021E-01
=CH ₂	8,23703528662861E-01
=CH-	7,12805030955579E-01
=C<	-5,50838068122203E-01
Groupements principaux d'interactions	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-4,63466231750199E-01
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,81792218383208E-02
-CH ₂ -CH ₂ -CH=	-1,31812183608163E-01
-CH ₂ -CH=CH ₂	6,61256960289965E-02
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ -	3,87285070653804E-01
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH ₂ -	-2,87681707759432E-01
-CH ₂ -CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =	2,48546512067349E-01
-CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH ₂ -	1,12317718334319E-01
-CH ₂ -CH=CH-	-1,15005031481125E-01
CH ₃ -CH=CH-	-2,87107484785296E-02
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-CH ₃	1,57401410857093E-01
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ =CH-	9,13249176034941E-02
Termes de position	
Cis	-2,90614704617201E-01
Trans	-6,31745929169159E-01

	Alcyne
Equation	Eq 14
Paramètres	
a	3,80883878927912E-01
b	4,68857067354661E-01
c	-4,29381539934032E-01
m	9,00075027159194 ^E -01
Groupements structuraux	
-CH ₃	8,55428462302333E-01
-CH ₂ -	1,83067472255970E-01
-CH<	-4,57594914630114E-01
>C<	-7,58812115578893E-01
≡CH	5,41573249552940E-02
≡C-	-9,07142110113584E-02
Groupements principaux d'interactions	
-CH ₂ -CH ₂ -C≡	1,70981138497307E-01
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,24314445932416E-01
CH≡C-CH ₂ -	7,02606233744867E-02
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	4,47505262628230E-02
-C≡C-CH ₂ -	5,52309226734838E-01
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-CH ₃	-4,40836708318424E-03
CH ₃ -CH ₂ -C≡	-5,63298907607050E-01
-C≡C-CH ₃	-1,02718264462655E+00
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-CH ₂ -	6,68699085349065E-02
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-C≡	-5,33163361619192E-01
-C≡C-CH-	1,94896000090050E+00
CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₃	-2,52937373165803E-01
- $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-CH ₂ -C≡	2,63420721521001E-01
-CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ -CH ₂ -	1,43761279651708E-01
-CH ₂ -CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ H-	1,14031778246231E+00

Suite tableau (5) *

		Naphtés	
Equation		Eq 14	
Paramtres			
a		-4,30101362357149E-01	
b		9,79098135949955E-02	
c		6,27003415482692E-01	
m		3,37067205571276E-02	
Groupements structuraux			
-CH ₃		3,13257272550976E+00	
-CH ₂ -		1,59093232915114E+00	
-CH<		-1,40887335002321E+00	
>C<		-4,33658104802080E+00	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles- Ramifications	-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c	-1,72679666024603E+00	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-6,17206260509363E-02	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,29904622134807E+00	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,31566448952619E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -C-	-7,92418030604526E-01	
	-CH ₂ -C-CH ₂ -	-1,14523186613926E+00	
	-CH ₂ -C-C-	-6,80214731658825E-01	
	-C-C-C-	7,04172686747656E-01	
	-CH ₂ -CH ₂ -C-	-8,76622475131038E-01	
	-CH ₂ -C-CH ₂ -	-1,19180299179985E+00	
	-CH ₂ -C-C-	-1,30863138534178E+00	
	-CH ₂ -C-C-	-1,30863138535167E+00	
	-C-CH ₂ -C-	-1,90391458831532E-01	
	-C-CH ₂ -C-	2,23221715811733E-01	
	-C-CH ₂ -C-	1,31289697943556E-01	
	Termes de position		
Cis		-8,05725397684642E-01	
Trans		-4,28614232017441E-01	

		Aromatiques	
Equation		Eq 14	
Paramtres			
a		-3,79688128270765E-01	
b		7,43145425007928E-01	
c		-6,05984404225805E-01	
m		9,93066684974000E-01	
Groupements structuraux			
-CH ₃		1,16476701280613E+00	
-CH ₂ -		3,46112844329487E-01	
-CH<		-5,67864115186742E-01	
>C<		-1,69318418708690E+00	
=CH-		9,85946376567217E-01	
=C<		1,56550373855186E-01	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -C-CH=	-7,27929930285450E-02	
	-CH _{2r} -C=CH-	-1,75440335140688E-01	
	-C=C=C-	7,29900808842840E-01	
	CH _{3r} -C-CH=	-7,12630951554432E-01	
	CH _{3r} -C-C=	-3,83250665001089E-01	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	4,26805451759063E-01	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,51148450816518E-01	
Cycles	=CH-CH=CH-	-1,73283742554136E-01	
	=CH-CH=C-	3,47782827732818E-01	
	-CH=CH-C=	-4,04988012297734E-01	
	-CH=C-CH=	5,33224414555634E-01	
	-C=CH-C=	-7,03223191228535E-02	
	-C=C-CH=	7,19994844430833E-01	
	=C-C=CH-	-3,56001552097113E-01	
	=C-C=C-	1,18295417482191E-01	

Suite tableau (5) **

c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions:

Les résultats obtenus avec la méthode de contribution de groupes sans tenir compte des interactions moléculaires (CGSI); (méthode utilisée par M^{elle} Skander (docteur en génie chimique)) et celles obtenues par notre méthode (CGAI); (c'est la méthode de contribution de groupes sans tenir compte des termes correctifs) sont regroupés dans le tableau suivant :

Nous donnons dans le tableau (6) les valeurs obtenues en considérant les 20 équations avec et sans interactions.

Tableau (6): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupes sans et avec interactions.

Famille	n-par		i-par		Oléfines		Alcynes		Naphtènes		Aroma		AAD(%)	
Intervalle	C ₅ -C ₄₀		C ₅ -C ₂₀		C ₅ -C ₄₀		C ₅ -C ₄₀		C ₅ -C ₄₂		C ₆ -C ₄₂			
N ^{br} Points	36		87		104		50		129		78		484	
Méthodes	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI
Eq.1	-	6,3	-	7,4	-	8,9	-	5,4	-	9,2	-	6,4	-	7,8
Eq.2	1,3	1,2	10,2	7	9,6	3,9	7,1	2,3	9,4	6,5	8,1	4,4	8,5	4,9
Eq.3	-	1,7	-	6,9	-	4,2	-	2,6	-	7,4	-	4,7	-	5,3
Eq.4	1,7	1,5	9,4	6,5	7,6	4,5	5,9	2	8	7,2	8,4	4,5	7,5	5,1
Eq.5	1,7	1,6	10,6	6,7	8,7	5,3	7,2	2,3	12,7	11,3	8,9	4,9	9,5	6,5
Eq.6	-	6,3	-	7,4	-	9,1	-	5,4	-	8,8	-	6,5	-	7,7
Eq.7	1,3	1,3	9,6	6,9	9,6	3,9	5,8	2,3	9,8	6,7	7,9	4,9	8,4	5,0
Eq.8	-	1,7	-	7,3	-	4,2	-	2,6	-	7,3	-	5,1	-	5,4
Eq.9	1,7	1,5	9,4	6,4	7,6	4,5	5,7	2	8,7	5,9	8,3	4,5	7,7	4,7
Eq.10	1,7	1,6	10,6	6,7	8,7	5,3	5,2	2,3	8,1	6,4	8,6	4,9	8,0	5,2
Eq.11	1,6	0,6	9,6	7,4	10,8	9,8	5,7	2	8,5	5,8	8,3	4,6	8,4	6,0
Eq.12	1,1	0,7	9,4	6,5	7,6	3,8	6,1	1,8	8,6	5,9	7,9	4,6	7,6	4,5
Eq.13	3,7	0,7	9,5	7,4	7,2	4,2	5,3	2	9,9	5,9	8,2	4,7	8,0	4,8
Eq.14	0,7	0,6	9,5	6,8	6,6	3,8	5,4	1,8	8,1	6	7,7	4,9	7,1	4,7
Eq.15	0,9	0,8	10,6	6,4	9,1	4,5	6,1	2,4	10,4	7,7	9,6	5,4	8,9	5,3
Eq.16	0,8	0,7	9,6	7,5	7,1	3,6	5,8	2	8,3	6,4	8,4	5	7,5	4,9
Eq.17	0,8	0,7	11,2	7,4	10,2	3,9	5,3	1,8	10,6	7,8	8,2	4,5	9,0	5,2
Eq.18	0,8	0,7	9,6	7,5	8,9	4,1	6,8	2	11,5	7,4	8,1	5	8,8	5,3
Eq.19	0,7	0,6	9,2	6,5	7,4	3,8	6,7	1,8	8,1	7,1	7,4	5	7,3	4,9
Eq.20	0,9	0,7	10,1	6,6	8,2	4,7	5,1	2,4	10,1	9	9,6	4,1	8,4	5,6
AADmoy(%)*	1,3	1,0	9,9	6,9	8,4	4,6	6,0	2,1	9,4	7,1	8,4	4,7	8,2	5,2

AADmoy(%)* : Déviations absolues moyennes enregistrées par 16 équations pour chaque famille.

Il est à noter que les résultats des équations qui n'ont pas été présentés du fait de la divergence de l'algorithme.

Dans le tableau (6) , nous avons comparé les corrélations de contribution de groupes sans et avec interactions. Les écarts enregistrés par notre méthode sont en général inférieurs à 6 % par rapport aux valeurs de référence, tandis que la méthode de contribution de groupes sans interactions a fourni des écarts qui sont supérieurs à 6 %. La figure (12) montre bien cette différence. Nous remarquons également que pour les normales paraffines, l'amélioration est pratiquement insignifiante surtout à partir de l'équation 14, ce qui signifie que les termes d'interactions entre groupements sont faibles pour cette famille.

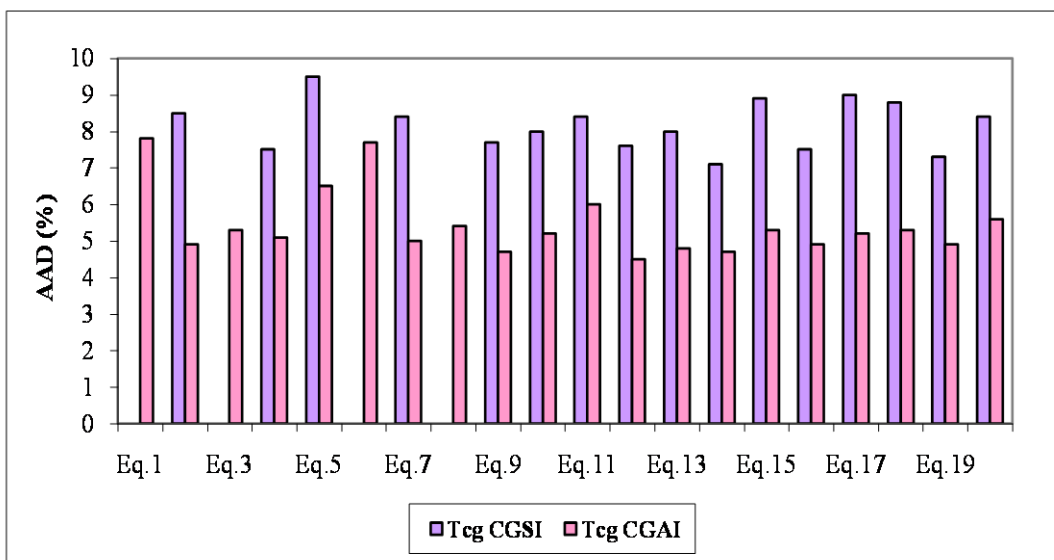


Figure (12): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par 20 équations $F(\theta)$ par la méthode de contribution de groupes sans et avec interactions pour la température de congélation

La comparaison des déviations enregistrées par l'équation établie et celles obtenues par la méthode de contribution de groupes sans interactions des normales paraffines, alcynes et des aromatiques est illustrée graphiquement sur la figure (13).

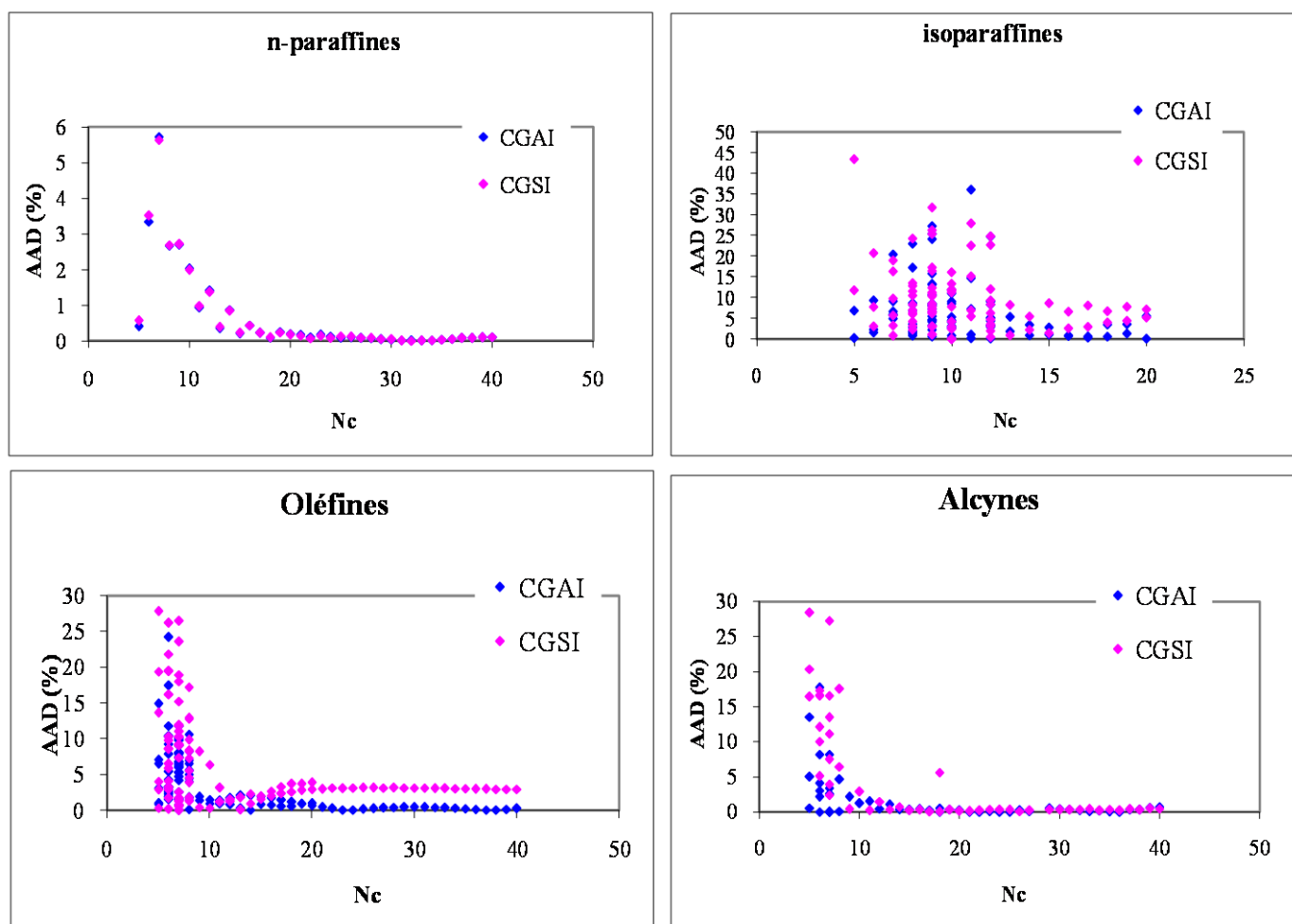
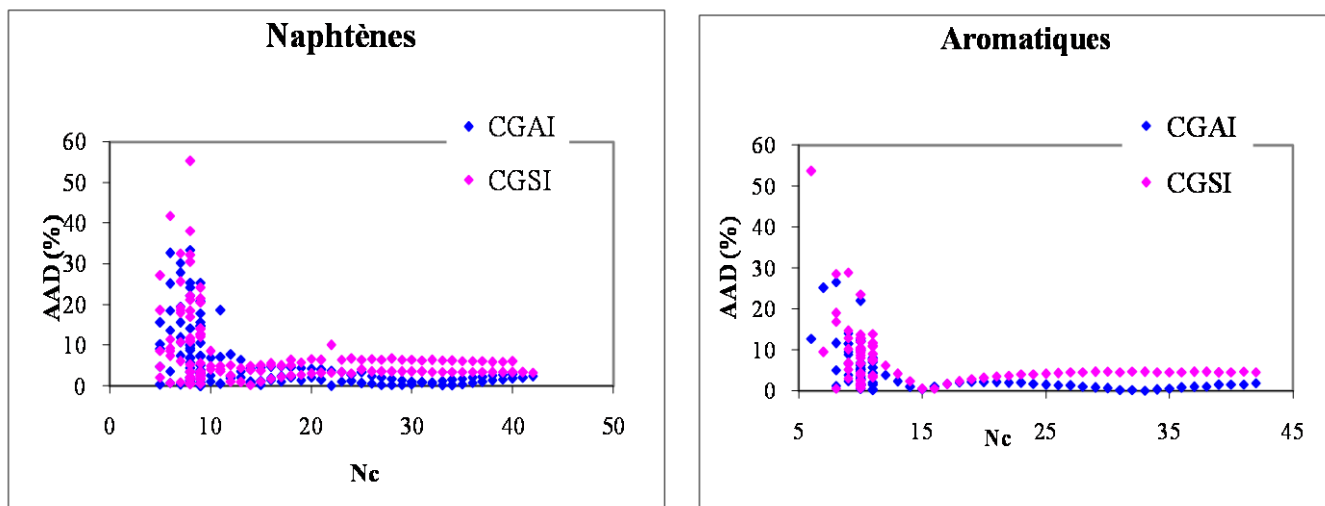


Figure (13): Comparaison entre les corrélations établies par la CGAI et la CGSI de la température de congélation des hydrocarbures purs pour les paraffines, les isoparaffines, les alcènes et les alcynes.



Suite figure (13): Comparaison entre les corrélations établies par la CGAI et la CGSI de la température de congélation des hydrocarbures purs pour les naphtènes et aromatiques.

d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Pour étudier la fiabilité de la corrélation de contribution de groupes avec interactions, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation et ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Le tableau (7) donne les écarts moyens issus de cette comparaison.

Tableau (7): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les corrélations sélectionnées et d'autres méthodes de la littérature.

Familles	n-par	i-par	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aroma	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	-
N ^{br} points	36	87	104	50	129	78	484
Méthode de CGAI	0,6	6,8	3,8	1,8	6	4,9	4,7
Méthode de CGSI	0,7	9,5	6,6	5,4	8,1	7,7	7,1
Joback (1984)	18,2	10,1	11,9	29,1	20,8	20,6	17,6
Constantinou (1994)	7,4	14,5	6,3	13,4	10,7	15,1	11,2
Riazi-El Sahhaf (1995)	2,3	-	-	-	-	-	-

Les écarts enregistrés par la corrélation établie (4,7%), restent les plus faibles comparativement aux autres méthodes de la littérature, qui ont fourni des déviations assez élevées.

Exemple d'application :

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 2,2,4,4 tétraméthylpentane (1) et decylcyclohexane (2) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le tableau (8).

Tableau (8) : Les groupements structuraux et d'interactions des deux hydrocarbures

		(1)	(2)	
Groupements structuraux	-CH ₃	6	1	
	-CH ₂ -	1	14	
	-CH<	0	1	
	>C<	2	0	
Groupements Principaux d'interactions d'isoparaffine	CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH ₃	4	-	
	CH ₃ - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH ₂ -	6	-	
	> $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ <	1	-	
Groupements principaux d'interactions de naphène	Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	3
		-CH ₂ -CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ H-	-	2
		-CH ₂ - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ H-CH ₂ -	-	1
	Ramifications	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	7
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-	1
	Cycles-Ramifications	-CH _{2r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ H _c -CH _{2c} -	-	2
		-CH _{2r} -CH _{2r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ H _c -	-	1

La corrélation établie est sous la forme :

$$(MM / \theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$$

En prenant, à titre d'exemple, la température de congélation du decylcyclohexane :

$$\theta = T_{cg}$$

$$\sum n_i \Delta \theta_i = n_{(-CH_3)} \Delta(-CH_3) + n_{(-CH_2-)} \Delta(-CH_2-) + n_{(-CH<)} \Delta(-CH<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & n_{(-CH_2-CH_2-CH_2-)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) + n_{(-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-)} \Delta(-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-) \\ & + n_{(-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-CH_2-)} \Delta(-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-CH_2-) + n_{(-CH_2-CH_2-CH_2-)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) \\ & + n_{(-CH_2-CH_2-CH_3)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_3) + n_{(-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-CH_{2c}-)} \Delta(-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-CH_{2c}-) \\ & + n_{(-CH_{2r}-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-)} \Delta(-CH_{2r}-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-) \end{aligned}$$

A partir du tableau (8) nous avons :

$$\sum n_i \Delta \theta_i = 1 \Delta(-CH_3) + 14 \Delta(-CH_2-) + 1 \Delta(-CH<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & 3 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) + 2 \Delta(-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-) + 1 \Delta(-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-CH_2-) + 7 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) \\ & + 1 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_3) + 2 \Delta(-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-CH_{2c}-) + 1 \Delta(-CH_{2r}-CH_{2r}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H_c-) \end{aligned}$$

En suite, on remplace les contribution des différents groupements et les paramètres (a, b, c et m) dans la corrélation établie pour les naphènes (voir page 47).

Dans le tableau (9) les résultats obtenus sont comparés aux valeurs des tables ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

Tableau (9): Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures

		(1)	(2)
T_{cg} (K)	Table (DIPPR,1995)	206,64	271,424
	Méthode proposée	202,09	258,60
	Déviati on absolue (%)	2,2	4,7
	Joback (1984)	172,96	217,682
	Déviati on absolue (%)	16,3	19,8
	Constantinou (1994)	189,90	245,37
	Déviati on absolue (%)	8,1	9,6

e- Sélection d'une corrélation pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes :

En général, on assimile la fraction pétrolière à un mélange de trois pseudocomposants de types normales paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes de la même masse molaire que la fraction. Pour cette raison, nous limiterons notre étude aux n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes. Les résultats de la régression sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau (10): Déviati ons absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équati ons F (θ) dans le cas de la température de congélation des trois familles

Famille	n-paraffines	n-alkylcyclohexanes	n-alkylbenzènes	AAD (%)
Intervalle	C₅-C₄₀	C₆-C₄₂	C₆-C₄₂	
N^{DR} Points	36	37	37	110
Eq.1	6,3	4,7	5,2	5,4
Eq.2	1,2	0,7	1,2	1,0
Eq.3	1,7	1,0	1,6	1,4
Eq.4	1,5	1,7	1,8	1,7
Eq.5	1,6	2,1	2,5	2,1
Eq.6	6,3	4,6	5,2	5,4
Eq.7	1,3	0,6	1,2	1,0
Eq.8	1,7	1,0	1,6	1,4
Eq.9	1,5	1,6	1,8	1,6
Eq.10	1,6	1,7	2,5	1,9
Eq.11	0,6	0,2	0,4	0,4
Eq.12	0,7	0,1	0,5	0,4
Eq.13	0,7	1,2	0,4	0,8
Eq.14	0,6	0,8	0,7	0,7
Eq.15	0,8	1,7	2,5	1,7
Eq.16	0,7	0,1	0,4	0,4
Eq.17	0,7	0,1	0,5	0,4
Eq.18	0,7	0,1	0,4	0,4
Eq.19	0,6	0,8	1,1	0,8
Eq.20	0,7	1,7	2,5	1,6
Max	6,3	4,7	5,2	5,4
Min	0,6	0,1	0,4	0,4
AADmoy(%)	1,0	1,3	1,7	1,5

On procède de la même manière que précédemment; on sélectionne l'équation 11 comme étant la corrélation la plus adaptée (meilleure équilibre entre les trois erreurs pour les trois familles) pour l'estimation de la température de congélation pour les trois familles chimiques [normales

paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes]. Les déviations enregistrées par l'équation établie et celles données par les tables sont illustrées graphiquement sur la figure (14). Les valeurs des contributions ΔT_{cg} sont données dans le tableau (11).

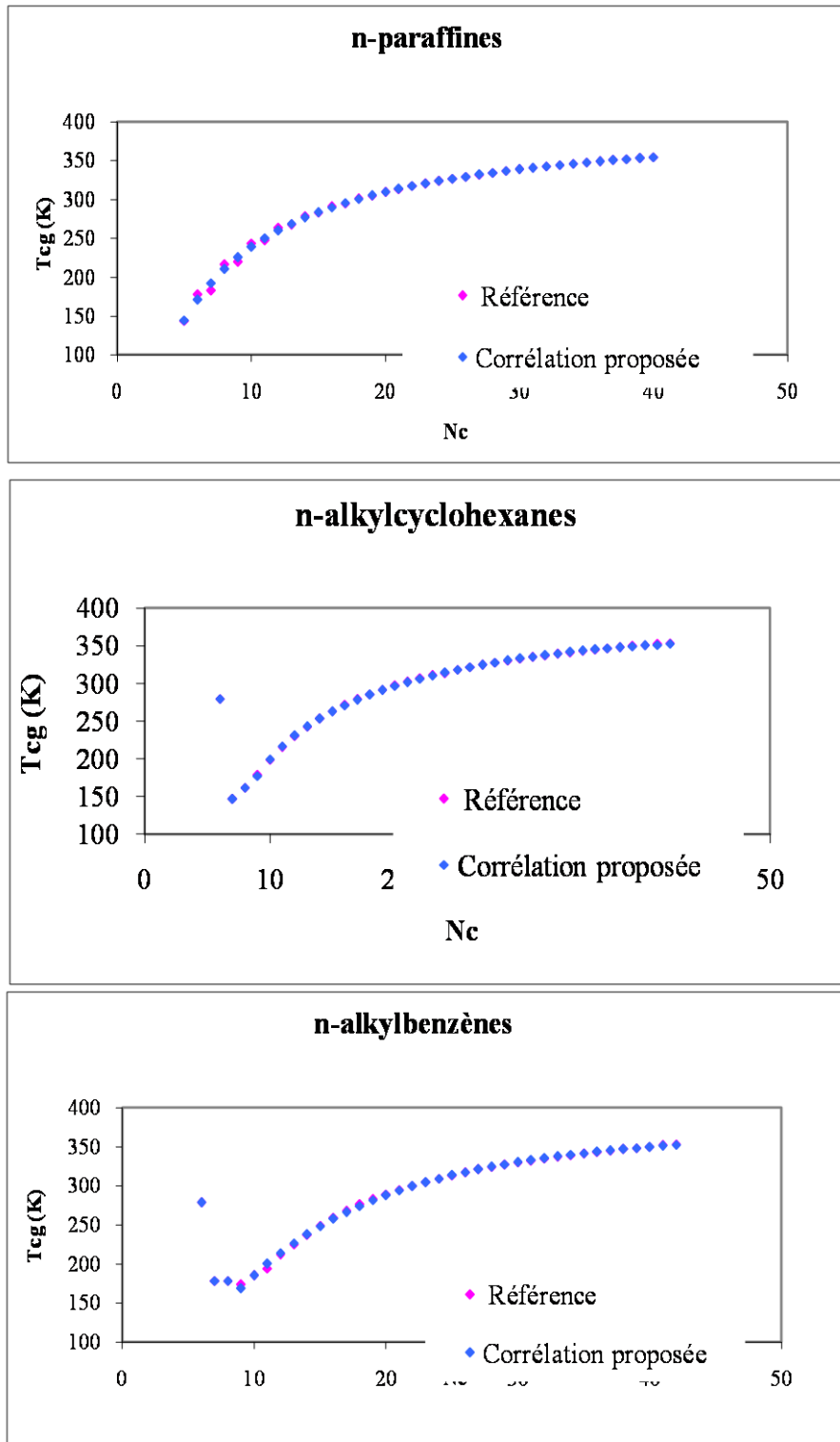


Figure (14): Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des trois familles chimiques

Tableau (11) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour la température de congélation des normales paraffines, des n-alkylcyclohexanes et des n-alkylbenzènes.

L'équation 11 suivante donne un écart moyen de 0,4%:

$$Tcg = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$$

Normales-paraffines	
Equation	Eq 11
Paramètres	
a	4,23404039579403E+02
b	-2,04507197332596E-01
c	-1,53122902388309E+03
m	-9,29119883653075E-01
Groupements structuraux	
-CH ₃	8,91437945673809E-01
-CH ₂ -	9,68998514120257E-01
Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	8,91437945674856E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-2,52539014380638E-01
-CH ₃ ...-CH ₃	6,54492144269954E-02

		n-alkylcyclohexanes				n-alkylbenzènes	
Equation		Eq 11		Equation		Eq 11	
		Paramètres				Paramètres	
a		-2,19824041359816E+01		a		2,58319425111327E+02	
b		-3,43422900965973E-03		b		8,90551445522216E+01	
c		1,64531326105083E+01		c		-3,44294683847140E+02	
m		3,24767776269393E-01		m		-2,31672552003782E+01	
		Groupements structuraux				Groupements structuraux	
-CH ₃		-6,78209748449225E+02		-CH ₃		9,44321572675684E-01	
-CH ₂ -		3,34998564532381E+02		-CH ₂ -		3,23109777970929E-03	
-CH<		-6,78209748282033E+02		=CH-		4,71545964966913E-02	
				=C<		-5,57507624027896E-02	
		Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions	
Cycles- Ramifications	-CH _{2r} -C _c -CH _{2c} -	-2,75455462382315E+02		Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -C _c -CH=	-6,60889297177746E-02	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -C _c -	-6,22144143651054E+02			-CH _{2r} -C _c =CH-	-6,60889297177355E-02	
	CH _{3r} -C _c -CH _{2c} -	-1,08346626147535E+03			CH _{3r} -C _c -CH=	-1,59633138699727E-01	
	CH _{3r} -CH _{2r} -C _c -	-7,42155843517717E+02			CH _{3r} -CH _{2r} -C _c =	-1,90315472500048E-01	
					CH _{3r} -C _c =CH-	-1,59633138699727E-01	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-6,22144142904814E+02		Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-9,79562510331851E-02	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	7,35872127793701E+02			-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	9,40846562449772E-04	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -C _c -	1,53786483673888E+03		Cycles	=CH-CH=CH-	1,30865370679187E-01	
	-CH ₂ -CH ₂ -C _c -	-3,38568863248407E+02			=CH-CH=C _c -	-5,57507624028733E-02	
	-CH ₂ -C _c -CH ₂ -	-6,78209748277797E+02			-CH=CH-C _c =	-5,57507624029219E-02	
				-CH=C _c -CH=	-5,57507624029092E-02		

Suite tableau (11) *

V-2-2- Tension superficielle à 20 °C :

a- Evaluation de la tension superficielle en fonction du nombre d'atomes de carbone : (à partir des banques de données)

La tension superficielle des hydrocarbures purs croît avec le nombre d'atomes de carbone, la représentation des tensions superficielles des familles homologues d'hydrocarbures en fonction des nombres de carbone montre que les aromatiques possèdent les tensions les plus élevées et les normales paraffines les plus basses. (Voir figure (15))

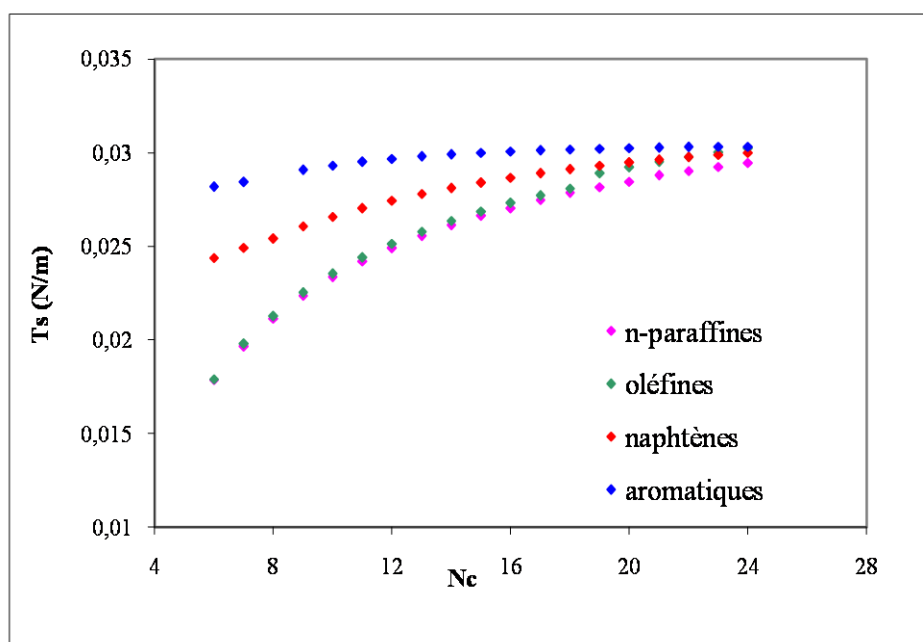


Figure (15) : Tensions superficielles à 20°C des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone

b- Sélection de la meilleure corrélation :

Les données relatives aux tensions superficielles des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir de la banque du DIPPR. L'analyse de ces données a permis de dresser le tableau (12) suivant dans lequel nous avons les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes équations de contribution de groupes avec interactions.

Tableau (12): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) dans le cas de la tension superficielle en utilisant les différentes méthodes.

Familles	n-par	i-par		Oléfines		Naphtènes	Aroma	AAD (%)	
Intervalle	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉		C ₅ -C ₂₀		C ₅ -C ₁₆	C ₇ -C ₂₄		
N ^{br} Points	18	36		34		20	38	146	
Méthodes	-	MAC	MSC	MAC	MSC	-	-	MAC	MSC
Eq.1	4,5	0,7	0,7	2,6	3,3	5,1	0,7	2,2	2,4
Eq.2	0,7	0,6	0,2	1,5	1,3	1,5	0,7	1,0	0,8
Eq.3	0,9	0,6	0,2	3	1,5	1,5	0,7	1,3	0,9
Eq.4	1,3	0,6	0,4	0,9	1,5	2,7	0,8	1,1	1,2
Eq.5	1,1	0,6	0,5	1	1,5	5,4	1,1	1,5	1,6
Eq.6	4,5	0,8	0,6	3,3	3,3	1,5	0,7	1,9	1,9
Eq.7	0,7	0,6	0,4	1,5	1,3	1,6	0,7	1,0	0,9
Eq.8	2,1	0,7	0,4	2,8	2,7	1,5	0,7	1,5	1,4
Eq.9	1,3	0,6	0,4	1,4	1,4	1,5	8,0	2,9	2,9
Eq.10	1,1	0,6	0,5	1,4	1,5	1,7	1,1	1,1	1,1
Eq.11	0,2	0,7	0,6	3,7	1,4	1,5	0,8	1,5	0,9
Eq.12	0,2	0,7	0,6	1,5	1,4	1,5	0,8	1,0	0,9
Eq.13	0,1	0,7	0,6	1,8	1,5	1,5	0,8	1,0	0,9
Eq.14	0,3	0,6	0,7	1,7	0,9	1,6	0,8	1,0	0,8
Eq.15	0,7	0,7	0,5	2,2	1,5	1,7	1,0	1,3	1,1
Eq.16	0,1	0,7	0,6	1,8	1,6	1,5	0,8	1,0	0,9
Eq.17	0,1	1,0	0,6	1,5	1,4	1,5	1,0	1,1	1,0
Eq.18	0,2	1,0	0,7	1,5	1,6	1,5	1,0	1,1	1,0
Eq.19	0,2	0,7	0,7	1,7	1,3	1,6	0,9	1,0	1,0
Eq.20	0,2	0,6	0,6	1,9	1,6	1,7	1,0	1,1	1,0
Max	4,5	1,0	0,7	3,7	3,3	5,4	1,1	2,9	2,9
Min	0,1	0,6	0,2	0,9	0,9	1,5	0,7	1,0	0,8
AADmoy(%)	0,6	1,2	0,7	0,5	2,0	1,9	2,2	1,3	1,2

Les résultats du tableau (12) montrent qu'en général les déviations enregistrées par les différentes équations et méthodes sont satisfaisantes. Nous avons sélectionné l'équation qui fournit relativement le plus faible écart. En prenant comme référence l'équation de Riazi et El Sahhaf (1995) pour la prédiction de la tension superficielle des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées, nous avons pu sélectionner l'équation **14** comme étant la corrélation la plus appropriée pour estimer les tensions superficielles des hydrocarbures purs. Les graphiques de la figure (16) représentent la comparaison entre la méthode établie et les données de tables des différentes familles chimiques.

Les valeurs des contributions ΔT s sont données dans le tableau (13).

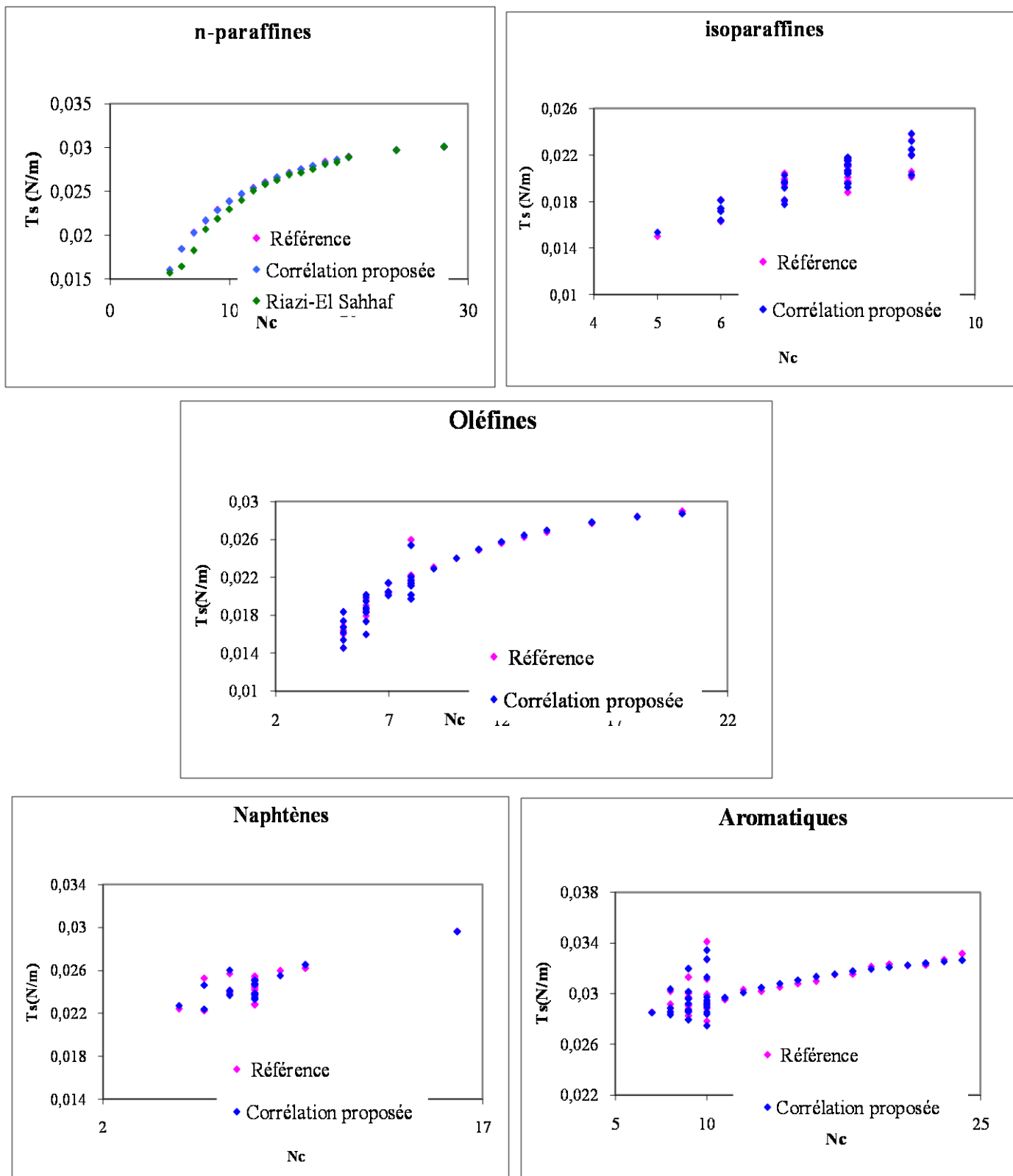


Figure (16): Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des différentes familles chimiques

Tableau (13) : Paramètres des corrélations de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour la tension superficielle.

L'équation 14 suivante donne un écart moyen de 0,8%:

$$(MM/T_S) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$$

n-paraffines		Isoparaffines	
Equation	Eq 14	Equation	Eq 14
Paramètres		Paramètres	
a	4,46271654158382E+03	a	1,89357866161264E+03
b	-1,50952695940321E+00	b	5,59272076810331E+01
c	9,77351809694008E+00	c	-4,93714438664723E+00
m	1,14093746211953E+00	m	1,29374817092945E+00
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH ₃	-6,90136708353404E+00	-CH ₃	1,57858497750058E+01
-CH ₂ -	7,97101659603261E+00	-CH ₂ -	1,04692388885764E+01
		-CH<	-4,19478334347368E+00
		>C<	-2,53106886971957E+01
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-7,90064912773478E+00	CH ₃ - ¹ CH-CH ₂ -	3,25134703417178E+00
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	9,53699642097589E+00	CH ₃ - ¹ CH-CH ₃	1,03774325014382E+01
-CH ₃ ...-CH ₃	-3,84558001270939E+00	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,69922185119668E+00
		-CH ₂ -CH ₂ - ¹ CH-	-2,12306359063952E-01
		CH ₃ - ¹ C-CH ₃	6,91699027210728E+00
		CH ₃ -CH ₂ - ¹ CH-	2,17343992412180E+00
		CH ₃ - ¹ C-CH ₂ -	4,75008172217684E+00
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-7,12669430194716E-01
		-CH ₂ - ¹ CH-CH ₂ -	-2,62988163279883E-01
		CH ₃ -CH ₂ - ¹ C-	6,79079745472930E+00
		CH ₃ - ¹ CH- ¹ CH-	1,18535714830160E+00
		-CH ₂ -CH ₂ - ¹ C-	3,05497467868866E+00
		CH ₃ - ¹ C- ¹ CH-	6,68479259856178E+00
		CH ₃ - ¹ CH- ¹ C-	-7,60078863597902E+00
		-CH ₂ - ¹ C-CH ₂ -	-6,45162117135788E+00
		-CH ₂ - ¹ CH- ¹ CH-	1,56046192668655E-01
		- ¹ CH-CH ₂ - ¹ CH-	3,13333226200791E+00

Oléfines	
Equation	Eq 14
Paramètres	
a	3,82091665786192E+03
b	1,47959664713214E+02
c	2,04876150982786E+01
m	1,60605918848300E+00
Groupements structuraux	
-CH ₃	7,83466943100408E-02
-CH ₂ -	1,81746364985882E+00
-CH<	1,58920706650366E+00
>C<	7,74594555845476E+00
=CH ₂	2,09933556957493E+00
=CH-	-1,04991558586228E+00
=C<	-5,01340843620327E+00
Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,14743770715209E+00
-CH ₂ -CH ₂ -CH=	6,43695512187450E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-5,80027817037285E-01
-CH ₂ -CH=CH ₂	-3,79616880565876E+00
-CH ₂ -CH=CH-	-1,10488054443404E+00
CH ₃ -CH=CH-	9,54581654708901E-01
-CH ₂ -C(=CH ₂)	-2,59970918353918E+00
CH ₃ -CH-CH ₃	2,14835851684828E+00
CH ₃ -CH ₂ -CH=	2,10512624615374E+00
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -	5,84519027895771E+00
CH ₃ -C(=CH ₂)-	4,02988046441385E+00
CH ₃ -CH ₂ -C(=)	3,30446089055229E+00
Termes de position	
Cis	-6,44075812568101E-01
Trans	2,67571769064612E-01

Suite tableau (13) *

		Naphtènes	
Equation		Eq 14	
Paramètres			
a		1,95537029773840E+03	
b		2,78679706366803E+01	
c		7,13173981343454E+01	
m		1,47345730191358E+00	
Groupements structuraux			
-CH ₃		1,41528597989728E+00	
-CH ₂ -		1,08566317941756E+00	
-CH<		4,19525571045852E-01	
>C<		6,14670547431284E-01	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles - Ramifications	CH _{3r} -C _c -CH _{2c} -	3,00385590491536E-01	
	-CH _{2r} -C _c -CH _{2c} -	1,30430896329630E-01	
	CH _{3r} -C _c -C _c -	3,50606655549307E-01	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -C _c -	2,55195874452387E-01	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -C _c -	2,73389109447043E-01	
	CH _{3r} -C _c -CH _{2c} -	1,53667637576074E-01	
	Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2,55195874778110E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-1,58168902541868E-01	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	8,76078547584533E-02	
	-CH ₂ -CH ₂ -C _c -	3,44544837884626E-01	
	-CH ₂ -C _c -CH ₂ -	5,21308655738564E-01	
	-CH ₂ -C _c -C _c -	3,50606655527565E-01	
	-CH ₂ -CH ₂ -C _c -	3,07335274194470E-01	
	-CH ₂ -C _c -CH ₂ -	6,14670547431296E-01	
	-C _c -CH ₂ -C _c -	5,25025971654225E-01	
Termes de position			
Cis		-5,46871842474113E-01	
Trans		-3,22560309070893E-01	

		Aromatiques	
Equation		Eq 14	
Paramètres			
a		2,44115903316210E+03	
b		2,74783705725930E+02	
c		4,16300401857045E-01	
m		1,92899502394129E+00	
Groupements structuraux			
-CH ₃		1,08014307506435E+00	
-CH ₂ -		1,44021468236472E+00	
-CH<		3,08652473094564E+00	
=CH-		5,37964738846111E-02	
=C<		9,92931908396812 ^E -01	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -C _c -CH=	-8,84629617640088E-01	
	-CH _{2r} -C _c =CH-	1,51738421083148 ^E +00	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -C=	1,03707033660646 ^E +01	
	CH _{3r} -C _c =CH-	2,05852176123033 ^E +01	
	CH _{3r} -C _c -CH=	-6,71210961901799E+00	
	CH _{3r} -C _c -C _r -	-9,21110423500705E-01	
	Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	3,53142852370133 ^E -02
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-1,54167135254220E+00	
Cycles	=CH-CH=CH-	1,97404325992979 ^E -01	
	=CH-CH=C _c -	-4,02394775367421E-01	
	-CH=CH-C _c =	1,16880701134614 ^E -01	
	-CH=C _c -CH=	-1,01948757508415E-01	
	-C _c =CH-C _c =	-7,04775955698474E-01	
	-C _c =C _c -CH=	2,04183230374559 ^E -02	
	=C _c -C _c =CH-	-1,11640428791132E+00	
=C _c -C _c -C _c -	-8,05997346001649E-01		

Suite tableau (13) **

c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions:

De même nous avons comparé les résultats obtenus par notre méthode et ceux calculés par la méthode de contribution de groupes sans interactions. Les déviations enregistrées par les deux méthodes sont données dans le tableau suivant :

Tableau (14): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupe sans et avec interactions.

Familles	n-par		i-par		Oléfines		Naphtènes		Aroma		AAD (%)	
Intervalle	C ₅ -C ₂₈		C ₅ -C ₉		C ₅ -C ₂₀		C ₅ -C ₁₆		C ₇ -C ₂₄			
N ^{br} Points	18		36		34		20		38		146	
Méthodes	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI
Eq.1	5,6	4,5	3,1	0,7	8,4	3,3	4,4	5,1	6,2	0,7	5,6	2,2
Eq.2	-	0,7	-	0,2	-	1,3	-	1,5	-	0,7	-	1,0
Eq.3	7,0	0,9	3,9	0,2	22,7	1,5	6,3	1,5	9,9	0,7	10,1	1,3
Eq.4	1,4	1,3	1,6	0,4	3,2	1,5	4,3	2,7	4,1	0,8	3,0	1,1
Eq.5	1,2	1,1	1,4	0,5	3,6	1,5	4,4	5,4	5,1	1,1	3,3	1,5
Eq.6	5,6	4,5	3,1	0,6	8,1	3,3	4,4	1,5	6,2	0,7	5,6	1,9
Eq.7	0,8	0,7	1,8	0,4	3,0	1,3	2,7	1,6	2,2	0,7	2,2	1,0
Eq.8	-	2,1	-	0,4	-	2,7	-	1,5	-	0,7	-	1,5
Eq.9	1,4	1,3	1,6	0,4	3,4	1,4	4,3	1,5	4,1	8,0	3,0	2,9
Eq.10	1,2	1,1	1,4	0,5	3,6	1,5	4,4	1,7	5,1	1,1	3,3	1,1
Eq.11	0,2	0,2	1,5	0,6	8,3	1,4	2,3	1,5	3,9	0,8	3,7	1,5
Eq.12	-	0,2	-	0,6	-	1,4	-	1,5	-	0,8	-	1,0
Eq.13	-	0,1	-	0,6	-	1,5	-	1,5	-	0,8	-	1,0
Eq.14	0,6	0,3	1,4	0,7	2,5	0,9	5,1	1,6	4,4	0,8	2,8	1,0
Eq.15	1,0	0,7	1,4	0,5	3,7	1,5	14,6	1,7	12,3	1,0	6,5	1,3
Eq.16	0,0	0,3	1,5	0,6	2,8	1,6	4,4	1,5	4,3	0,8	2,7	1,0
Eq.17	0,9	0,1	1,8	0,6	14,5	1,4	41,2	1,5	2,1	1,0	10,1	1,1
Eq.18	-	0,1	-	0,7	-	1,6	-	1,5	-	1,0	-	1,1
Eq.19	-	0,2	-	0,7	-	1,3	-	1,6	-	0,9	-	1,0
Eq.20	0,9	0,2	2,0	0,6	4,1	1,6	12,9	1,7	19,8	1,0	8,4	1,1
AADmoy(%)**	2,0	1,2	2,0	0,5	6,6	1,7	8,3	2,2	6,4	1,4	5,0	1,3

AADmoy (%)** : Déviations absolues moyennes enregistrées par 14 équations pour chaque famille .

Dans le tableau (14) nous avons comparé les corrélations de contribution de groupes avec et sans interactions. Les déviations absolues moyennes (AAD%) enregistrées par notre méthode pour les 20 équations sont entre 0,8 % et 2 %, par contre la méthode sans interactions les écarts, varient entre 2,2 % et 10,1 %. On remarque, pour la méthode de CGAI l'écart moyen maximum est de 2 % et l'écart moyen minimum de la méthode de CGSI est de l'ordre 2,2 % (voir figure (17)), cela permet de constater que la méthode de contribution de groupes avec interactions donne de meilleurs résultats.

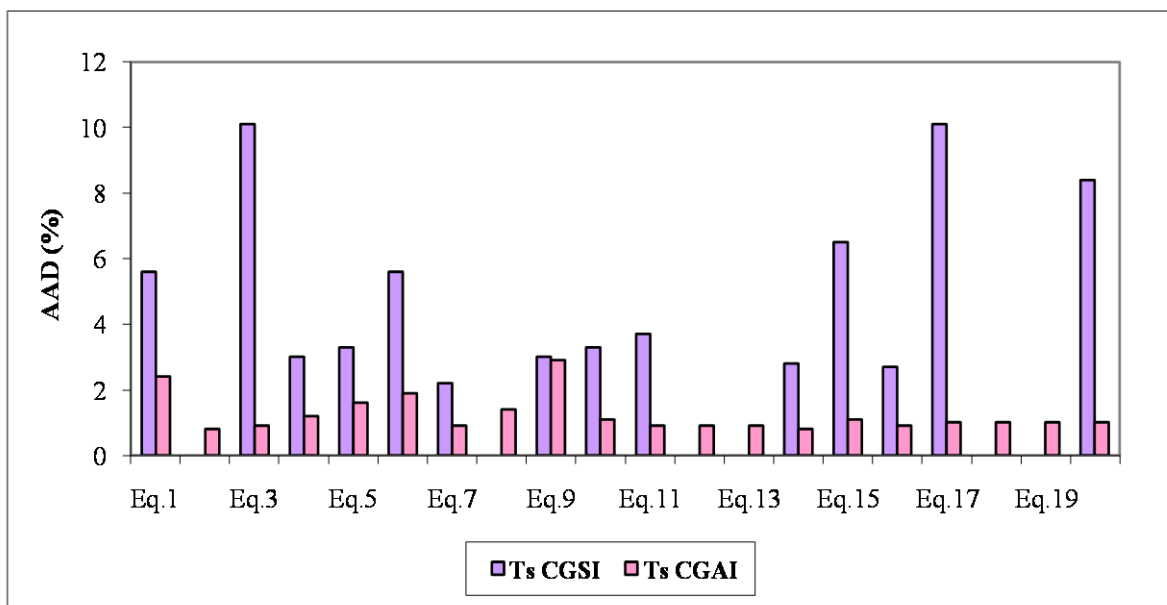
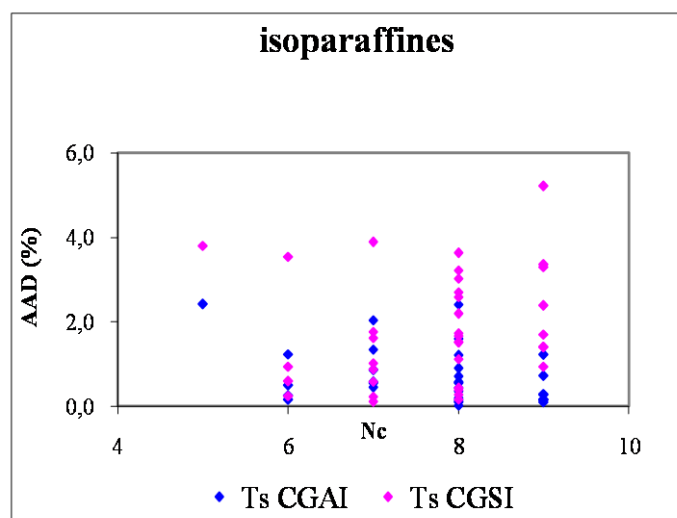
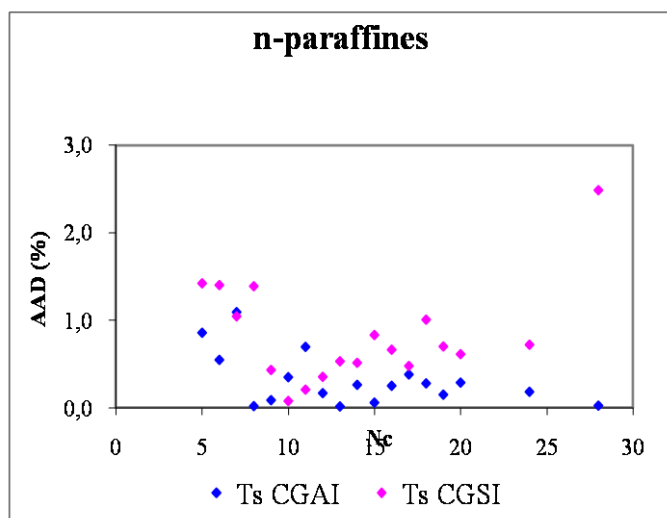


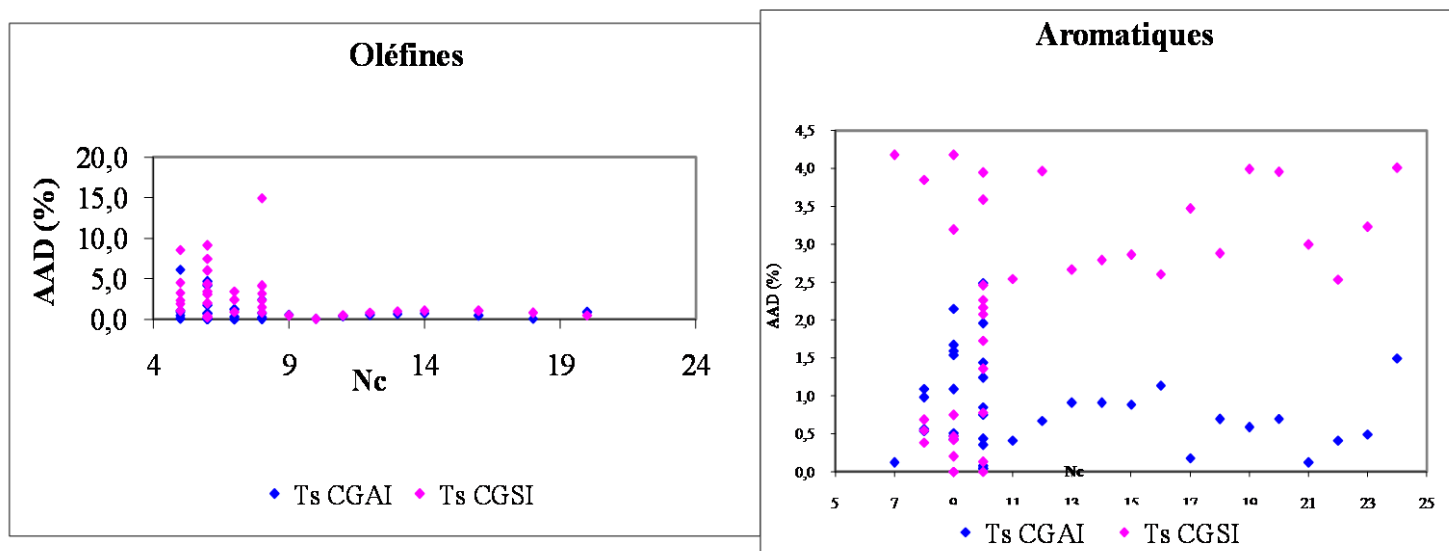
Figure (17): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupes sans et avec interactions pour la tension superficielle

Nous avons présenté ci-après les déviations enregistrées par les équations établies pour chaque méthode sur les graphiques de la figure (18) pour les normales paraffines, isoparaffines, oléfines, naphènes et aromatiques.

Figure (18): Comparaison entre les corrélations établies par la CGAI et la CGSI de la tension superficielle des hydrocarbures purs pour les n-paraffines et les isoparaffines.



Suite figure (18): Comparaison entre les corrélations établies par la CGAI et la CGSI de la tension superficielle des hydrocarbures purs pour les deux familles



d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature :

La comparaison des résultats obtenus par l'application de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions, avec ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature (tableau (15)), nous a amené à confirmer que la méthode proposée est la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle des hydrocarbures.

Tableau (15): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les corrélations sélectionnées et d'autres méthodes de la littérature.

Famille	n-par	i-par	Oléfines	Naphtènes	Aroma	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₆	C ₇ -C ₂₄	-
N ^{br} points	18	36	34	20	38	146
Méthode de CGAI	0,3	0,7	0,9	1,6	0,8	0,8
Méthode de CGSI	0,8	1,8	3,0	2,7	2,2	2,2
Boundi	4,08	2,4	3,2	2,9	2,4	2,9
Brock et Bird (1955)	6,05	2,1	5,6	5,7	6,4	5,0
Riazi-El Sahhaf (1995)	1,8	-	-	-	-	-

Exemple d'application :

En adaptant la même démarche que pour la température de congélation, pour le calcul de la tension superficielle des deux hydrocarbures, 2,2,4,4 tétraméthylpentane (1) et decylcyclohexane (2), nous avons obtenu les résultats du tableau (16) suivant :

Tableau (16): Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures

		(1)	(2)
Ts (N/m)	Table (DIPPR,1995)	0,019859	0,02863
	Méthode de CGAI	0,020536	0,02962
	Déviations absolues (%)	1,2	0,2
	Méthode de CGSI	0,020536	0,02967
	Déviations absolues (%)	3,4	3,6
	Brock et Bird (1955)	0,02080	0,02627
	Déviations absolues (%)	4,7	8,2

e- Sélection d'une corrélation pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes :

Dans le tableau (17), nous avons présenté les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations par la régression multilinéaire, en utilisant la méthode de contribution de groupes avec interactions pour les normales paraffines, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes.

Tableau (17): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) dans le cas de la tension superficielle des trois familles .

Familles	n-paraffines	n-alkylcyclohexanes	n-alkylbenzènes	AAD (%)
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₆ C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	
N ^{br} Points	18	6	18	42
Eq.1	4,5	0,2	0,4	2,1
Eq.2	0,7	0,3	0,4	0,5
Eq.3	0,9	0,2	0,4	0,6
Eq.4	1,3	0,4	0,6	0,9
Eq.5	1,1	0,4	1,2	1,0
Eq.6	4,5	0,2	0,4	2,1
Eq.7	0,7	0,3	0,5	0,6
Eq.8	2,1	0,2	0,4	1,1
Eq.9	1,3	0,4	0,6	0,9
Eq.10	1,1	0,4	1,2	1,0
Eq.11	0,2	0,2	0,4	0,3
Eq.12	0,2	0,0	0,4	0,3
Eq.13	0,1	0,2	0,4	0,2
Eq.14	0,3	0,0	0,4	0,3
Eq.15	0,7	0,0	1,2	0,8
Eq.16	0,3	0,2	0,4	0,3
Eq.17	0,1	0,0	0,6	0,3
Eq.18	0,1	0,3	0,4	0,3
Eq.19	0,2	0,0	0,4	0,3
Eq.20	0,2	0,0	1,1	0,6
Max	4,5	0,4	1,2	2,1
Min	0,1	0,0	0,4	0,2
AADmoy(%)	1,0	0,2	0,6	0,7

On procède de la même manière que précédemment; on sélectionne l'équation 13 comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle pour les trois familles chimiques [normales paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes]. Les déviations enregistrées par l'équation établie et celles données par les tables sont illustrées graphiquement sur la figure (19). Les valeurs des contributions ΔT_{Si} sont données dans le tableau (18).

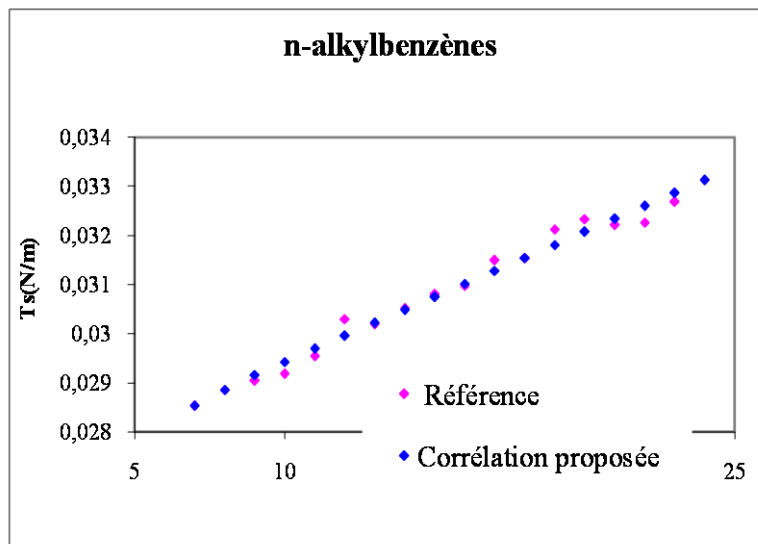
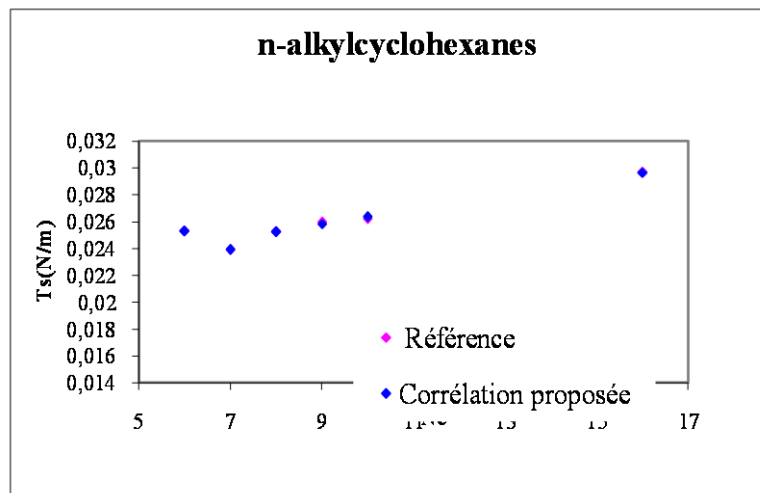
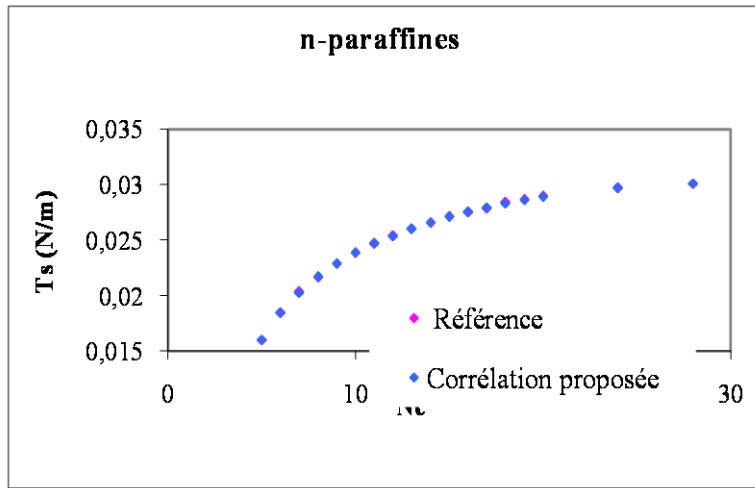


Figure (19): Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des trois familles chimiques

Tableau (18) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour la tension superficielle des normales paraffines, des n-alkylcyclohexanes et des n-alkylbenzènes.

L'équation 13 suivante donne un écart moyen de 0,2%:

$$\left(1/T_S\right)^P = a + b \times \left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j\right) + c \times \left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j\right)^m$$

Normales-paraffines	
Equation	Eq 13
Paramètres	
P	-9,36497593647858E-01
a	3,51451635982145E-03
b	-2,23332226644047E-04
c	9,61115272835772E-03
m	3,84971193035728E-01
Groupements structuraux	
-CH ₃	1,76608690604636E-01
-CH ₂ -	1,51694041918056E+00
Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-8,19191235545056E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,82199960965746E+00
-CH ₃ ...-CH ₃	4,44223483971780E-01

		n-alkylcyclohexanes				n-alkylbenzènes	
Equation		Eq 13		Equation		Eq 13	
Paramètres		Paramètres		Paramètres		Paramètres	
P		-1,02428783230987E+00		p		-1,00089891099305E+00	
A		3,32747943483499E-03		a		1,54407638710725E-03	
B		1,08662086014101E-03		b		9,61775739722288E-04	
C		3,69239935108576E-03		c		1,55048747245171E-03	
M		-1,44214677195665E-01		m		3,09979272955467E-02	
Groupements structuraux		Groupements structuraux		Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH ₃		1,01510626140783E+00		-CH ₃		2,54464982304376E+00	
-CH ₂ -		1,20012897179162E+00		-CH ₂ -		7,17608372651479E-01	
-CH<		1,01510626138538E+00		=CH-		1,30892996782313E+00	
				=C<		1,54464981997937E+00	
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
Cycles- Ramifications	-CH _{2r} -C _h -CH _{2c} -	-2,71874493477713E-02		Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -C _h -CH=	1,44805915218472E+00	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -C _h -	-1,82376594640008E-01			-CH _{2r} -C _h =CH-	1,44805915218472E+00	
	CH _{3r} -C _h -CH _{2c}	1,46566774978530E-01			CH _{3r} -C _h -CH=	3,18669550402166E+00	
	CH _{3r} -CH _{2r} -C _h -	3,29797567273995E-01			CH _{3r} -CH _{2r} -C _h =	3,09151647311307E+00	
					CH _{3r} -C _h =CH-	3,18669550402165E+00	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,82376595039697E-01		Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,34534324696947E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-7,18879597372198E-01			-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-4,43718922377085E-01	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -C _h -	1,45496002077631E+00		Cycles	=CH-CH=CH-	1,51488327702656E+00	
	-CH ₂ -C _h -CH-	1,00755339024329E+00			=CH-CH=C-	1,54464981997677E+00	
	-CH ₂ -C _h -CH ₂ -	1,51057663344624E-02			-CH=CH-C-	1,54464981997042E+00	
				-CH=C-CH=	1,54464981997678E+00		

Suite tableau (18) *

V-2-3- Viscosité dynamique à 210 °F :

a- Evaluation de la viscosité dynamique à 210°F en fonction du nombre d'atomes de carbone : (à partir des banques de données)

Les courbes de la figure (20) montrent, qu'à nombre d'atomes de carbone constant, les viscosités des hydrocarbures liquides augmentent des oléfines aux naphènes. De plus, l'écart entre les différentes familles s'accroît au fur et à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

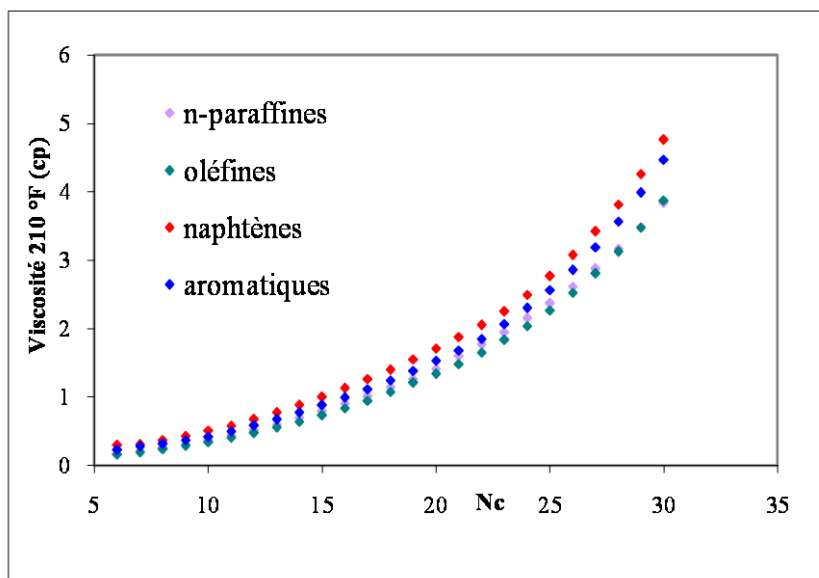


Figure (20) : Viscosité dynamique à 210°F des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbones

b- Sélection de la meilleure corrélation :

Les données relatives aux viscosités dynamiques à 210°F des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir de la banque du DIPPR et de l'API. Dans cette étape nous nous sommes intéressés aux hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 6 et 30, et qui appartiennent à quatre familles chimiques : les normales paraffines, les 1-oléfines, les naphènes (n-alkylcyclohexanes) et les aromatiques (n-alkylbenzènes). Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes avec interactions par rapport aux données de référence sont reportées dans le tableau (19).

Tableau (19): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la viscosité dynamique à 210 °F en utilisant la méthode de contribution de groupes avec interactions.

Familles	n-par	Oléfines	Naphtènes	Aroma	AAD (%)
Intervalle	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	
N ^{br} Points	25	25	25	25	100
Eq.1	38,3	35,5	18,8	21,5	28,5
Eq.2	38,4	6,1	18,8	21,5	21,2
Eq.3	13,9	2,1	3	2,8	5,5
Eq.4	13	11,2	3	3,4	7,7
Eq.5	31,3	26,7	11,9	13,8	20,9
Eq.6	38,3	35,5	18,8	21,5	28,5
Eq.7	38,3	6,1	1,3	2,3	12,0
Eq.8	2,3	2,1	3	2,8	2,6
Eq.9	13	11,2	3	3,4	7,7
Eq.10	31,3	26,7	11,9	13,7	20,9
Eq.11	8,3	1,3	15,1	16,3	10,3
Eq.12	8,1	0,4	18,3	0,7	6,9
Eq.13	0,6	0,5	3	0,8	1,2
Eq.14	0,5	0,7	0,7	1,1	0,8
Eq.15	1,2	0,5	0,8	1,2	0,9
Eq.16	7,6	0,8	12,9	0,7	5,5
Eq.17	6,3	0,6	18,8	0,8	6,6
Eq.18	0,8	0,7	3,1	0,8	1,4
Eq.19	0,9	0,7	0,9	0,9	0,9
Eq.20	1,7	0,5	0,7	0,7	0,9
Max	38,4	35,5	18,8	21,5	28,5
Min	0,5	0,5	0,7	0,7	0,8
AADmoy(%)	14,7	8,5	8,4	6,5	9,5

Le tableau (19) montre que les déviations (AAD%) enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont inférieures à 8 %, à l'exception des équations 1, 2, 5, 6, 7, 10 et 11 qui sont supérieures à 10%. De ce fait, nous avons sélectionné l'équation 14 qui a fourni le plus faible écart moyen 0,8%, comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la viscosité à 210°F des hydrocarbures purs.

La comparaison entre les valeurs enregistrées par l'équation établie et celles données par les tables est illustrée graphiquement sur la figure (21) pour les normales paraffines, les oléfines, les naphtènes et les aromatiques

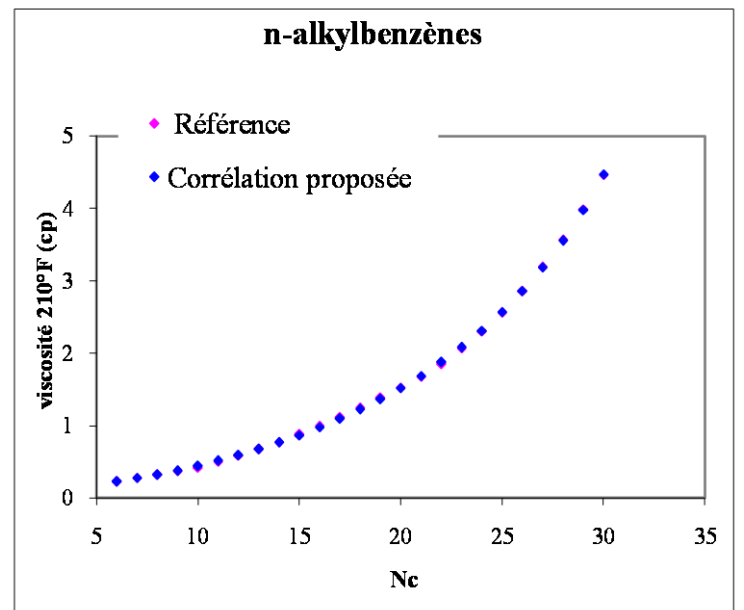
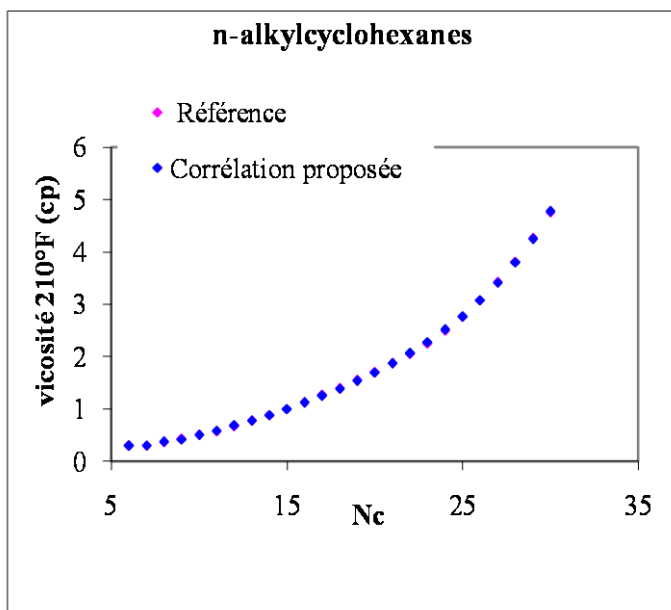
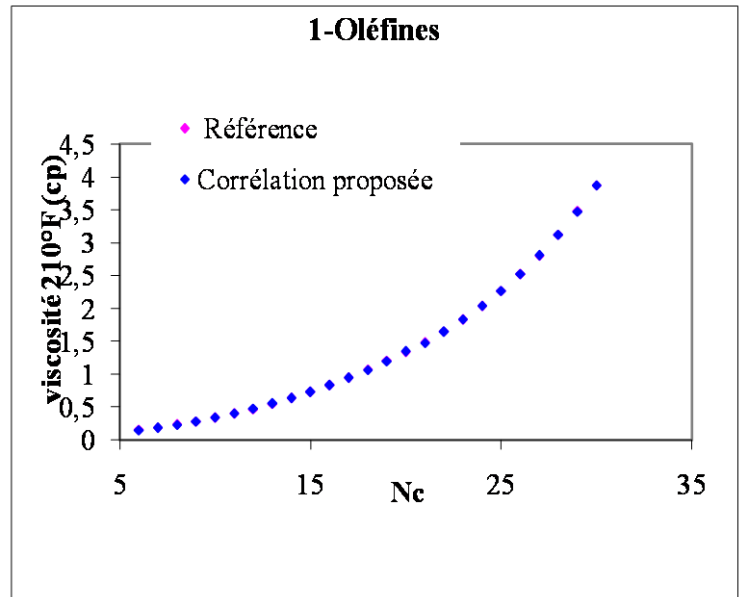
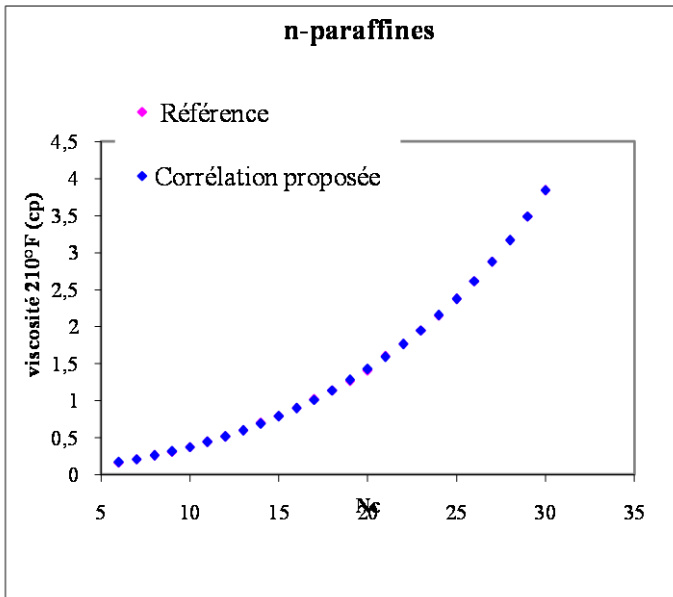


Figure (21): Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des différentes familles chimiques

Tableau (20) : Paramètres des corrélations de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour la viscosité dynamique à 210°F.

L'équation 14 suivante donne un écart moyen de 0,8 %:

$$(MM/\eta) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$$

n-paraffines		1-Oléfines	
Equation	Eq 14	Equation	Eq 14
Paramètres		Paramètres	
a	3,95822705565077E+01	a	-1,66959734707693E+02
b	3,90870014207679E+01	b	3,07803356728525 ^E +02
c	6,91546548171640E-02	c	7,42195690898197 ^E +00
m	4,60287880104504E+00	m	8,65541383223138 ^E +00
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH ₃	1,53111709913716E+00	-CH ₃	-1,72265638460987E-01
-CH ₂ -	5,27067382780332E-01	-CH ₂ -	7,85005554572191 ^E -01
		=CH ₂	8,27657390822283 ^E -01
		=CH-	-1,72265638467409E-01
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	5,31065250627780E-01	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,72265638465429E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-6,98731976203312E-01	-CH ₂ -CH ₂ -CH=	-1,72265638465387E-01
-CH ₃ ...-CH ₃	1,06213049623448E+00	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-8,11013534415626E-01
		-CH ₂ -CH=CH ₂	-1,72265638465324E-01

		n-alkylcyclohexanes				n-alkylbenzènes	
Equation		Eq 14		Equation		Eq 14	
Paramètres				Paramètres			
a		5,90756404930948E+01		a		1,58892598578678E+02	
b		9,54327727458460E+00		b		-7,49786346449890E+00	
c		1,00498631110129E-07		c		6,11414827710346E+03	
m		6,73186336394873E+00		m		-1,11518313967145E+00	
Groupements structuraux				Groupements structuraux			
-CH ₃		7,23876907752248E+01		-CH ₃		1,37994218388821E+00	
-CH ₂ -		1,00011187156314E+00		-CH ₂ -		8,06334269630251E-01	
-CH<		7,23876907752248E+01		=CH-		4,37066407553228E-01	
				=C<		3,77642489918464E-01	
Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions			
Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} -	-1,38521427565476E+01		Cycles - Ramifications	-CH _{2r} -C-CH=	1,20732367019584E+00	
	-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c	-2,78250387009401E+01			-CH _{2r} -C=CH-	2,05038433691607E-01	
	CH _{3r} -CH _c -CH _{2c}	-4,03211476096428E+01			CH _{3r} -C-CH=	6,01811576574719E-01	
	CH _{3r} -CH _{2r} -CH _c -	-2,72948767507649E+01			CH _{3r} -CH _{2r} -C=	-1,10017051375628E+00	
					CH _{3r} -C=CH-	6,01811576575209E-01	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-2,78250387009401E+01		Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-6,70708282671495E-01	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,79524631332211E+00			-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-2,14185580816936E-01	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2,17860542818012E+00		Cycles	=CH-CH=CH-	2,05831856480443E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	-1,38041029188260E+01			=CH-CH=C-	1,37994218389203E+00	
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	-2,76082058251395E+01			-CH=CH-C=	1,37994218389742E+00	
				-CH=C-CH=	1,37994218388468E+00		

Suite tableau (20) *

c- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations de contribution de groupes sans interactions:

Comme pour les propriétés précédentes, nous avons comparé les résultats obtenus par notre méthode à celles calculés par la méthode de contribution de groupes sans interactions. Les déviations enregistrées par les deux méthodes sont données dans le tableau suivant :

Tableau (21): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupes sans et avec interactions.

Famille	n-par		Oléfines		Naphtènes		Aroma		AAD (%)	
	C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₃₀			
N ^{br} Points	25		25		25		25		100	
Méthodes	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI	CG SI	CG AI
Eq.1	38,3	38,3	45,1	35,5	26,9	18,8	45,7	21,5	39,0	28,5
Eq.2	-	38,4	-	6,1	-	18,8	-	21,5	-	21,2
Eq.3	-	13,9	-	2,1	-	3,0	-	2,8	-	5,5
Eq.4	13,1	13,0	16,2	11,2	28,7	3,0	12,6	3,4	17,7	7,7
Eq.5	31,1	31,3	35,4	26,7	47,8	11,9	30,1	13,8	36,1	20,9
Eq.6	38,3	38,3	45,1	35,5	23,1	18,8	38	21,5	36,1	28,5
Eq.7	-	38,3	-	6,1	-	1,3	-	2,3	-	12,0
Eq.8	2,4	2,3	3,9	2,1	6,0	3,0	5,6	2,8	4,5	2,6
Eq.9	13,1	13,0	16,2	11,2	26,6	3,0	9,8	3,4	16,4	7,7
Eq.10	31,3	31,3	35,4	26,7	51,2	11,9	28,6	13,7	36,6	20,9
Eq.11	-	8,3	-	1,3	-	15,1	-	16,3	-	10,3
Eq.12	-	8,1	-	0,4	-	18,3	-	0,7	-	6,9
Eq.13	0,9	0,6	76,9	0,5	46,2	3,0	66,5	0,8	47,6	1,2
Eq.14	5,8	0,5	8,0	0,7	96,9	0,8	45	1,1	38,9	0,8
Eq.15	-	1,2	-	0,5	-	0,8	-	1,2	-	0,9
Eq.16	-	7,6	-	0,8	-	12,9	-	0,7	-	5,5
Eq.17	-	6,3	-	0,6	-	18,8	-	0,8	-	6,6
Eq.18	-	0,8	-	0,7	-	3,1	-	0,8	-	1,4
Eq.19	13,1	0,9	16,2	0,7	98,1	0,9	48,9	0,9	44,1	0,9
Eq.20	46,1	1,7	51,9	0,5	45,6	0,7	32,8	0,7	44,1	0,9
AADmoy(%)***	21,2	14,7	31,8	8,5	45,2	8,4	33,1	6,5	32,8	9,5

AADmoy(%)*** : Déviations absolues moyennes enregistrées par 11 équations pour chaque famille.

Parmi les vingt équations de contribution de groupes sans interaction (CGSI), seule une équation a fourni un résultat acceptable (4,5%), il s'agit de l'équation 8, que nous avons sélectionné comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la viscosité dynamique à 210°F. La comparaison entre la méthode de contribution de groupes avec et sans interactions, a montré que la corrélation proposée par la méthode de CGAI (équation 14) donne de meilleurs résultats (0,8%) par rapport à la référence. Cela signifie que les groupements principaux d'interactions et la distinction des groupements structuraux jouent un rôle important pour la prédiction des propriétés étudiées. Cette comparaison dans le cas des normales paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes est illustrée par les présentations graphiques de la figure (23).

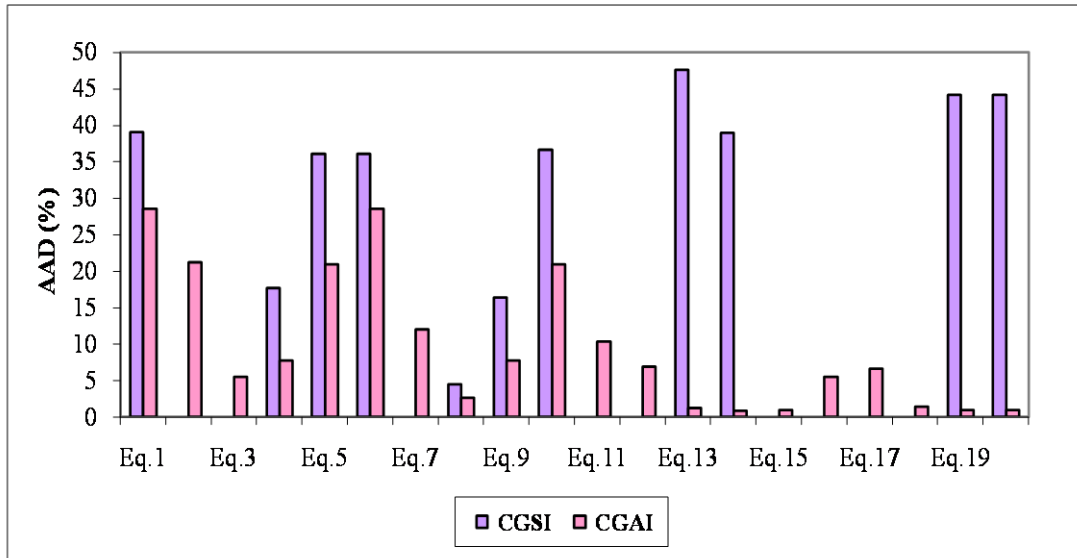


Figure (22): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupes sans et avec interactions pour la viscosité à 210°F.

Les déviations moyennes enregistrées par les deux méthodes de calcul en fonction de nombres de carbone pour chaque famille chimique d'hydrocarbures, sont représentées dans les figures suivantes :

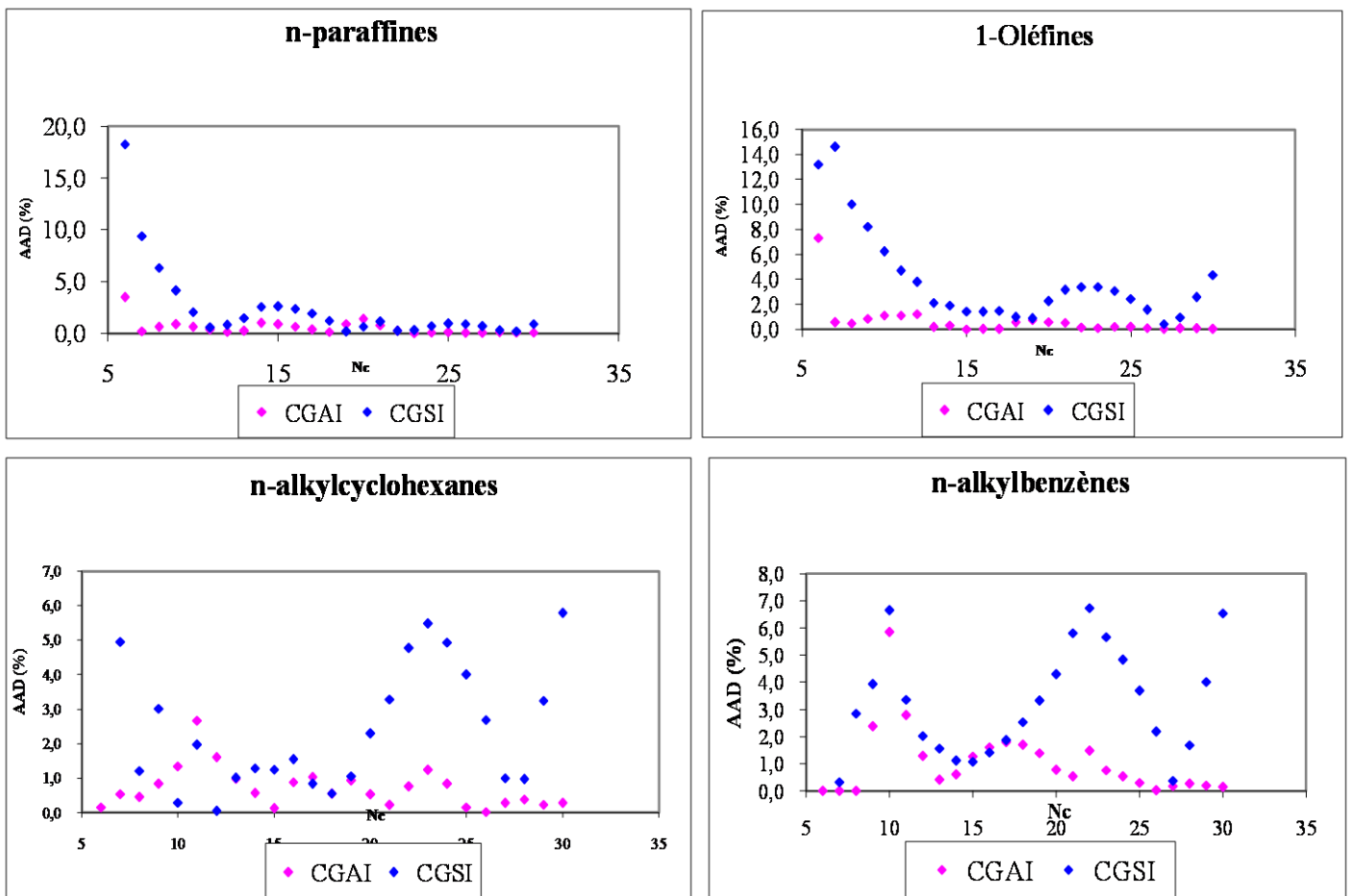


Figure (23): Comparaison entre les corrélations établies par la CGAI et la CGSI de la viscosité dynamique à 210°F des hydrocarbures purs.

d- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature :

La comparaison de notre corrélation [établie par la méthode de contribution de groupes avec interactions (CGAI)], avec la méthode de contribution de groupes d'Orrick-Erbar, a montré que la corrélation proposée est plus précise. Les déviations fournies par les différentes méthodes sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau (22): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les corrélations sélectionnées et d'autres méthodes de la littérature.

Famille	n-par	Oléfines	Naphtènes	Aroma	AAD (%)
Intervalle	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	C ₆ -C ₃₀	-
N ^{br} points	25	25	25	25	100
Equation établie par la CGAI	0,5	0,7	0,8	1,1	0,8
Equation établie par la CGSI	2,4	3,9	6,0	5,6	4,5
Méthode d'Orrick-Erbar	8,0	27,8	30,3	2,8	17,2

Exemple d'application :

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 1-héptène (3) et du heptylbenzène (4) dont les groupements structuraux et d'interactions sont représentés dans le tableau (23).

Tableau (23) : Les groupements structuraux et d'interactions des deux hydrocarbures

		(3)	(4)	
Groupements structuraux	-CH ₃	1	1	
	-CH ₂ -	4	3	
	CH ₂ =	1	0	
	-CH=	1	5	
	=C<	0	1	
Groupements Principaux d'interactions de 1-oléfines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1	-	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH=	1	-	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2	-	
	-CH ₂ -CH=CH ₂	1	-	
Groupements principaux d'interactions d'aromatique	Cycles	=CH-CH=CH-	-	3
		=CH-CH=Ĉ-	-	1
		-CH=CH-Ĉ=	-	1
		-CH=Ĉ-CH=	-	1
	Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-	1
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	4
	Cycles-Ramifications	-CH _{2r} -Ĉ-CH=	-	1
		-CH _{2r} -Ĉ=CH-	-	1
		-CH _{2r} -CH _{2r} -Ĉ=	-	1

Dans le tableau (24), les résultats obtenus sont comparés aux valeurs des tables ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

Tableau (24): Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures

		(3)	(4)
Viscosité à 210°F(cp)	Table (DIPPR,1995)	0,190	0,674
	Equation établie par la CGAI	0,1901	0,677
	Déviatiion absolue (%)	0,1	0,4
	Equation établie par la CGSI	0,218	0,685
	Déviatiion absolue (%)	14,6	1,6
	Méthode d'Orrick-Erbar	0,182	0,474
	Déviatiion absolue (%)	4,38	29,61

V-3- Conclusion :

Les corrélations de contribution de groupes avec interactions établies ont amélioré la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs par rapport aux méthodes existantes, cela signifie que les interactions intramoléculaires et la distinction des groupements jouent un rôle important pour l'estimation des propriétés non additives telles que la température de congélation, tension superficielle à 20°C et la viscosité dynamique à 210°F.



Chapitre (VI)

*Application avec mélanges
d'hydrocarbures*

VI- Règles de mélanges :

➤ Introduction :

Dans cette étude, nous avons dans une première étape procédé à l'acquisition d'une banque de données expérimentale de quelques propriétés physiques des mélanges binaires et ternaires. Les propriétés calculées sont la tension superficielle à 20°C et la viscosité cinématique à 20°C.

Dans une seconde étape, sur la base de mélanges de compositions connues, nous avons tenté de retrouver ces propriétés en utilisant différentes règles de mélange (moyenne arithmétique, moyenne cubique, moyenne logarithmique et la moyenne harmonique). Par la suite, les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs expérimentales.

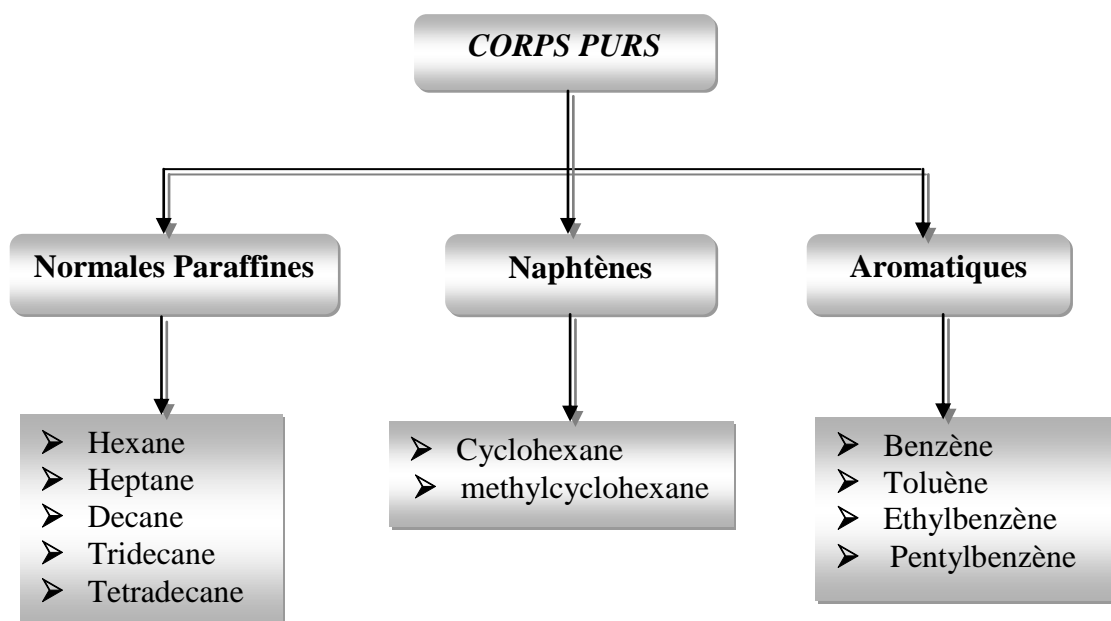
Enfin, dans la troisième partie, nous avons tenté de corriger les règles de mélanges classiques en proposant de nouveaux modèles de contribution de groupes afin de réduire les écarts obtenus par rapport à l'expérience.

VI-1- Mesure des propriétés physiques :

VI-1-1 Préparation des mélanges et collecte des données :

Pour réaliser cette étude, nous nous sommes limités aux mélanges binaires et ternaires d'hydrocarbures purs de familles chimiques différentes et en prenant la composition en pourcentages molaires.

Pour cela, nous avons utilisé trois familles de corps purs qui sont représentées dans le diagramme suivant :



VI-1-1-1 Etapes de préparation :

Les mélanges ont été préparés par pesée des produits purs, 51 mélanges ont été préparés : 42 binaires et 9 ternaires (Benselama 2003 [35]) des différentes familles. Les résultats des mesures expérimentales pour les mélanges binaires et ternaires sont donnés ci après.

a- Mélanges binaires :

Les compositions molaires des mélanges binaires [Paraffines et Naphtènes], [Paraffines et Aromatiques] et [Naphtènes et Aromatiques] sont données dans les tableaux suivants :

a-1 Mélanges binaires [Paraffines et Naphtènes]

Mélanges	C ₁	C ₂	x ₁	x ₂
1	nC6	CycC6	0,4511	0,5489
2	nC6	CycC6	0,166	0,834
3	nC6	CycC6	0,7778	0,2222
4	nC7	CycC6	0,4174	0,5826
5	nC7	CycC6	0,1514	0,8486
6	nC7	CycC6	0,7411	0,2589
7	nC10	CycC6	0,3707	0,6293
8	nC10	CycC6	0,6864	0,3136
9	nC10	CycC6	0,1200	0,8800
10	nC14	CycC6	0,2889	0,7111
11	nC6	MethCycC6	0,5096	0,4904
12	nC7	MethCycC6	0,4671	0,5329
13	nC7	MethCycC6	0,6442	0,3558
14	nC13	MethCycC6	0,1562	0,8438
15	nC14	MethCycC6	0,1461	0,8539

a-2 Mélanges binaires [Paraffines et Aromatiques]

Mélanges	C ₁	C ₂	x ₁	x ₂
1	nC6	Bz	0,4086	0,5914
2	nC6	Bz	0,1431	0,8569
3	nC6	Bz	0,7331	0,2669
4	nC7	Bz	0,4476	0,5524
5	nC10	Bz	0,326	0,674
6	nC10	Bz	0,6642	0,3358
7	nC10	Bz	0,1032	0,8968
8	nC14	Bz	0,2505	0,7495
9	nC14	Bz	0,1103	0,8897
10	nC6	Tol	0,516	0,484
11	nC7	Tol	0,3819	0,6181
12	nC13	Tol	0,3045	0,6955
13	nC6	EtBz	0,4777	0,5223
14	nC7	EtBz	0,4732	0,5268
15	nC13	EtBz	0,2816	0,7184
16	nC13	EtBz	0,3362	0,6638

a-3 Mélanges binaires [Naphtènes et Aromatiques]

Mélanges	C ₁	C ₂	x ₁	x ₂
1	CycC6	Bz	0,1787	0,8213
2	CycC6	Bz	0,7653	0,2347
3	CycC6	Bz	0,4144	0,5856
4	CycC6	EtBz	0,5273	0,4727
5	CycC6	EtBz	0,1998	0,8002
6	CycC6	EtBz	0,8150	0,1850
7	CycC6	PtBz	0,6057	0,3943
8	MethCycC6	Bz	0,4037	0,5963
9	MethCycC6	Tol	0,4720	0,5280
10	MethCycC6	Tol	0,7767	0,2233
11	MethCycC6	Tol	0,1702	0,8298

b- Mélanges ternaires :

Les compositions molaires des mélanges ternaires [Paraffines, Naphtènes et Aromatiques] sont données dans le tableau suivant :

Mélanges	C ₁	C ₂	C ₃	x ₁	x ₂	x ₃
1	nC6	CycC6	Bz	0,2948	0,3821	0,3232
2	nC7	MethCycC6	Tol	0,3118	0,2585	0,4297
3	nC6	CycC6	PtBz	0,3316	0,2565	0,4119
4	nC10	CycC6	PtBz	0,2874	0,5188	0,1938
5	nC10	CycC6	Bz	0,1997	0,3651	0,4352
6	nC13	CycC6	PtBz	0,2216	0,4759	0,3025
7	nC13	CycC6	Bz	0,1530	0,3739	0,4731
8	nC13	CycC6	EtBz	0,0659	0,2727	0,6614
9	nC13	MethCycC6	Tol	0,0819	0,6825	0,2356

VI-1-2 Mesure expérimentale des propriétés physiques des différents mélanges :

Les résultats des mesures expérimentales des propriétés physiques (tension superficielle à 20°C et la viscosité cinématique à 20°C) obtenues pour les mélanges binaires et ternaires sont regroupés dans le tableau suivant :

a- Mélanges binaires :

a-1 Mélanges binaires [Paraffines et Naphtènes]

Mélanges	v (cst) à 20°C	Ts (dyne/cm) à 20°C
1	0,990	22,71
2	0,993	25,36
3	0,560	23,81
4	0,800	27,15
5	1,020	23,84
6	0,650	26,70
7	1,200	26,08
8	1,190	28,57
9	1,200	24,04
10	1,790	24,39
11	0,620	26,97
12	0,750	24,43
13	0,630	27,55
14	1,180	24,21
15	1,060	26,28

a-2 Mélanges binaires [Paraffines et Aromatiques]

Mélanges	ν (cst) à 20°C	Ts (dyne/cm) à 20°C
1	0,8499	26,09
2	0,661	21,96
3	0,496	18,44
4	0,530	27,24
5	0,830	23,44
6	1,010	26,91
7	0,750	25,67
8	1,170	27,32
9	0,890	28,42
10	0,510	25,37
11	1,130	24,12
12	1,120	27,58
13	0,580	24,72
14	0,660	29,40
15	1,100	28,23
16	1,190	22,57

a-3 Mélanges binaires [Naphtènes et Aromatiques]

Mélanges	ν (cst) à 20°C	Ts (dyne/cm) à 20°C
1	0,75	24,38
2	0,98	25,78
3	0,79	26,34
4	0,91	26,71
5	0,79	29,91
6	1,02	24,71
7	1,28	26,48
8	0,73	24,35
9	0,73	26,25
10	1,17	33,24
11	0,70	28,86

b- Mélanges ternaires :

Mélanges	ν (cst) à 20°C	Ts (dyne/cm) à 20°C
1	0,62	26,70
2	0,65	21,33
3	0,87	26,03
4	1,61	28,57
5	0,86	24,04
6	1,52	20,20
7	1,09	33,03
8	0,93	23,85
9	0,95	23,45

VI-2- Résultats obtenus par les règles de mélanges :

VI-2-1 Application des règles de mélanges classiques :

Pour les mélanges, nous avons été amenés à utiliser les différentes règles de mélanges classiques telles que données dans le tableau ci-dessous :

Règles de mélanges classiques	Formule
Moyenne arithmétique	$P_m = \sum x_i P_i$
Moyenne géométrique	$P_m^{1/2} = \sum (x_i P_i^{1/2})$
Moyenne cubique	$P_m^{1/3} = \sum (x_i P_i^{1/3})$
Moyenne harmonique	$P_m^{-1} = \sum (x_i P_i^{-1})$
Moyenne logarithmique	$\ln P_m = \sum (x_i \ln P_i)$

Avec :

P_m : Propriété du mélange.

P_i : Propriété du corps purs i.

Les propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures, considérées dans notre étude sont :

- ✓ La tension superficielle à 20°C.
- ✓ La viscosité cinématique à 20°C.

Pour chacune de ces propriétés étudiées, les règles de mélanges sont appliquées et les écarts moyens (E%) déduits par la relation :

$$E\% = \frac{1}{n} \sum \frac{P_i - P_{exp}}{P_{exp}} \quad (49)$$

Avec :

P_i : Propriété physique du mélange i calculée par la règle de mélange.

P_{exp} : Propriété physique expérimentales ou de référence du mélange i.

n : Nombre total de mélanges.

VI-2-1-1 Tension superficielle à 20 °C :

➤ Mélanges binaires :

Pour la tension superficielle, nous avons appliqué les règles de mélanges pour les différentes familles de type {Paraffines-Naphtènes}, {Paraffines-Aromatiques} et {Naphtènes-Aromatiques} en prenant la composition en pourcentages molaires. Les résultats obtenus par les différentes règles de mélanges pour chaque type sont donnés dans le tableau suivant :

	E%			E% moy
	Par-Nap	Par-Aro	Nap-Aro	-
Moy. Arithmétique	8,5	14,7	13,4	12,20
Moy. Géométrique	8,5	14,3	13,3	12,03
Moy. Cubique	8,5	14,1	13,3	11,97
Moy. Harmonique	8,4	10,8	13,0	10,73
Moy. Logarithmique	8,5	13,8	13,2	11,83

Tableau (25) : Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges pour les mélanges binaires

La comparaison des tensions superficielles calculées à partir des règles de mélanges classiques et celles mesurées expérimentalement, montre que les écarts obtenus sont élevés et varient entre 8,4

et 14,7 %. Cependant, nous pouvons remarquer que les mélanges binaires {Paraffines-Naphtènes} donnent une erreur relativement plus faible (<10%) par rapport aux mélanges {Paraffines-Aromatiques} et {Naphtènes-Aromatiques} (>10%), ceci peut s'expliquer par la non additivité de la propriété et aussi que ces règles de mélanges sont basées sur le fait qu'il n'y pas d'interactions entre les hydrocarbures.

➤ **Mélanges ternaires :**

Les mélanges ternaires utilisés pour la tension superficielle à 20°C sont de type {Paraffines-Naphtènes-Aromatiques}. Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges classiques sont :

	E%	
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques	
Moyenne arithmétique	17,0	
Moyenne géométrique	16,8	
Moyenne cubique	16,8	
Moyenne harmonique	16,9	
Moyenne logarithmique	16,8	

Tableau (26) : Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges pour les mélanges ternaires

Les écarts enregistrés entre les règles de mélanges classiques et la référence sont de l'ordre de 16 %. Ces erreurs peuvent s'expliquer par le fait de la non idéalité des mélanges.

VI-2-1-2- Viscosité cinématique à 20°C :

➤ **Mélanges binaires :**

Comme pour la propriété précédente, nous avons appliqué les règles de mélanges pour les différentes familles de type {Paraffines-Naphtènes}, {Paraffines-Aromatiques} et {Naphtènes-Aromatiques}, pour la viscosité cinématique à 210°F, en prenant la composition en pourcentages molaires. Les résultats obtenus a permis de dresser le tableau suivant, dans lequel nous avons reporté les écarts enregistrés par les règles de mélanges classiques testées sur cette propriété.

	E%			E% _{moy}
	Par-Nap	Par-Aro	Nap-Aro	
Moy. Arithmétique	12,8	13,1	9,8	11,9
Moy. Géométrique	11,6	9,7	9,1	10,1
Moy. Cubique	11,3	9,5	8,9	9,9
Moy. Harmonique	9,9	12,8	7,1	9,9
Moy. Logarithmique	10,7	10,4	8,4	9,8

Tableau (27) : Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges pour les mélanges binaires

Les résultats du tableau montrent qu'en général les écarts moyens (E%_{moy}) enregistrés par les différentes règles de mélanges classiques sont d'ordre de 10 %. Cela est dû principalement à la non additivité de la viscosité.

➤ **Mélanges ternaires :**

De la même manière que pour les mélanges binaires, nous avons procédé à l'application des différentes moyennes pour les mélanges de type {Paraffines-Naphtènes-Aromatiques}. Le tableau ci-dessous regroupe les différents résultats obtenus par les règles de mélanges classiques.

	E%
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques
Moyenne arithmétique	14,8
Moyenne géométrique	12,6
Moyenne cubique	12,1
Moyenne harmonique	11,7
Moyenne logarithmique	11,6

Tableau (28) : Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges pour les mélanges ternaires

Les écarts moyens enregistrés par les règles de mélanges pour les ternaires par rapport aux données expérimentales sont de l'ordre de 12%. La moyenne arithmétique donne quant à elle un écart moyen maximum de 14,8%, cela est dû probablement à la non additivité de la viscosité.

VI-2-2 Etablissement de nouvelles règles de mélanges :

L'application des règles de mélanges classiques pour le calcul des propriétés moyennes (tension superficielle à 20°C et viscosité cinématique à 20°C) des mélanges simples (binaires et ternaires) a fourni des écarts assez importants par rapport à l'expérience. Ces déviations sont dues essentiellement aux écarts par rapport à la non idéalité des mélanges.

Dans cette partie, nous nous proposons dans une première phase, d'améliorer les règles de mélanges classiques en introduisant des termes d'interactions inter et intramoléculaires, nous utiliserons la même démarche que pour les corps purs, et en seconde phase d'ajouter le terme d'excès dans l'équation de règle de mélange. Le but étant de réduire au maximum les écarts enregistrés par rapport aux valeurs expérimentales.

➤ Méthode adoptée :

L'établissement des nouvelles règles de mélanges a consisté à effectuer des opérations de régression de type multilinéaires moyennant le logiciel d'optimisation "SIGMAPLOT", à partir des valeurs expérimentales des propriétés des mélanges binaires, ternaires et des différents corps purs et de leurs compositions.

VI-2-2-1 Première méthode :

La première méthode consiste à exprimer une propriété d'un mélange en fonction de la composition, sous une forme quadratique et cubique, afin d'introduire les paramètres d'interactions inter et intramoléculaire qui seront calculés à partir de la méthode de contribution de groupes avec interactions.

a- Expression des règles de mélanges :

a-1 Fonction quadratique [35] :

Supposant que l'on veuille exprimer une propriété d'un mélange en terme de composition, sous forme d'équation quadratique :

$$P_m = \sum_i \sum_j x_i x_j P_{ij} \quad (50)$$

avec :

P_m : Propriété du mélange.

P_i et P_j : Propriétés des corps purs i et j .

x_i et x_j : Fractions molaires des corps purs i et j .

Le terme P_{ij} est déterminé par :

➤ Si P_{ij} est estimé à partir d'une moyenne arithmétique :

$$P_{ij} = \left(\frac{P_i + P_j}{2} \right) \quad (51)$$

La propriété de mélange est donc calculée à partir de la relation :

$$P_m = \sum_i x_i P_i \quad (52)$$

➤ Si P_{ij} est estimé à partir d'une moyenne géométrique :

$$P_{ij} = (P_i P_j)^{1/2} \quad (53)$$

La propriété de mélange est donc calculée à partir de la relation :

$$P_m = \left(\sum_i x_i P_i^{1/2} \right)^2 \quad (54)$$

On introduit ensuite, les paramètres d'interactions intermoléculaires $\Delta\theta_{ij}$ et $\Delta\theta_{ii}$ et intramoléculaires $\Delta\theta_{ij}$ avec les nombres de groupements n_{ij} dans les formules précédentes, qui seront calculés à partir de la méthode de contribution de groupes avec interactions.

➤ Si P_{ij} est estimé à partir d'une moyenne arithmétique :

$$P_{ij} = n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(\frac{P_i + P_j}{2} \right) \quad (55)$$

L'équation devient :

$$P_m = \sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(\frac{P_i + P_j}{2} \right) \quad (56)$$

Avec :

- P_m : Propriété du mélange.
- P_i et P_j : Propriétés des corps purs i et j .
- x_i et x_j : Fractions molaires des corps purs i et j .
- $\Delta\theta_{ii}$ et $\Delta\theta_{jj}$: Termes d'interactions intramoléculaires.
- $\Delta\theta_{ij}$: Termes d'interactions intermoléculaires.
- n_{ij} : Nombre de groupement de type ij .

➤ Si P_{ij} est estimé à partir d'une moyenne géométrique :

$$P_{ij} = n_{ij} \Delta\theta_{ij} (P_i P_j)^{1/2} \quad (57)$$

L'équation devient :

$$P_m = \sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} (P_i^{1/2} P_j^{1/2}) \quad (58)$$

a-2 Fonction cubique :

Supposant que l'on veuille exprimer une propriété d'un mélange en terme de composition, sous la forme d'une équation cubique générale :

$$P_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k P_{ijk} \quad (59)$$

- x_i, x_j et x_k : Compositions des corps purs i, j et k .
 $\Delta\theta_{ijk}$: Termes d'interactions inter et intramoléculaires.
 n_{ijk} : Nombre de groupements de type ijk .

➤ Pour une règle de mélange classique :

$$P_m^{1/3} = \sum_i (x_i P_i^{1/3}) \quad (60)$$

➤ En introduisant les termes d'interactions, l'équation (59) devient :

$$P_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k n_{ijk} \Delta\theta_{ijk} \left(P_i^{1/3} P_j^{1/3} P_k^{1/3} \right) \quad (61)$$

Le tableau suivant donne les différentes formules mathématiques des règles de mélanges avec les termes d'interactions et nous proposerons deux moyennes (la moyenne harmonique et logarithmique). Il est entendu qu'il faut connaître la composition qui nous permet de connaître les propriétés des corps purs.

Règles de mélanges	Formule
Moyenne arithmétique	$P_m = \sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(\frac{P_i + P_j}{2} \right)$
Moyenne géométrique	$P_m = \sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(P_i^{1/2} P_j^{1/2} \right)$
Moyenne Cubique	$P_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k n_{ijk} \Delta\theta_{ijk} \left(P_i^{1/3} P_j^{1/3} P_k^{1/3} \right)$
Moyenne harmonique (Proposition)	$P_m = \left(\sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(P_i^{-1} P_j^{-1} \right) \right)^{-1}$
Moyenne logarithmique (Proposition)	$P_m = \exp \left(\sum_i \sum_j x_i x_j n_{ij} \Delta\theta_{ij} \left(\ln P_i \ln P_j \right) \right)$

A titre d'exemple, pour les mélanges binaires, en prenant la moyenne arithmétique

$$P_m = x_1^2 P_1 n_{11} \Delta\theta_{11} + x_2^2 P_2 n_{22} \Delta\theta_{22} + x_1 x_2 n_{12} \Delta\theta_{12} (P_1 + P_2) \quad (62)$$

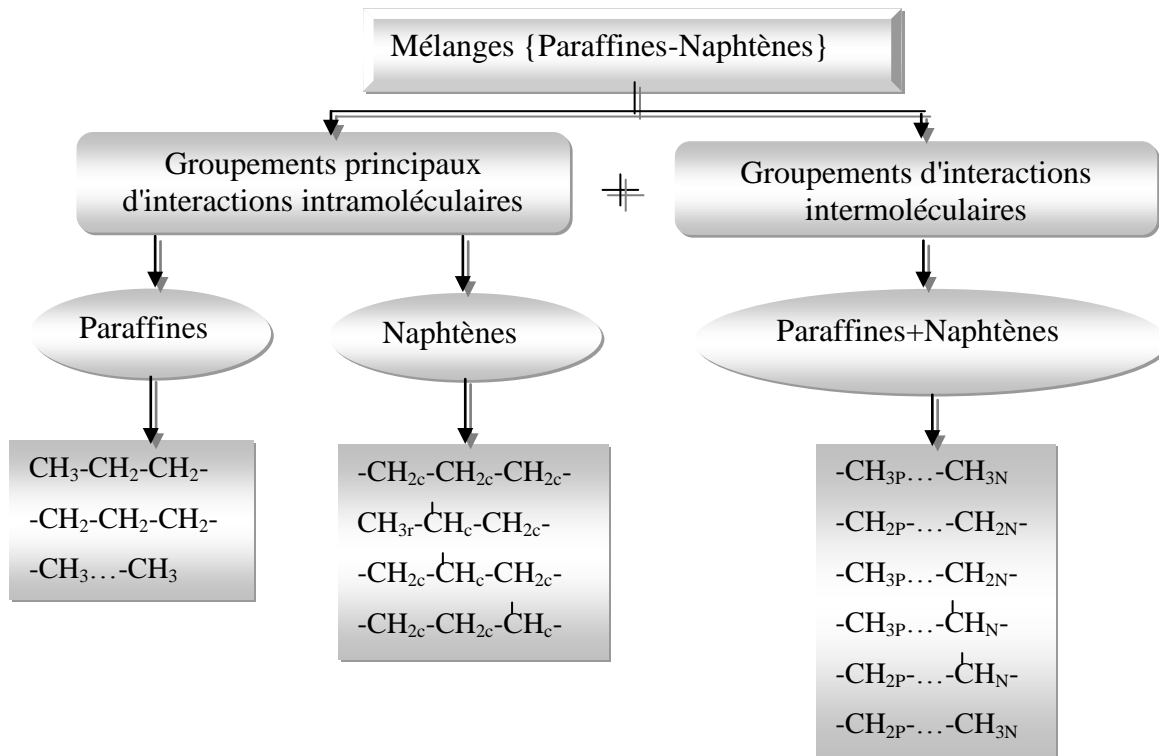
$\Delta\theta_{11}$, $\Delta\theta_{22}$ et $\Delta\theta_{12}$ sont calculées à partir de la contribution de groupes, de même que les hydrocarbures purs.

P_1 et P_2 sont les propriétés des corps purs 1 et 2.

La définition des paramètres d'interactions inter et intramoléculaires sont représentées ci-après pour les mélanges binaires et ternaires dans les diagrammes suivant :

➤ **Mélanges binaires :**

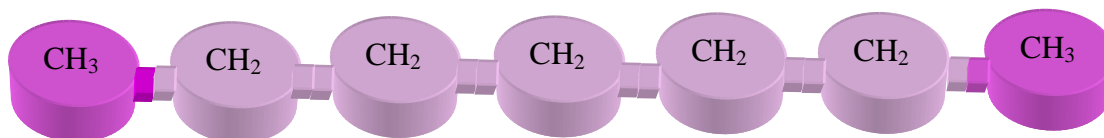
1- {Paraffines-Naphtènes}



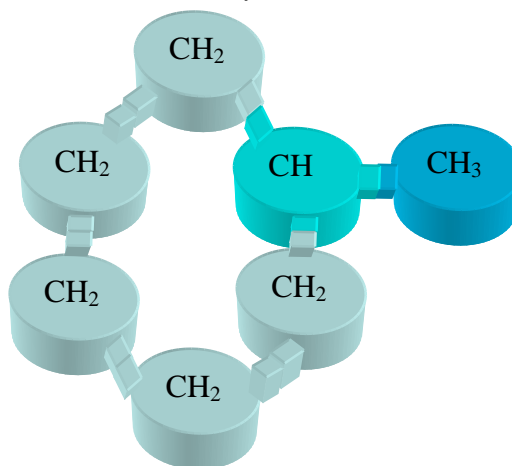
Exemple d'application :

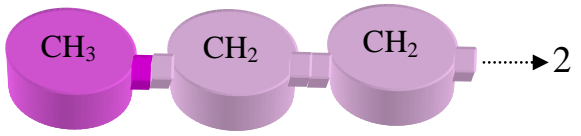
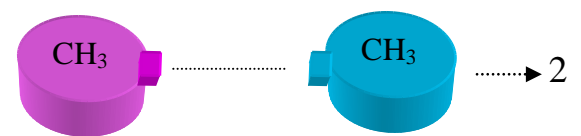
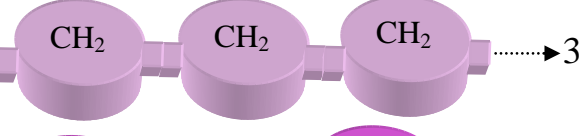
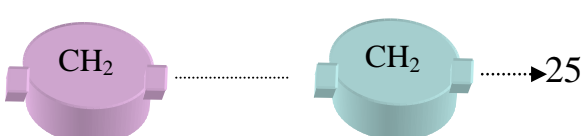
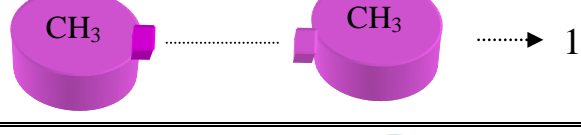
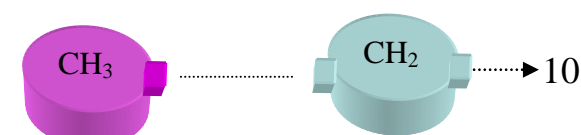

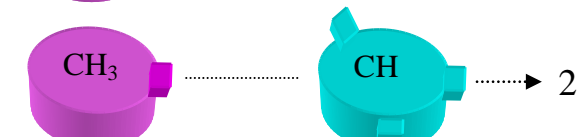


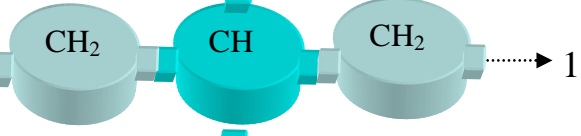

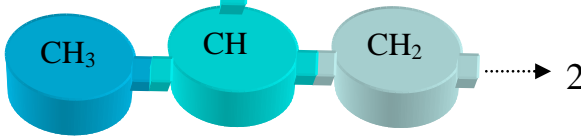
➤ **Mélanges binaires { n-heptane ; méthylhexane }**

n-heptane

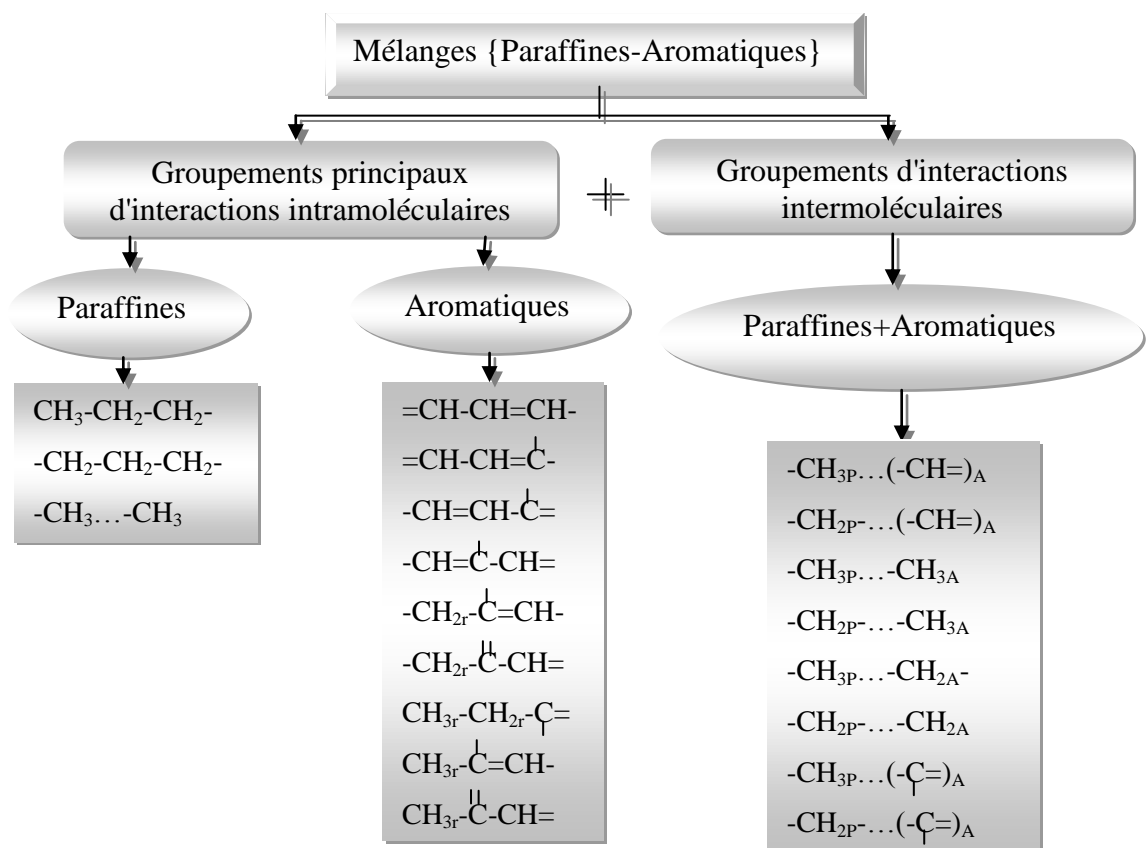


Méthylhexane

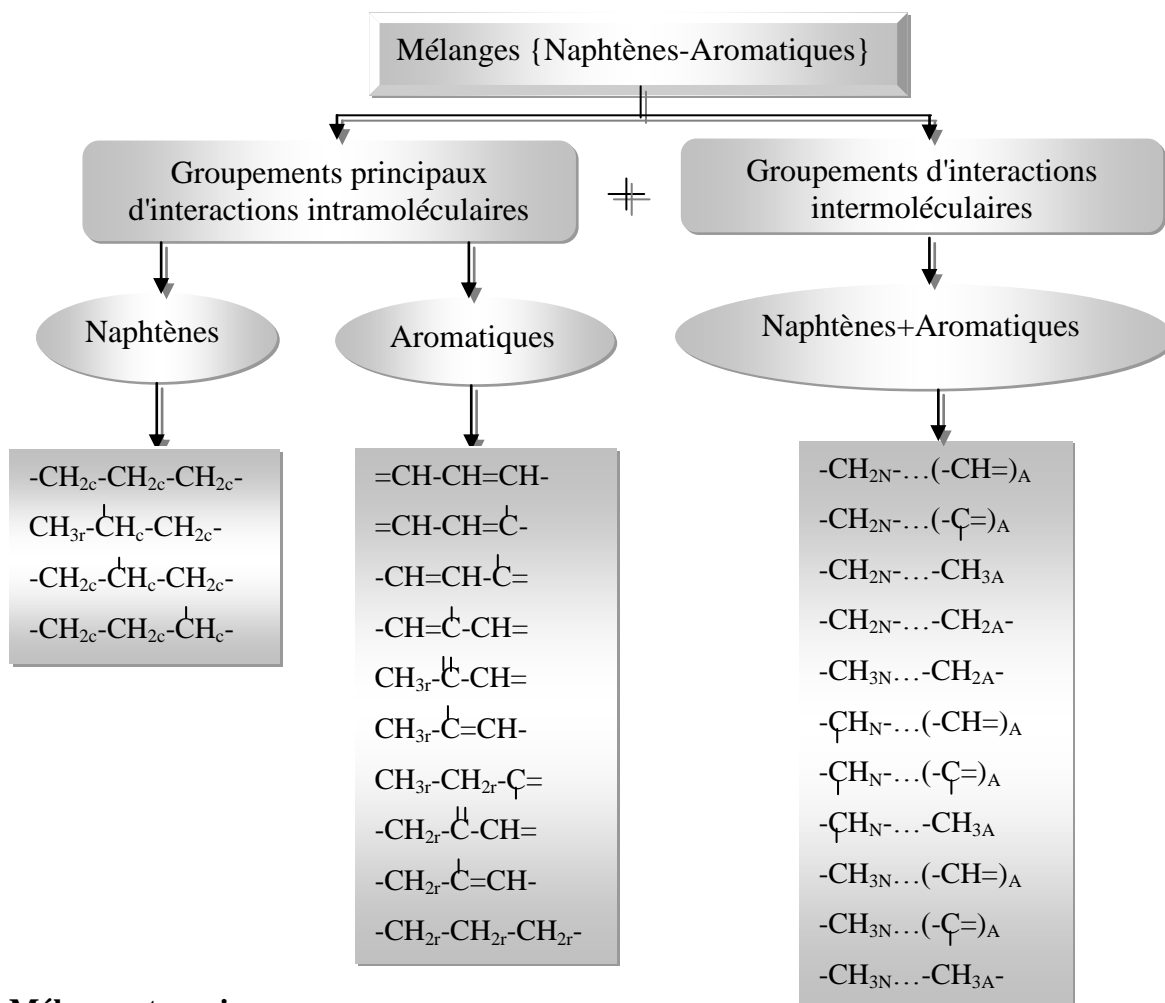


	Nombre de groupements d'interactions intramoléculaires	Nombre de groupements d'interactions intermoléculaires
<i>n</i> -heptane		
		
		
Méthyxane		
		
		
		

2-{Paraffines-Aromatiques}

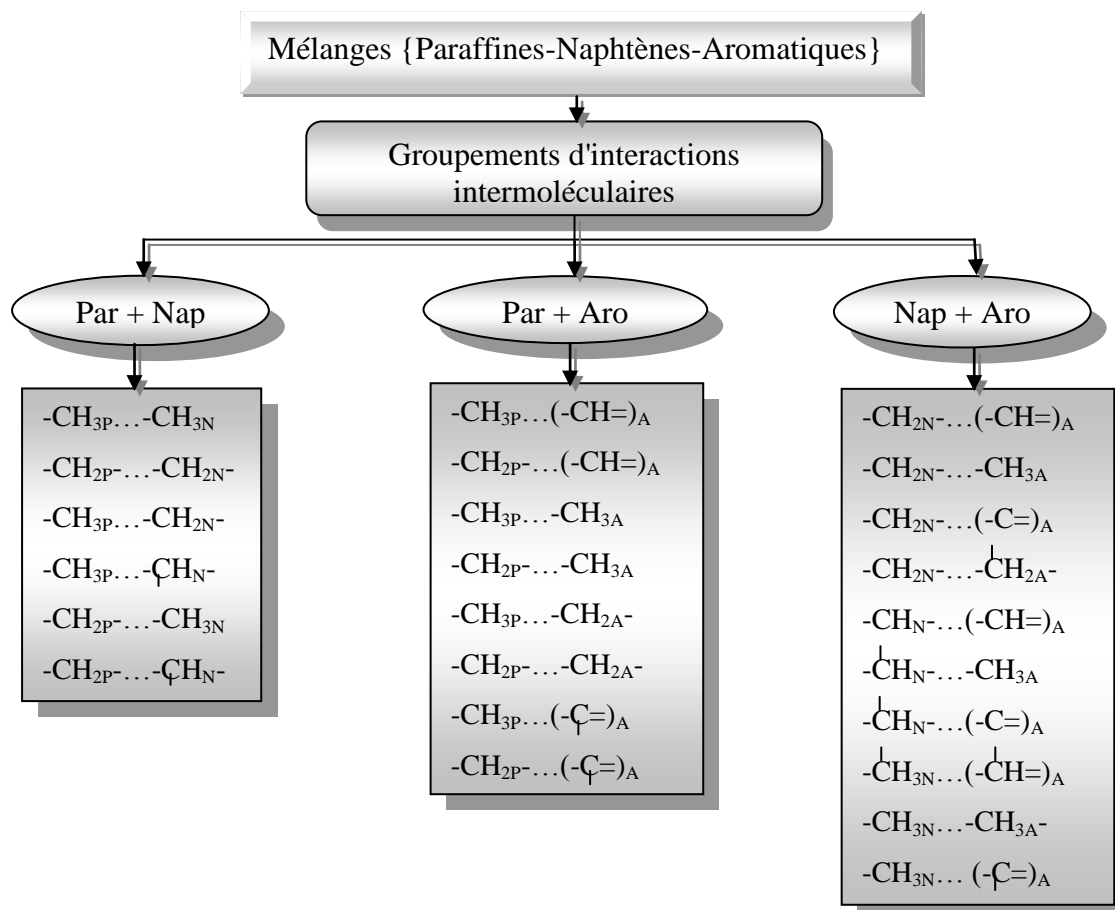


3-{Naphtènes-Aromatiques}



➤ Mélanges ternaires :

Les groupements d'interactions intermoléculaires des mélanges ternaires sont définies par :



Remarque : Du fait que le logiciel ne permet qu'une matrice de 25 paramètres, nous avons négligé les termes d'interactions intramoléculaires pour les mélanges ternaires et nous avons utilisé que les groupements d'interactions intermoléculaires.

VI-2-2-1-1 Tension superficielle à 20°C :

La régression à partir des données expérimentales a permis de déterminer les termes d'interactions pour chaque moyenne, la comparaison des résultats obtenus par rapport à ceux mesurés expérimentalement ainsi que les calculs des règles de mélanges classiques pour les mélanges binaires et ternaires sont regroupés dans les tableaux suivants :

➤ Mélanges binaires :

	E%						E% _{moy}	
	Par+Nap		Par+Aro		Nap+Aro		-	
	RMSI	RMAI	RMSI	RMAI	RMSI	RMAI	RMSI	RMAI
Moy. Arithmétique	8,5	3,7	14,7	3,3	13,4	0,1	12,20	2,4
Moy. Géométrique	8,5	3,7	14,3	3,3	13,3	0,1	12,03	2,4
Moy. Cubique	8,5	3,7	14,1	3,3	13,3	0,1	11,97	2,4
Moy. Harmonique	8,4	4,0	10,8	3,6	13,0	0,1	10,73	2,6
Moy. Logarithmique	8,5	3,8	13,8	3,4	13,2	0,1	11,83	2,4

Tableau (29) : Les écarts moyens enregistrés par les RMSI et les RMAI pour les mélanges binaires

Avec :

RMSI : Règles de mélanges sans interactions.

RMAI : Règles de mélanges avec interactions.

➤ Mélanges ternaires :

	E%	
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques	
	RMSI	RMAI
Moy. Arithmétique	17,0	0,0
Moy. Géométrique	16,8	0,0
Moy. Cubique	16,8	0,0
Moy. Harmonique	16,9	0,0
Moy. Logarithmique	16,8	0,0

Tableau (30) : Les écarts moyens enregistrés par les RMSI et les RMAI pour les mélanges ternaires

D'après le tableau précédent, nous avons amélioré la prédiction de la tension superficielle à 20°C par l'introduction des termes d'interactions inter et intramoléculaires, en particulier dans le cas des mélanges {Naphtènes-Aromatiques} (l'écart est de l'ordre de 0,1%).

Les résultats des contributions d'interactions inter et intramoléculaires obtenus suite à l'analyse de ces données par la procédure de régression sont regroupés dans les tableaux suivants pour les mélanges binaires et ternaires, en prenant la moyenne arithmétique (la moyenne la plus simple et nous donnons un autre exemple de la moyenne harmonique (voir annexe 2)) :

Tableau (31): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Par+Nap)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Nap)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	5,16886336460344E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	4,58895685562948E-02
		-CH ₃ ...-CH ₃	3,37726729292082E-02
	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	1,44646103574290E-01
		CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} -	2,77268094457711E-01
		-CH _{2c} -CH _c -CH _{2c} -	-4,45463811084811E-01
-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c -		2,77268094457582E-01	
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Naphènes	-CH _{3p} ...-CH _{3n}	1,07517388420798E-01
		-CH _{2p} ...-CH _{2n} -	-5,62923476470331E-03
		-CH _{3p} ...-CH _{2n} -	9,64887793829182E-02
		-CH _{3p} ...-CH _n -	1,07517388420310E-01
		-CH _{2p} ...-CH _n -	-2,45908657159509E-02
		-CH _{2p} ...-CH _{3n}	-2,45908657156188E-02

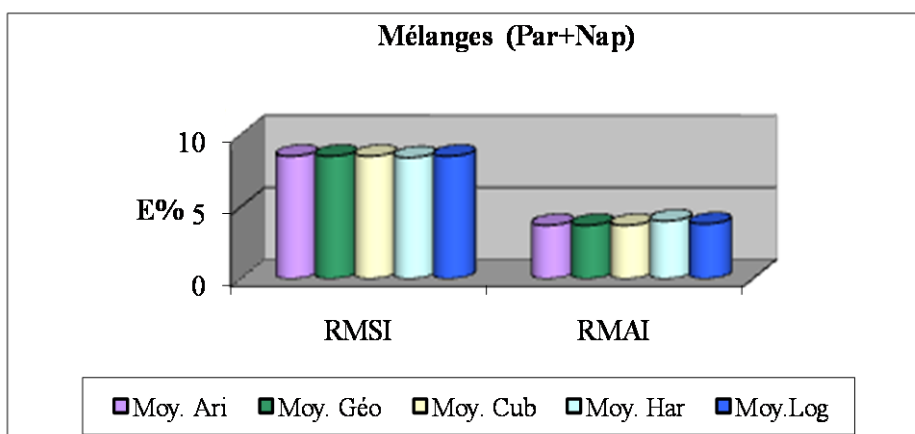


Figure (24) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Par+Nap)

Tableau (32): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Par+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	4,70381580234652E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2,65040702098305E-01
		-CH ₃ ...-CH ₃	-8,74007826484532E-01
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,29871315756837E-01
		=CH-CH=Ç-	1,00593585544030E+00
		-CH=CH-Ç=	1,00593585544029E+00
		-CH=Ç-CH=	1,00593585544029E+00
		-CH _{2r} -Ç=CH-	6,48721638882271E-01
		-CH _{2r} - ^H Ç-CH=	6,48721638882195E-01
		CH _{3r} -CH _{2r} -Ç=	1,27873724532892E+00
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	9,63997105990352E-02
		-CH _{2P} ...(-CH=) _A	-4,46106271039171E-03
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	-7,16446922713850E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{3A}	-7,40692068875148E-02
		-CH _{3P} ...-CH _{2A} -	7,00585590351161E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{2A} -	-5,20425336191774E-01
		-CH _{3P} ...(-Ç=) _A	-7,16446922713490E-01
		-CH _{2P} ...(-Ç=) _A	-7,40692068874825E-02

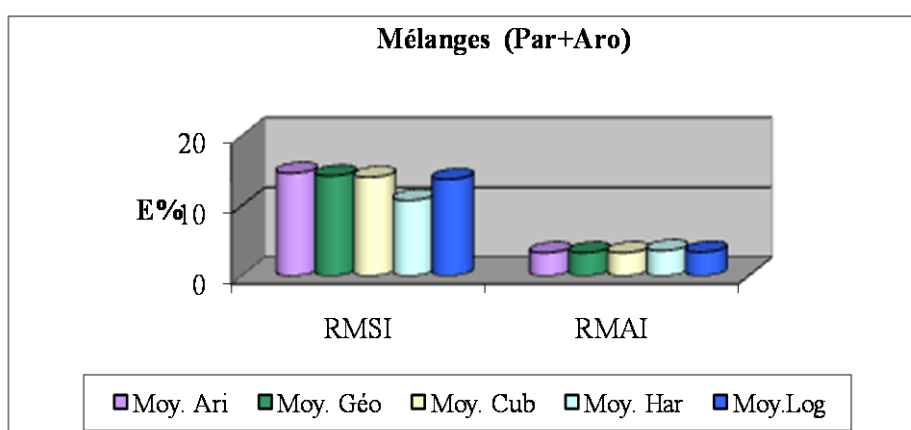


Figure (25) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Par+Aro)

Tableau (33) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Nap+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	1,40294854722885E-01
		CH _{3r} -ϕCH _c -CH _{2c} -	3,81907323581205E-01
		-CH _{2c} -ϕCH _c -CH _{2c} -	-2,36185352837583E-01
		-CH _{2c} -CH _{2c} -ϕCH _c -	3,81907323581205E-01
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,15650551432519E-01
		=CH-CH=ϕ-	5,48899624362454E-02
		-CH=CH-ϕ=	5,48899624363277E-02
		-CH=C-CH=	5,48899624360707E-02
		CH _{3r} - $\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ -CH=	2,75695450552883E-01
		CH _{3r} - $\overset{\text{H}}{\text{C}}=CH-$	2,75695450552882E-01
		CH _{3r} -CH _{2r} -ϕ=	9,56374979739630E-01
		-CH _{2r} - $\overset{\text{H}}{\text{C}}-CH=$	-2,19199268754751E-01
		-CH _{2r} -ϕ=CH-	-2,19199268754803E-01
		-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _{2r} -	-1,21421498418432E+01
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Naphènes + Aromatiques	-CH _{2N} -...(-CH=) _A	2,82399745509866E-02
		-CH _{2N} -...-CH _{3A}	-2,33373168182057E-01
		-CH _{2N} -...(-ϕ=) _A	-2,33373168182056E-01
		-CH _{2N} -...-CH _{2A} -	4,72830951301805E-01
		-ϕCH _N -...(-CH=) _A	7,29398110727088E-01
		-ϕCH _N -...-CH _{3A}	-3,53009446364564E-01
		-ϕCH _N -...(-ϕ=) _A	-3,53009446364566E-01
		-CH _{3N} -...(-CH=) _A	-2,92927963726120E-02
		-CH _{3N} -...-CH _{3A} -	-3,53009446364564E-01
		-CH _{3N} -...(-ϕ=) _A	-3,53009446364566E-01

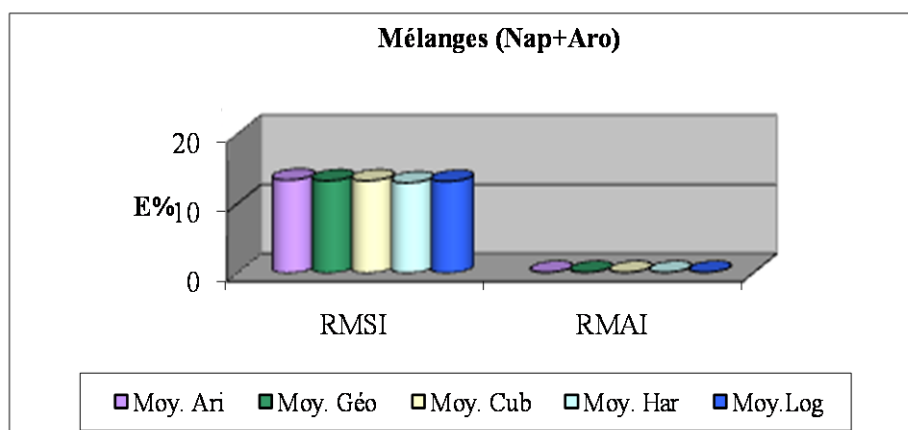
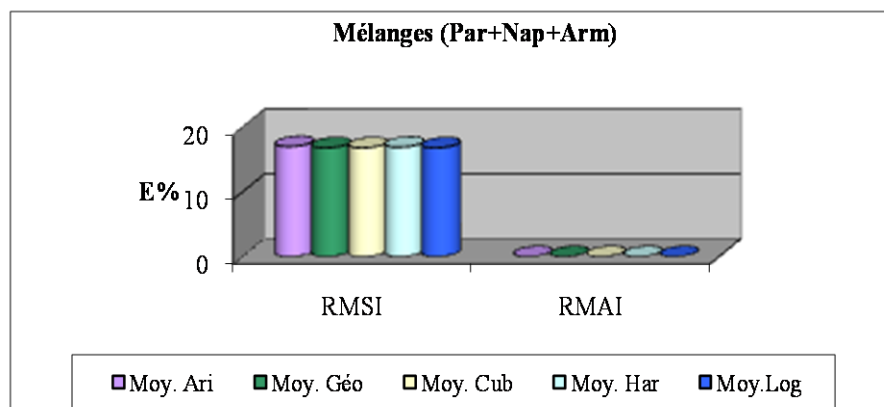


Figure (26) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

Tableau (34): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Nap+Aro)}	
Groupements d'interactions intermoléculaires	Paraffines + Naphténes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}	5,69264686201679E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{2N}	-5,59538264513579E-03
		-CH _{3P} ...-CH _{2N}	6,57437555705641E-02
		-CH _{3P} ...-CH _N	5,69264686201490E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{3N}	-4,01496516615240E-01
		-CH _{2P} ...-CH _N	-4,01496516615237E-01
	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	-1,10048654928425E+00
		-CH _{2P} ...(-CH=) _A	-3,00432185727137E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	3,36772104648871E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{3A}	-2,67894605558267E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{2A}	4,26228122141792E-02
		-CH _{2P} ...-CH _{2A}	1,36783052565534E-01
		-CH _{3P} ...(-C=) _A	3,36772104648837E+00
		-CH _{2P} ...(-C=) _A	-2,67894605558268E-01
	Naphténes + Aromatiques	-CH _{2N} ...(-CH=) _A	4,34923643150090E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{3A}	-7,39110680303191E-01
		-CH _{2N} ...(-C=) _A	-7,39110680303191E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{2A}	1,74268213519616E-01
		-CH _N ...(-CH=) _A	3,78554366582767E-01
		-CH _N ...-CH _{3A}	-2,10722816708578E+00
		-CH _N ...(-C=) _A	-2,10722816708578E+00
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	3,78554366582767E-01
		-CH _{3N} ...-CH _{3A}	-2,10722816708578E+00
		-CH _{3N} ...(-C=) _A	-2,10722816708578E+00

Figure (27) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)



VI-2-2-1-2 Viscosité cinématique à 20°C :

Nous avons adopté la même démarche que précédemment pour le calcul de la viscosité cinématique à 20°C pour les mélanges binaires et ternaires. Nous avons regroupé les différents résultats obtenus par les règles de mélanges sans et avec interactions dans les tableaux suivants :

➤ Mélanges binaires :

	E%						E% _{moy}	
	Par+Nap		Par+Aro		Nap+Aro		-	
	<i>RMSI</i>	<i>RMAI</i>	<i>RMSI</i>	<i>RMAI</i>	<i>RMSI</i>	<i>RMAI</i>	<i>RMSI</i>	<i>RMAI</i>
Moy. Arithmétique	12,8	5,1	13,1	4,6	9,8	0,5	11,9	3,4
Moy. Géométrique	11,6	5,2	9,7	4,6	9,1	0,5	10,1	3,4
Moy. Cubique	11,3	5,2	9,5	4,6	8,9	0,5	9,9	3,4
Moy. Harmonique	9,9	5,7	12,8	4,6	7,1	0,7	9,9	3,7
Moy. Logarithmique	10,7	5,7	10,4	5,3	8,4	0,6	9,8	3,9

Tableau (35) : Les écarts moyens enregistrés par les RMSI et les RMAI pour les mélanges binaires

➤ Mélanges ternaires :

	E%	
	Paraffines-Naphtènes-Aromatique	
	<i>RMSI</i>	<i>RMAI</i>
Moy. Arithmétique	14,8	0,0
Moy. Géométrique	12,6	0,0
Moy. Cubique	12,1	0,0
Moy. Harmonique	11,7	0,0
Moy. Logarithmique	11,6	0,0

Tableau (36) : Les écarts moyens enregistrés par les RMSI et les RMAI pour les mélanges ternaires

Avec :

RMSI : Règles de mélanges sans interactions.

RMAI : Règles de mélanges avec interactions (règles de mélanges classiques).

En examinant les résultats des tableaux précédents, nous remarquons, que l'application des règles de mélanges avec interactions aux mélanges binaires et ternaires, a donné de très faibles écarts par rapport à l'expérience d'une part, et par rapport aux règles de mélanges classiques d'autres parts. De même que pour ces mêmes mélanges, la méthode proposée a donné de très bons résultats pour les mélanges ternaires, ce qui nous amène à affirmer la fiabilité de la méthode proposée pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires et ternaires que nous avons étudié.

Les valeurs des contributions inter et intramoléculaires de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires et ternaires, en prenant la moyenne arithmétique sont données dans les tableaux ci-après, et dans les figures (28), (29), (30) et (31), nous avons représenté l'écart enregistré par les règles de mélanges sans et avec interactions en fonction des différentes moyennes.

Tableau (37) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires (Par+Nap)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Nap)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	3,84961581228875E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	5,77537619649549E-02
		-CH ₃ ...-CH ₃	-2,30076837534191E-01
	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	1,66341051752787E-01
		CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} -	2,81825192876639E-01
		-CH _{2c} -CH _c -CH _{2c} -	-4,36349614246572E-01
-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c -		2,81825192876561E-01	
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Naphènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}	-8,97571773685724E-03
		-CH _{2P} ...-CH _{2N} -	-1,01424777692378E-03
		-CH _{3P} ...-CH _{2N} -	9,88931165456611E-02
		-CH _{3P} ...-CH _N -	-8,97571775663960E-03
		-CH _{2P} ...-CH _N -	-3,34654775554723E-02
		-CH _{2P} ...-CH _{3N}	-3,34654775555162E-02

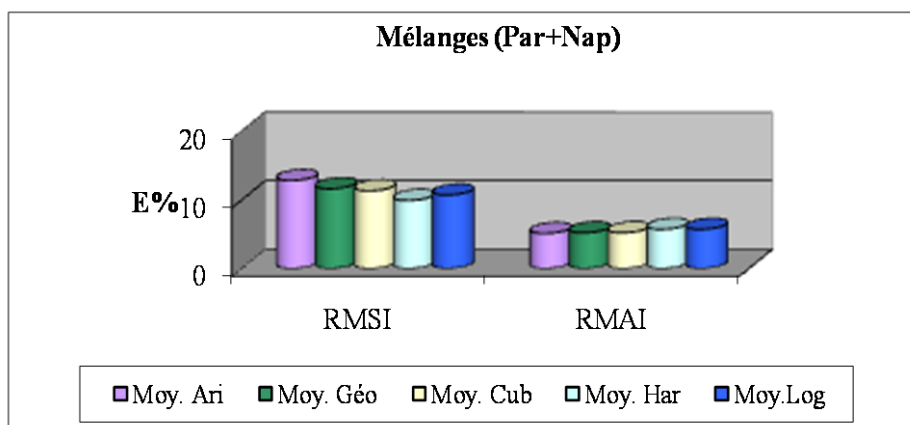


Figure (28) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Par+Nap)

Tableau (38) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires (Par+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,88392789291701E-02
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	5,12645937317701E-03
		-CH ₃ ...-CH ₃	8,70531101276092E-01
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,53641747494973E-01
		=CH-CH=Ç-	4,43474554391487E-01
		-CH=CH-Ç=	4,43474554391717E-01
		-CH=Ç-CH=	4,43474554391497E-01
		-CH _{2r} -Ç=CH-	2,47618774017007E+00
		-CH _{2r} - $\overset{H}{\underset{ }{C}}$ -CH=	2,47618774017025E+00
		CH _{3r} -CH _{2r} -Ç=	-6,82968529293052E-01
CH _{3r} - $\overset{ }{C}$ =CH-		-6,82968529293320E-01	
CH _{3r} - $\overset{H}{\underset{ }{C}}$ -CH=	-6,82968529293056E-01		
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3p} ...(-CH=) _A	1,12524670382136E-01
		-CH _{2p} ...(-CH=) _A	-6,81552408146964E-03
		-CH _{3p} ...-CH _{3A}	-9,31015564196618E-01
		-CH _{2p} ...-CH _{3A}	4,66461723540566E-02
		-CH _{3p} ...-CH _{2A} -	2,24268243092245E+00
		-CH _{2p} ...-CH _{2A} -	-8,68938124646028E-02
		-CH _{3p} ...(-Ç=) _A	-9,31015564196643E-01
		-CH _{2p} ...(-Ç=) _A	4,66461723540581E-02

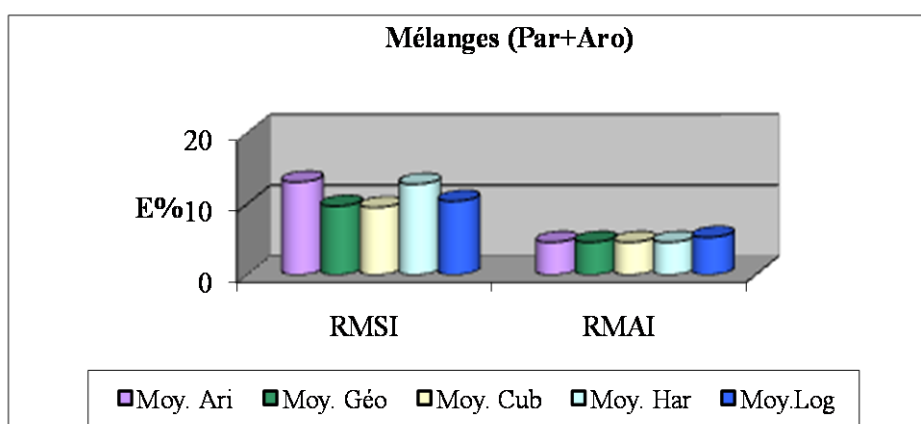


Figure (29) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Par+Aro)

Tableau (39): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Nap+Aro)}	
Groupements principaux d'interactions intramoléculaires	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	1,71402939844909E-01
		CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} -	3,35146446447852E-01
		-CH _{2c} -CH _c -CH _{2c} -	-3,29707107104399E-01
		-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c -	3,35146446447853E-01
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,64337619015956E-01
		=CH-CH=CH-	-1,96432064299284E-01
		-CH=CH-CH=	-1,96432064299284E-01
		-CH=C-CH=	-1,96432064299021E-01
		CH _{3r} -C-CH=	6,81367439475008E-01
		CH _{3r} -C=CH-	6,81367439475008E-01
		CH _{3r} -CH _{2r} -CH=	2,87495757029834E+00
		-CH _{2r} -C-CH=	-9,05219589538901E-01
		-CH _{2r} -CH=	-9,05219589538915E-01
		-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _{2r} -	-1,16824600973742E+01
Groupements d'interactions intermoléculaires	Naphènes + Aromatiques	-CH _{2N} ...(-CH=) _A	2,22622483000344E-02
		-CH _{2N} ...-CH _{3A}	-2,48274251812536E-01
		-CH _{2N} ...(-CH=) _A	-2,48274251812540E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{2A} -	5,35614148872736E-01
		-CH _N ...(-CH=) _A	7,34475409943754E-01
		-CH _N ...-CH _{3A}	-3,27622950281303E-01
		-CH _N ...(-CH=) _A	-3,27622950281306E-01
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	-4,36438784621991E-02
		-CH _{3N} ...-CH _{3A} -	-3,27622950281302E-01
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	-3,27622950281303E-01

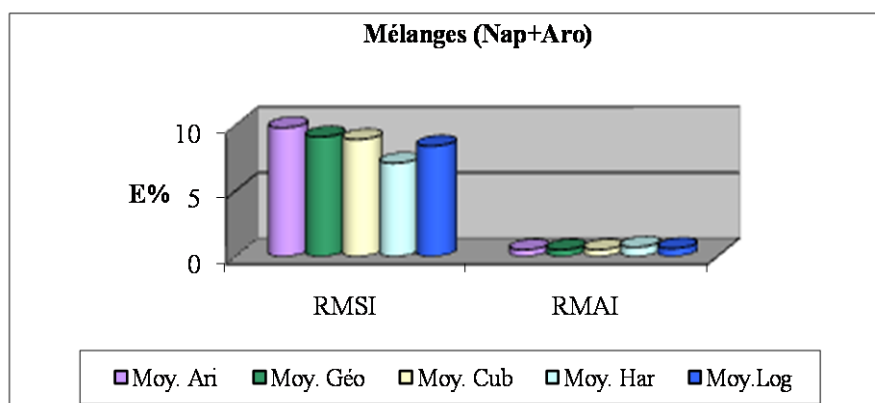


Figure (30) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

Tableau (40) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)

		Moyenne arithmétique {Mélanges (Par+Nap+Aro)}	
Groupements d'interactions intermoléculaires	Paraffines + Naphènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}	-5,04231845412264E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{2N}	4,14483911719992E-02
		-CH _{3P} ...-CH _{2N}	1,59028318449850E-01
		-CH _{3P} ...-CH _N	-5,04231845415040E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{3N}	-1,42945887757265E-01
		-CH _{2P} ...-CH _N	-1,42945887757268E-01
	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	-1,47697083017307E+00
		-CH _{2P} ...(-CH=) _A	1,06165463540911E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	4,32234803621508E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{3A}	-5,79593346353436E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{2A}	3,44363711874834E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{2A}	3,64483330267826E-02
		-CH _{3P} ...(-C=) _A	4,32234803621507E+00
		-CH _{2P} ...(-C=) _A	-5,79593346353435E-01
	Naphènes + Aromatiques	-CH _{2N} ...(-CH=) _A	1,91569697012114E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{3A}	-2,62768359471351E-01
		-CH _{2N} ...(-C=) _A	-2,62768359471350E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{2A}	-1,02236301334338E-01
		-CH _N ...(-CH=) _A	5,61574361730631E-01
		-CH _N ...-CH _{3A}	-1,19212819134838E+00
		-CH _N ...(-C=) _A	-1,19212819134830E+00
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	5,61574361730632E-01
		-CH _{3N} ...-CH _{3A}	-1,19212819134837E+00
		-CH _{3N} ...(-C=) _A	-1,19212819134839E+00

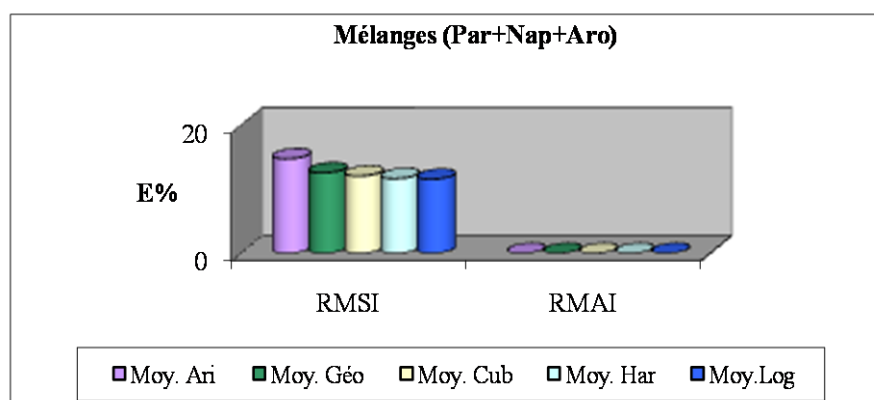


Figure (31) : Comparaison entre les RMSI et RMAI pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)

VI-2-2-2 Deuxième méthode :

✓ Quelques notions thermodynamiques :

a- Enthalpie :

L'enthalpie est une fonction d'état (c'est-à-dire qui s'exprime en fonction des variables macroscopiques caractérisant un état d'équilibre d'un système thermodynamique) définie par la relation $H = U + PV$, où U est l'énergie interne d'un système soumis à un milieu extérieur à pression P et V le volume (la variation d'énergie interne dU est elle-même la somme du travail dW effectué par les forces intérieures du système et de la chaleur dQ transférée au milieu extérieur : $dU = dW + dQ$). L'entropie étant par ailleurs définie par le rapport $dS = dQ/T$, on peut remplacer dQ par TdS dans l'égalité précédente. Le travail échangé avec le milieu extérieur se réduisant au travail des forces de pression, $dW = - PdV$.

D'où $dH = - PdV + TdS + d(PV) = - PdV + TdS + PdV + VdP = TdS + VdP$. Pour une transformation isobare, dH se réduit à TdS .

La variation d'enthalpie d'un système évoluant à pression constante entre deux températures peut être due à des changements d'état (vaporisation, fusion...), à des réactions chimiques (formation, combustion...), au mélange. En l'absence de ces divers phénomènes, la variation d'enthalpie entre deux températures est appelée enthalpie sensible.

b- Energie libre et l'enthalpie libre :

L'énergie libre de Helmholtz, appelée parfois énergie libre, est définie par la relation $F = U - TS$, dont l'expression différentielle est $dF = dU - d(TS) = TdS - PdV - d(TS) = - PdV - SdT$ (U est l'énergie interne du système, T la température, P la pression, V le volume et S l'entropie). L'énergie libre de Gibbs, appelée parfois enthalpie libre, est définie par la relation $G = H - TS$, où H est l'enthalpie, et peut encore s'exprimer par $G = U + PV - TS = F + PV$. Son expression différentielle est $dG = - SdT + VdP$. La fonction G jouit d'une propriété remarquable : sa valeur reste en effet constante au cours du changement d'état d'un corps pur (un tel changement est isotherme, d'où $dT=0$, et isobare, d'où $dP=0$).

c- Entropie :

Etant donné un système décrit par son volume, son énergie interne et la quantité de matière de chacun de ses constituants, il existe une propriété du système, l'entropie S :

- c'est une fonction extensive.

- au cours d'une transformation ses variations se décomposent en deux termes :

$$dS = dS_i + dS_e \quad (63)$$

Le terme dS_e est lié aux échanges thermiques par la relation :

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T} \quad (64)$$

Dans laquelle T est une propriété du système qui ne dépend que de sa température, et nous désignerons cette propriété comme "température absolue".

dS_i est terme lié aux modifications internes du système; il est constamment positif pour les transformations spontanées, nul pour les transformations réversibles :

$$dS_i \geq 0 \quad (65)$$

Par conséquent :

$$dS_e \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (66)$$

Il apparaît que pour un système isolé et donc en l'absence d'échange thermique avec l'extérieur, l'entropie ne peut qu'augmenter au cours des processus irréversibles pour se stabiliser à une valeur maximale quand l'équilibre est atteint. Bien entendu en cas d'échanges thermiques, l'entropie peut diminuer.

d- Potentiel chimique :

L'enthalpie libre molaire partielle est appelée généralement "potentiel chimique" et désignée par le symbole μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_i} \quad (67)$$

e- Fugacité :

Lewis (1923) a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire, la fugacité définie par la relation :

$$dg_T = RTd \ln f \quad (68)$$

avec :

- g_T : Enthalpie libre molaire à température constante;
- R : Constante du gaz parfait;
- T : Température;
- f : Fugacité.

f- Grandeurs de mélanges :

Les constituants du mélange sont dans "l'état de référence s'ils sont purs, à la même température, à la même pression, et dans la même état physique que le mélange". Cette définition présente l'avantage de la simplicité, mais, comme nous le verrons par la suite, peut entraîner certaines difficultés lors de l'évaluation des propriétés relatives à cet état. Elle est cependant nécessaire si nous souhaitons tenter de répondre à la question qui précède.

Si l'on désigne par la notation v_i^* , h_i^* ,... le volume molaire, l'enthalpie molaire par exemple de chacun constituants dans cet état, peut en écrire ?

$$V = \sum N_i v_i^*, H = \sum N_i h_i^*, \dots$$

On pourrait alors considérer que chaque constituant contribue de façon indépendante à la propriété de l'ensemble, ce qui est certainement faux, en raison des interactions moléculaires apparues entre composés de nature différente, et en raison de l'irréversibilité de l'opération de mélange qui ne permet pas d'envisager des règles d'additivité simples pour des grandeurs telles que l'entropie et l'entropie libre.

Il convient de revenir sur la comparaison que nous avons faite en introduisant cette partie, entre les propriétés de constituants du mélange, quand ils sont purs, dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange et dans le même état physique, et cet état sera notre état de référence, et les contributions effectives de chaque constituant aux propriétés du mélange. Considérons par exemple la différence entre la valeur avant mélange du volume ou de l'enthalpie :

$$\sum N_i v_i^*, N_i h_i^*, \dots$$

et sa valeur effective. La différence est appelée volume de mélange (il s'agit alors de la contraction ou de la dilatation), enthalpie de mélange (ou chaleur de mélange) :

$$V^M = V - \sum N_i v_i^*, H^M = H - \sum N_i h_i^*, \dots$$

g- Solution idéale :

Lewis (1923) définit la solution idéale par la condition de proportionnalité entre la fugacité en mélange et la fraction molaire :

$$\text{à T et P données, } \frac{f_i^{id}}{x_i} = Cte \quad (69)$$

La fugacité en mélange se réduisant à celle du corps pur si la fraction molaire tend vers un, on peut donc écrire :

$$f_i^{id} = f_i^* x_i \quad (70)$$

Il est bien entendu équivalent de dire qu'en solution idéale, l'activité est égale à la fraction molaire :

$$a_i^{id} = x_i \quad (71)$$

Dans des conditions idéales, l'activité étant indépendante de la température et de la pression, le volume de mélange et l'enthalpie de mélange sont nuls :

$$v^{M,id} = 0 \quad \text{et} \quad h^{M,id} = 0 \quad (72)$$

Mais il n'en est de même ni pour l'entropie, ni pour l'énergie libre, ni pour l'enthalpie libre.

h- Grandeurs d'excès :

Ce qui concerne les mélanges, le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés d'un mélange. Il peut être raisonnable de s'en tenir là pour une propriété telle que le volume, c'est une approximation qui peut être dangereuse pour l'enthalpie, elle est souvent inacceptable quand il s'agit du calcul des équilibres de phases, c'est-à-dire du potentiel chimique ou de la fugacité. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal sont, quand il s'agit de propriétés extensives, appelées "grandeurs d'excès". Ainsi se trouvent définis le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès, l'enthalpie libre d'excès; on écrira :

$$V^E = V - V^{id}, H^E = H - H^{id}, S^E = S - S^{id}, G^E = G - G^{id},$$

Entre ces grandeurs extensives existent bien entendu les mêmes relations qu'entre les propriétés thermodynamiques dont elles sont dérivées; par exemple :

$$\begin{aligned} G^E &= H^E - TS^E \\ G^E &= F^E - PV^E \end{aligned} \quad (73)$$

Dans le cas du volume, de l'énergie interne, de l'enthalpie, la grandeur d'excès et la grandeur de mélange coïncident; en effet la grandeur de mélange de la solution idéale est nulle. On peut écrire indifféremment :

$$\begin{aligned} V &= \sum N_i v_i^* + V^M \\ \text{Ou :} \quad V &= \sum N_i v_i^* + V^E \end{aligned} \quad (74)$$

Il n'en est pas de même de l'entropie ou de l'enthalpie libre :

$$G = \sum N_i \mu_i^* + G^M \quad (75)$$

mais :

$$G = \sum N_i \mu_i^* + \sum N_i RT \ln x_i + G^E \quad (76)$$

de même :

$$S = \sum N_i s_i^* + \sum N_i RT \ln x_i + S^E \quad (77)$$

et :

$$F = \sum N_i (\mu_i^* - Pv_i^*) + \sum N_i RT \ln x_i + F^E \quad (78)$$

En général, les règles de mélanges classiques sont basées sur le fait qu'il n'y pas d'interactions entre les hydrocarbures, les grandeurs d'excès sont donc supposées négligeables. La deuxième méthode consiste à introduire les termes d'excès dans la formule suivante :

$$P_m = \sum P_i x_i + P^E \quad (79)$$

Avec :

- P_m : Propriété du mélange;
- P_i : Propriété des corps purs i;
- P^E : Propriété d'excès;
- x_i : Fractions molaires des corps purs i .

Les propriétés d'excès sont calculées à partir des polynômes de type Redlich-Kisler [22], cités ci dessous :

➤ **Pour les mélanges binaires [36] :**

$$P_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^{i=N} A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (80)$$

Avec :

- x_1 et x_2 : Compositions molaires des corps purs 1 et 2.
- N : Ordre du modèle proposé (nombre de mélanges).
- A_i : Paramètres calculés par la régression.

➤ **Pour les mélanges ternaires [36]:**

$$P_{123}^E = P_{12}^E + P_{13}^E + P_{23}^E + (A' + Bx_3)x_1 x_2 x_3 \quad (81)$$

A' et B : Paramètres calculés par la régression.

P_{12}^E , P_{13}^E et P_{23}^E : sont calculées à partir de l'équation des mélanges binaires.

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement des modèles pour la prédiction de la tension superficielle à 20°C et de la viscosité cinématique à 20°C pour les mélanges binaires et ternaires.

VI-2-2-2-1 Tension superficielle à 20 °C :

Les résultats obtenus suite à l'analyse des données expérimentales par la procédure de régression sont regroupés dans les tableaux suivants pour les différents mélanges :

➤ **Mélanges binaires :**

Mélanges binaires	E%			E% moy
	(Par+Nap)	(Par+Aro)	(Nap+Aro)	-
Règle de mélange classique	8,5	14,7	13,4	12,2
Modèle proposé	0,0	0,1	0,0	0,03

Tableau (41) : Les écarts moyens enregistrés par la règle de mélange et le modèle proposé pour les mélanges binaires

➤ **Mélanges ternaires :**

	E%
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques
Règle de mélange classique	17,0
Modèle proposé	0,0

Tableau (42) : Les écarts moyens enregistrés par la règle de mélange et le modèle proposé pour les mélanges ternaires

Nous remarquons que pour les mélanges binaires le modèle est fiable, à partir de N égal à 15 pour les mélanges (Par+Nap), N égale à 16 pour les mélanges (Par +Aro) et N égale à 11 pour les mélanges (Nap+Aro), de même pour les mélanges ternaires le modèle donne des résultats satisfaisants est cela à partir de N égale à 3 pour chaque mélanges binaires. Nous constatons d'après les résultats des tableaux précédents, que les modèles proposés sont ceux qui se rapprochent le plus de la référence.

Les différents paramètres calculés à partir de la régression sont donnés dans les tableaux suivants ainsi que la figure (32), en présentant les écarts moyens en fonction des modèles proposées et les règles de mélanges classiques pour les mélanges binaires et ternaires:

Tableau (43) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires

Paramètres	Mélanges binaires		
	(Par+Nap)	(Par+Aro)	(Nap+Aro)
A ₁	6,39366396624688E+01	-1,46392645503988E+02	-1,51564325466844E+01
A ₂	-8,29792094386118E+02	-2,54373049416519E+03	6,01494043968045E+00
A ₃	-7,20197526927614E+04	9,46502155546003E+04	1,16345869815763E+03
A ₄	-8,47987963431531E+05	2,85325599185288E+06	2,92067476866890E+03
A ₅	-1,80500274681371E+06	2,84481508619563E+07	-3,73543718162747E+04
A ₆	1,81048897627106E+07	1,18995827248348E+08	-5,84095201198880E+04
A ₇	7,91733256421075E+07	4,71133277187409E+07	2,50801761735572E+05
A ₈	-7,92747784488201E+07	-1,40672405144668E+09	2,59570485958948E+05
A ₉	-7,72537565803173E+08	-4,78539056566632E+09	-5,89889097988814E+05
A ₁₀	-4,35647020031662E+08	-3,04117158729581E+09	-3,29624603597189E+05
A ₁₁	2,68508683471202E+09	1,49951231516389E+10	4,42787636999420E+05
A ₁₂	3,63140077675886E+09	3,55185881521307E+10	-
A ₁₃	-2,16284040822539E+09	2,14407590524434E+10	-
A ₁₄	-6,18513824542671E+09	-1,87296652567690E+10	-
A ₁₅	-2,90479977918782E+09	-3,06485761693031E+10	-
A ₁₆	-	-1,14214027339077E+10	-

Tableau (44) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges ternaires

Paramètres	Mélanges ternaires
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques
A ₁	2,18062705093449E+02
A ₂	1,60439784677331E+03
A ₃	3,91097811402010E+03
A' ₁	-2,78282336978831E+02
A' ₂	1,64994381432032E+03
A' ₃	7,16318355441219E+03
A'' ₁	-1,44800905104195E+02
A'' ₂	3,47352020427933E+02
A'' ₃	-1,38446868672066E+03
A'	-1,92764745652153E+02
B	3,48744173934303E+03

Avec : A₁ A₂ A₃ : Paramètres des mélanges (Par+Nap);
 A'₁ A'₂ A'₃ : Paramètres des mélanges (Par+Aro);
 A''₁ A''₂ A''₃ : Paramètres des mélanges (Nap+Aro).

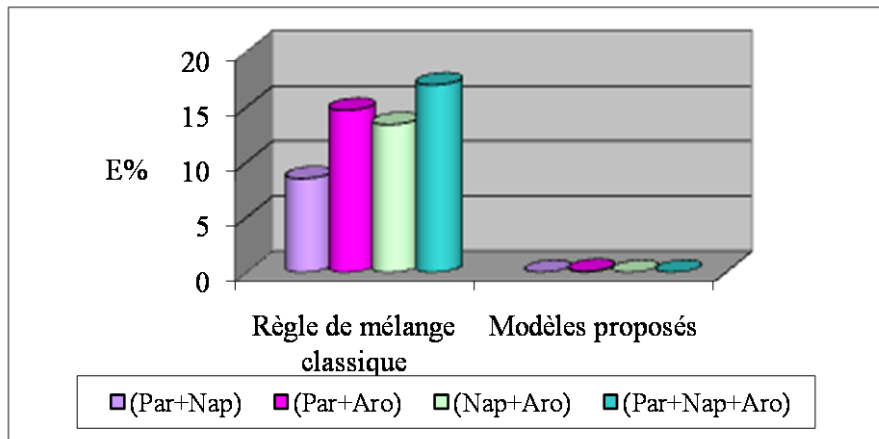


Figure (32) : Comparaison entre la règle de mélange classique (moyenne arithmétique) et les modèles proposés pour les mélanges binaires et ternaires

VI-2-2-2-2 Viscosité cinématique à 20 °C :

Dans les tableaux suivants, nous avons regroupé les résultats relatifs aux écarts moyens enregistrés par la règle de mélange classique (arithmétique) et le modèle proposé testés sur la viscosité cinématique à 20°C, pour les mélanges binaires et ternaires.

➤ Mélanges binaires :

Mélanges binaires	E%			E% _{moy}
	(Par+Nap)	(Par+Aro)	(Nap+Aro)	-
Règle de mélange classique	12,8	13,1	9,8	11,9
Modèle proposé	0,0	1,4	0,0	0,5

Tableau (45) : Les écarts moyens enregistrés par la règle de mélange et le modèle proposé pour les mélanges binaires

➤ Mélanges ternaires :

	E%
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques
Règle de mélange classique	14,8
Modèle proposé	0,0

Tableau (46) : Les écarts moyens enregistrés par la règle de mélange et le modèle proposé pour les mélanges ternaires

Nous avons pris les mêmes ordres que la tension superficielle, c'est-à-dire les mêmes nombres de "N". L'analyse des données par la régression a permis de confirmer la fiabilité des modèles proposés pour les mélanges binaires et ternaires. Cela signifie que les grandeurs d'excès jouent un rôle très important pour la prédiction des propriétés non additives.

Les différents paramètres calculés par la régression multilinéaire sont donnés dans les tableaux suivants pour les mélanges binaires et ternaires. Nous présentons également la figure (33) donnant les écarts moyens enregistrés par la règle de mélange classique et les modèles proposés.

Tableau (47) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires

Paramètres	Mélanges binaires		
	(Par+Nap)	(Par+Aro)	(Nap+Aro)
A ₁	-9,04039918065685E+00	-2,52472237920788E+00	-7,01579441054851E-01
A ₂	1,71564550525519E+02	-4,23164952795199E+01	5,32472614330020E+00
A ₃	1,11740993948226E+04	1,60471348190113E+03	1,04311678653352E+02
A ₄	1,25308235601336E+05	4,71052084798258E+04	-6,86062146082596E+01
A ₅	2,50746809067152E+05	4,11005681210958E+05	-2,95695818592321E+03
A ₆	-2,70455562265373E+06	1,15894129928483E+06	7,94167686172774E+02
A ₇	-1,15265407313857E+07	-2,52881435803599E+06	1,90953543424382E+04
A ₈	1,21770937513065E+07	-2,18088737174535E+07	-2,96205511724963E+03
A ₉	1,13359011166221E+08	-3,45699046794797E+07	-4,62411345802950E+04
A ₁₀	6,14516117301893E+07	4,97814497856574E+07	3,30753109863796E+03
A ₁₁	-3,95676140903633E+08	2,18857734058475E+08	3,84316195177272E+04
A ₁₂	-5,28267244602588E+08	1,87774717005370E+08	-
A ₁₃	3,21991110919530E+08	-1,59902445490758E+08	-
A ₁₄	9,05052553098234E+08	-3,97358997843463E+08	-
A ₁₅	4,23189012270471E+08	-2,59565580990991E+08	-
A ₁₆	-	-5,66838553010439E+07	-

Tableau (48) : Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges ternaires

Paramètres	Mélanges ternaires
	Paraffines-Naphtènes-Aromatiques
A ₁	3,09023405982168E+00
A ₂	-1,55900181726149E+01
A ₃	5,32898164500780E+01
A' ₁	6,38245033384502E+00
A' ₂	-4,10437167386655E-01
A' ₃	2,69286185790092E+01
A'' ₁	-2,93135310587381E+00
A'' ₂	-9,65972377625286E+00
A'' ₃	-2,08352665469269E+01
A'	-9,26671072207614E+00
B	-4,71652297172231E+01

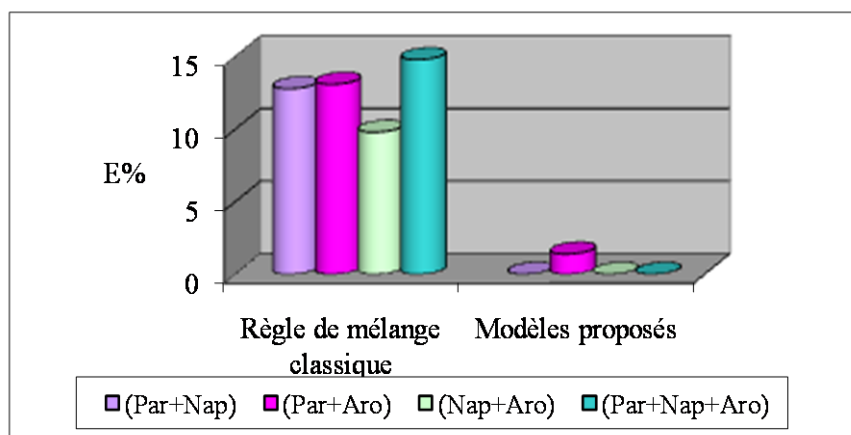


Figure (33) : Comparaison entre la règle de mélange classique et les modèles proposés pour les mélanges binaires et ternaires

VI-3- Application des corrélations de contribution de groupes établies au calcul de la tension superficielle à 20 °C d'une fraction légère :

● Introduction :

Dans cette partie, nous nous sommes proposés d'appliquer les corrélations établies dans le chapitre (V), à une fraction pétrolière légère, issue de la distillation TBP d'un pétrole algérien. En effet, s'agissant d'une fraction étroite de ce pétrole brut, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître la composition détaillée en constituant individuels (voir tableau (49)). L'application des règles d'additivité classiques pour calculer la tension superficielle moyenne à 20°C de cette fraction.

● Méthodologie :

Le calcul de la tension superficielle à 20°C d'une fraction légère issue de la distillation TBP d'un pétrole algérien, a consisté dans un premier temps, au calcul de la propriété étudié de tous les constituant présent dans la fraction en utilisant les corrélations de contribution de groupes établies puis, dans un deuxième temps, à la détermination de la propriété moyenne de mélange au moyen des règles de mélanges appropriées.

La propriété ainsi calculée, est comparée aux valeurs théoriques prises comme références. Cette dernière est obtenue en appliquant les règles de mélange à partir des données de la tension superficielle tirée des tables. D'autres méthodes de calcul disponibles dans la littérature sont également utilisées pour évaluer la propriété étudiée et tester ainsi les performances de notre méthode. Nous avons résumé les principaux résultats obtenus dans le tableau (50) dans lequel nous avons reporté les écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.

Tableau (49): Composition par CPG de la fraction pétrolière issue de la distillation du pétrole brut Algérien

N°	Constituants	% massique
1	n-Butane	0,03
2	i-Pentane	0,15
3	n-Pentane	0,71
4	2,2-Diméthylbutane	0,03
5	2,3-Diméthylbutane	0,70
6	2-Méthylpentane	5,43
7	3-Méthylpentane	4,80
8	n-Hexane	30,46
9	2,2-Diméthylpentane	0,50
10	Méthylcyclopentane	8,51
11	2,4-Diméthylpentane	1,96
12	2,2,3-Triméthylbutane	0,19
13	Benzène	7,39
14	3,3-Diméthylpentane	0,38
15	Cyclohexane	12,49
16	2-Méthylhexane	6,91
17	2,3-Diméthylpentane	1,80
18	1,1-Diméthylcyclopentane	1,42
19	3-Méthylhexane	6,39
20	1-trans-3-Diméthylcyclopentane	1,46
21	1-cis-3-Diméthylcyclopentane	1,36
22	1-trans-2-Diméthylcyclopentane	2,23
23	n-Heptane	3,61
24	Méthylcyclohexane	0,80
25	2,2-Diméthylhexane	0,08
26	Ethylcyclopentane	0,04
27	Toluène	0,13
28	2,3-Diméthylhexane	0,06
	Total	100,00

Tableau (50) : Ecart moyens enregistrés par différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à 20°C d'une fraction légère.

		Fraction légère
Méthodes de calcul de la tension superficielle à 20°C (N/m)	Intervalle	75-80°C
	Température	350,5 K
	Théorie (référence)	0,0211
	Contribution de groupes avec interactions	0,02112
	Ecart moyens	0,08
	Contribution de groupes sans interactions	0,0210
	Ecart moyens	0,47
	Brock et Bird	0,0200
	Ecart moyens	5,21
	Boundi	0,0206
	Ecart moyens	2,37

L'examen des différents écarts moyens montre d'une manière générale, la méthode de contribution de groupes avec interactions fournit les plus faibles écarts pour la propriété étudiée, comparativement aux autres méthodes de calcul.

VI-4-Conclusion :

Pour conclure cette partie, nous pouvons constater que pour la première méthode élaborée, les écarts enregistrés par rapport aux méthodes de référence sont faibles cela explique que les termes inter et intramoléculaires, en utilisant les différents groupements d'interactions jouent un rôle important pour la prédiction des propriétés étudiées.

S'agissant de la deuxième méthode proposée, celle-ci présente un intérêt très important, en introduisant les termes d'excès dans la formule des règles de mélanges classiques, les écarts enregistrés sont meilleurs par rapport aux données expérimentales d'une part, et par rapport à la première méthode d'autre part.

Concernant la fraction légère, nous pouvons affirmer que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour la tension superficielle s'appliquent correctement aux mélanges de compositions finies. Les écarts enregistrés par rapport aux valeurs de référence sont de même ordre de grandeur que celles obtenus dans le cas des hydrocarbures purs.


Les modèles obtenus par les mélanges binaires et ternaires restent valables pour nos mélanges, l'utilisation pour d'autres mélanges ainsi que les fractions pétrolières donnent des écarts importants, cela est dû au manque de données expérimentales.




CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette étude, nous avons élaboré deux nouvelles orientations de calcul.

 La première a concerné les méthodes de contribution de groupes avec interactions pour la prédiction de trois propriétés physiques non additives, température de congélation, tension superficielle à 20°C et la viscosité dynamique à 210°F pour les corps purs. Nous avons procédé à l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes, en tenant compte des termes d'interactions entre groupements pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures purs de types normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphtènes et aromatiques. Cette orientation comporte trois comparaisons, la première entre la méthode de contribution de groupes avec interactions tenant les termes correctifs (MAC) et la méthode de contribution de groupes avec interactions sans tenir compte des termes correctifs (MSC). La deuxième entre la méthode de contribution de groupes avec interactions (MGAI) et la méthode de contribution de groupes sans interactions (MGSI). Enfin la troisième comparaison entre la méthode établie et les méthodes de la littérature. Les résultats obtenus ont montré que les corrélations établies sont fiables et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables pour les propriétés étudiées. Comparées à d'autres méthodes de contribution de groupes (MAC, MGSI et les méthodes de la littérature), nos corrélations ont enregistré d'une part des déviations standards moyennes de même ordre par rapport à la méthodes MAC, ceci nous mène à constater que les termes correctifs ne jouent pas un rôle important dans notre modèle ou exactement que les termes correctifs sont inclus dans les termes d'interactions, et d'autre part nous avons enregistré de meilleurs résultats par rapport à la méthode de contribution de groupes sans interactions et aux méthodes de la littératures. Cela signifie que les interactions et la distinction des groupements jouent un rôle important pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques.

 La deuxième orientation a porté quant à elle, l'établissement de nouvelles règles de mélanges. Nous avons proposé deux modèles, le premier consiste à améliorer les règles de mélanges classiques en introduisant des termes d'interactions inter et intramoléculaires, le deuxième, d'ajouter le terme d'excès dans l'équation de règle de mélange. Les paramètres de ces modèles proposés ont été déterminés en effectuant des régressions multilinéaires à partir des mélanges binaires et ternaires des hydrocarbures purs de familles chimiques différentes. Les résultats de la tension superficielle à 20°C et la viscosité cinématique à 20°C estimées par les modèles proposés concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Mais ces modèles restent valables pour nos mélanges, l'utilisation pour d'autres mélanges donne des écarts importants, cela est dû au manque de données expérimentales. Dans le but d'appliquer les corrélations établies par les hydrocarbures purs à des fractions légères, pour la prédiction de la tension superficielle à 20°C.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons affirmé que la méthode de contribution de groupes avec interactions s'applique correctement aux mélanges de compositions finies, en utilisant les règles de mélanges conventionnelles.

Une suite de cette étude, à étendre les méthodes à d'autres propriétés physiques, telles que les propriétés citriques et thermiques. S'agissant des mélanges, il est nécessaire de disposer de plus de résultats expérimentaux, pour pouvoir extrapoler éventuellement aux fractions pétrolières.

Enfin, il reste à suggérer d'autres orientations notamment. L'application de la méthode de réseaux de neurones artificiels, en utilisant toutes les interactions moléculaires pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs. Concernant les mélanges nous proposons d'utiliser les méthodes de contribution de groupes telle que la méthode UNIFAC et autres.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dictionnaire du pétrole **Yves Barbier**. SCM. Paris 1980.
- [2] Petit Larousse illustré. Direction éditoriale: **Patrice Maubourguet**. Parie 1991.
- [3] **X. Normand, A. Teil** : L'industrie du raffinage du pétrole, leçons sommaires Tome (1) 1985.
- [4] **C.E-Chitour** : Raffinage thermodynamique des fluides réels Tome (3). Ed. OPU 1999.
- [5] Faites connaissance avec les hydrocarbures. Imprimerie SONATRACH 1988.
- [6] **P-Wuithier** : le pétrole, raffinage et génie chimique. Tome (1) .Ed. Technip. Paris 1972.
- [7] **C.E.Chitour**: Raffinage du pétrole. Ed. OPU 1983.
- [8] **G - Lefebvre** : Chimie des hydrocarbures. Ed. Technip,1965.
- [9] **Paul Arnaud** : Cours de Chimie Organique, 15^e édition Paris 1990.
- [10] **V. Proskorakov, A. Drablakine** : La chimie du pétrole et du gaz. Ed. Mir. Moscow 1981.
- [11] **F-Souahi** : Contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborés. Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 1999.
- [12] **J.P-Wauquier** : le raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication. Tome (1). Ed. Technip, Paris 1994.
- [13] **J. C. Guibet** : Carburant et moteurs Tome (1). Ed. Technip 1997.
- [14] Recueil de normes françaises, produit pétrolières combustibles liquides, Tome (1). Ed. AFNOR 1985.
- [15] **M-Benadj** : Etude physico-chimique et l'analyse d'une coupe pétrolière. Thèse de Magister en chimie USTHB 1992.
- [16] **N-Skander** : Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations. Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 2004.
- [17] Recherche sur Internet site : info@kruss.de.
- [18] **C.E.Chitour**: Les corrélations sur les propriétés physico-chimiques des fluides pétroliers CRD 2000 ,
- [19] **C.E.Chitour**: Raffinage du pétrole, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières .Ed. OPU 1999.
- [20] **P-Wuithier** : Distillation dans l'industrie du pétrole. Ed. Technip. Paris 1956.
- [21] **L-Goual, N-Skander** : Etude analytique d'un nouveau pétrole brut Algérien de HRM. Thèse d'ingénieur sous la direction de professeur C.E. Chitour Département Génie Chimique l'ENP d'Alger 1993.

- [22] **J-Vidal** : Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière .Ed. Technip. Paris 1997.
- [23] Recueil de normes françaises, produit pétrolières, huiles et graisses industrielles Tome (2). Ed. AFNOR 1985.
- [24] **P-Wuithier** : le pétrole brut, fractions pétrolières. Tome (1) .Ed. Technip. Paris 1973.
- [25] Book of ASTM standards. Part (17) décembre 1986.
- [26] **J.B. Maxwell** : Data book of hydrocarbons, application to process engineering 1968.
- [27] Journal of technology. Serie D, Volume 11.N° 1 ENP. International publication 1995.
- [28] **J.P-Wauquier** : Le raffinage du pétrole, procédés de séparations. IFP. Technip, Paris 1998.
- [29] **O. Rebas, N. Sennad** : Contribution à la caractérisation de trois bruts Algériens aux moyens des méthodes expérimentales et corrélatives. Thèses d'ingénieur en génie chimique à l'USTHB2001.
- [30] Recherche sur Internet "Méthodes physiques d'analyse".
- [31] **W. Volk** : Applied statistics for engineers 2nd edition Mc Graw Hill company copyright 1956.
- [32] **A.Moujallon** : Introduction à la méthode statique, librairie Vuibert. 3^{ème} édition, Paris 1961
- [33] **B. Gras :Méthodes statistiques** DUNOD, nouveau tirage. Paris 1986
- [34] **G. Calot, H. Hierche** : Cours de statistique de descriptives, Volume (6). DUNOD, Paris 1965.
- [35] **S-Benselama** : Etablissement de nouvelles règles de mélanges pour le calcul des propriétés physique des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières. Thèse Magister sous la direction de professeur C.E-Chitour à l'ENP d'Alger 2003.
- [36] **G. Boukais-Belarbia** : Propriétés thermodynamiques et interactions moléculaires dans les mélanges d'alcyne avec quelques composés oxygénés des hydrocarbures aliphatiques. Thèse de doctorat sous la direction de professeur A. Ait Kaci à l'USTHB 1999.
- [37] **Techniques de l'ingénieur**, traité les constantes physico-chimiques, tension superficielle (K476-33).
- [38] Joback, K.G.(1984) S.M Thesis in Chemical Engineering, Massachusset Institute of Technology, Camdridge, 2.
- [39] Constantinou, L. et Gani, R. (1994) AichE Journal, 40 , 10, 1697-1710. Et Constantinou, L. et Gani, R. et O'Connell, J.R. (1995) Fluid Phase Equilibria, 103, 11-22.
- [40] Riazi, M.R. et El Sahhaf, T.A.(1995) Ind. Eng. Chem. Res.,34, 11 ,4145-4148.
- [41] Brock, J.P. et Bird, R.B.(1955) AichE Journal,1, 174.

[42] Boundi, cité par Hwang, Tsonopoulos, Cunningham et Wilson, (1982), Ind. Ing. Chem. Pross.Des. Dev, 21.

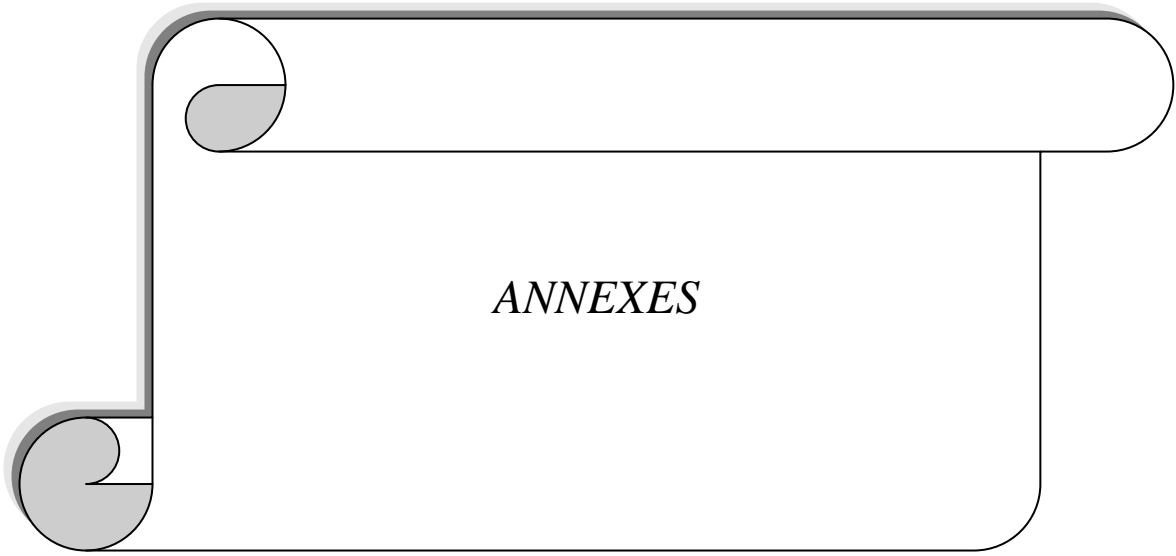
[43] R.C. Reid, Prausnitz et T.K.Shrwood, "The properties of gases and liquids", 3^{ème} édition Mac Graw Hill, 1977.

Bases de données consultées

American Petroleum Institute (1983), technical Data book Washington DC.

American Petroleum Institute (1988), technical Data book Washington DC.

DIPPR (1995) Design Institute of Chemical Engineers. Data Compilation of Pure Compound Properties et. TRC Tables (1994) Thermodynamic Data Base, version 1.3.



ANNEXES

ANNEXE 1 :

Exemple :

La famille chimique " les alcynes " [Nombres de molécules 50, intervalle C₅-C₄₀] pour l'estimation de la température de congélation

<i>Groupements principaux d'interactions</i>	<i>Nombre de molécules</i>
-CH ₂ -CH ₂ -C≡	40
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	39
CH≡C-CH ₂ -	39
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	36
-C≡C-CH ₂ -	7
CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -CH ₃	6
CH ₃ -CH ₂ -C≡	5
-C≡C-CH ₃	5
CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -CH ₂ -	4
CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -C≡	4
-C≡C- $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -	3
CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -CH ₃	2
- $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -CH ₂ -C≡	2
CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -CH ₂ -	1
-CH ₂ -CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{H}$ -	1

ANNEXE 2 :

Moyenne harmonique :

Tension superficielle à 20°C:

➤ {Mélanges (Par+Nap)}

Tableau (1): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Par+Nap)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Nap)}	
Groupements principaux d'interactions intramoléculaires	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-3,19018585098693E+00
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2,21960174729529E-01
		-CH ₃ ...-CH ₃	1,55438722789985E+00
	Naphtènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	-3,19018585127419E+00
		CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} -	2,38187871486954E+00
		-CH _{2c} -CH _c -CH _{2c} -	1,40387134058486E+00
		-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c -	1,21910691498728E-01
	Groupements d'interactions intermoléculaires	Paraffines + Naphtènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}
-CH _{2P} ...-CH _{2N} -			9,38396735065570E+00
-CH _{3P} ...-CH _{2N} -			5,36443646016443E+00
-CH _{3P} ...-CH _N -			6,93319101319189E-01
-CH _{2P} ...-CH _N -			-6,40814705064771E-01
-CH _{2P} ...-CH _{3N}			6,93319101319178E-01

➤ {Mélanges (Par+Aro)}

Tableau (2): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Par+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,62548362594776E+00
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2,02161226902115E-01
		-CH ₃ ...-CH ₃	5,50707212026563E+00
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,13760299040136E+00
		=CH-CH=Ç-	-1,95538477796701E+01
		-CH=CH-Ç=	1,42469844226215E+01
		-CH=Ç-CH=	5,50707212026635E+00
		-CH _{2r} -Ç=CH-	1,13760299040365E+00
		-CH _{2r} - ^h Ç-CH=	-3,23808704193718E+00
		CH _{3r} -CH _{2r} -Ç=	-2,72056146673228E+00
CH _{3r} - ^b Ç=CH-	3,87440695731863E+01		
CH _{3r} - ^h Ç-CH=	6,62418788611851E+00		
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	-1,15453326020040E+01
		-CH _{2P} ...(-CH=) _A	-1,15453326020101E+01
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	-1,15453326020046E+01
		-CH _{2P} ...-CH _{3A}	7,61946138021852E+00
		-CH _{3P} ...-CH _{2A} -	7,61946138022588E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{2A} -	-2,01248157625091E+01
		-CH _{3P} ...(-Ç=) _A	-2,01248157625034E+01
		-CH _{2P} ...(-Ç=) _A	-2,01248157624105E+01

➤ {Mélanges (Nap+Aro)}

Tableau (3): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Nap+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Naphtènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	7,74916357582710E-01
		CH _{3r} -C _{HC} -CH _{2c} -	4,73201953119128E-01
		-CH _{2c} -C _{HC} -CH _{2c} -	4,73201953118337E-01
		-CH _{2c} -CH _{2c} -C _{HC} -	6,34110600777050E-01
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	9,84287278729830E-01
		=CH-CH=C-	9,21446542109612E-01
		-CH=CH-C=	9,21446542113703E-01
		-CH=C-CH=	2,46760519304985E+00
		CH _{3r} -C ^H -CH=	9,21446542109612E-01
		CH _{3r} -C ^H -CH-	9,21446542109621E-01
		CH _{3r} -CH _{2r} -C=	5,53808613970944E+00
		-CH _{2r} -C ^H -CH=	-7,01665114591941E-01
		-CH _{2r} -C=CH-	-2,40333329455031E+00
		-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _{2r} -	-7,01665114591941E-01
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Naphtènes + Aromatiques	-CH _{2N} -...(-CH=) _A	7,47683523090981E+00
		-CH _{2N} -...-CH _{3A}	1,34053841254335E+00
		-CH _{2N} -...(-C=) _A	1,34053841254335E+00
		-CH _{2N} -...-CH _{2A} -	1,34053841254335E+00
		-C _{HN} -...(-CH=) _A	1,38265465754681E+00
		-C _{HN} -...-CH _{3A}	1,38265465754681E+00
		-C _{HN} -...(-C=) _A	9,87647960831234E-01
		-CH _{3N} -...(-CH=) _A	9,87647960831233E-01
		-CH _{3N} -...-CH _{3A} -	8,39563511289998E-01
		-CH _{3N} -...(-C=) _A	8,39563511429579E-01

➤ {Mélanges (Par+Nap+Aro)}

Tableau (4): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la tension superficielle pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Nap+Aro)}	
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Naphènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}	1,43737930481880E+04
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{2N} ⁻	-1,11833136426854E+03
		-CH _{3P} ...-CH _{2N} ⁻	6,58738987644095E+03
		-CH _{3P} ...-CH _N ⁻	1,43737930481881E+04
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{3N}	-6,80222378930755E+01
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _N ⁻	7,78052701966344E+03
	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	-8,11173630500427E+03
		-CH _{2P} ⁻ ...(-CH=) _A	-3,05407103558772E+03
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	1,19352485615797E+04
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{3A}	2,30913470750106E+03
		-CH _{3P} ...-CH _{2A} ⁻	3,90738613568006E+03
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{2A} ⁻	1,69215470793329E+03
	Naphènes + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-C=) _A	1,19352485615795E+04
		-CH _{2P} ⁻ ...(-C=) _A	-2,70143316879529E+03
		-CH _{2N} ⁻ ...(-CH=) _A	4,70454816520767E+03
		-CH _{2N} ⁻ ...-CH _{3A}	-5,07671138278222E+03
		-CH _{2N} ⁻ ...(-C=) _A	-5,07671138278307E+03
		-CH _{2N} ⁻ ...-CH _{2A} ⁻	5,13540959838870E+02
Naphènes + Aromatiques	-CH _N ⁻ ...(-CH=) _A	-8,88055780256821E+02	
	-CH _N ⁻ ...-CH _{3A}	-4,44427890129692E+03	
	-CH _N ⁻ ...(-C=) _A	-4,44427890129701E+03	
	-CH _{3N} ...(-CH=) _A	-8,88055780256843E+02	
	-CH _{3N} ...-CH _{3A} ⁻	-4,44427890129690E+03	
	-CH _{3N} ...(-C=) _A	-4,44427890129691E+03	

Viscosité cinématique à 20°C :

➤ {Mélanges (Par+Nap)}

Tableau (5): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires(Par+Nap)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Nap)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2,95590530508587E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	5,43753182365549E-03
		-CH ₃ ...-CH ₃	3,73043081799321E-02
	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	2,95590530508818E-01
		CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} -	4,04425571169184E-01
		-CH _{2c} -CH _c -CH _{2c} -	-5,95386399716672E-01
		-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _c -	3,47882029393886E-01
	<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Naphènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}
-CH _{2P} ...-CH _{2N} -			3,56582691783162E-01
-CH _{3P} ...-CH _{2N} -			1,81132915650832E-01
-CH _{3P} ...-CH _N -			5,20909451515310E-01
-CH _{2P} ...-CH _N -			-9,58142638330396E-01
-CH _{2P} ...-CH _{3N}			5,20909451515252E-01

➤ {Mélanges (Par+Aro)}

Tableau (6): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires (Par+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Paraffines	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,05093219343198E-01
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-3,38030977935764E-03
		-CH ₃ ...-CH ₃	-1,03195625177229E+00
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,98943855284354E-02
		=CH-CH=Ĉ-	1,72813731649504E+00
		-CH=CH-Ĉ=	-3,83644775900375E-02
		-CH=Ĉ-CH=	-1,03195625177226E+00
		-CH _{2r} -Ĉ=CH-	1,98943855284070E-02
		-CH _{2r} -Ĉ ^h -CH=	5,04018013250533E-02
		CH _{3r} -CH _{2r} -Ĉ=	1,62526588906098E-02
CH _{3r} -Ĉ=CH-	6,50786105474390E-01		
CH _{3r} -Ĉ ^h -CH=	1,54993251714343E-01		
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	7,37864251603383E-01
		-CH _{2P} ...(-CH=) _A	7,37864251603301E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	7,37864251603415E-01
		-CH _{2P} ...-CH _{3A}	2,42282097079423E+00
		-CH _{3P} ...-CH _{2A} -	2,42282097079418E+00
		-CH _{2P} ...-CH _{2A} -	-1,95867007642573E-01
		-CH _{3P} ...(-Ĉ=) _A	-1,95867007642492E-01
		-CH _{2P} ...(-Ĉ=) _A	-1,95867007642571E-01

➤ {Mélanges (Nap+Aro)}

Tableau (7): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges binaires (Nap+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Nap+Aro)}	
<i>Groupements principaux d'interactions intramoléculaires</i>	Naphènes	-CH _{2c} -CH _{2c} -CH _{2c} -	2,78820677480588E-02
		CH _{3r} -ϕCH _c -CH _{2c} -	2,64537210648064E-02
		-CH _{2c} -ϕCH _c -CH _{2c} -	2,64537210647777E-02
		-CH _{2c} -CH _{2c} -ϕCH _c -	-3,17060752504250E-02
	Aromatiques	=CH-CH=CH-	1,57893499573220E-03
		=CH-CH=ϕ-	7,89473480991911E-03
		-CH=CH-ϕ=	7,89473480942188E-03
		-CH= $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH=	1,06076158133311E-01
		CH _{3r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH=	7,89473480967219E-03
		CH _{3r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH=	7,89473480854173E-03
		CH _{3r} -CH _{2r} -ϕ=	1,76511802971994E-01
		-CH _{2r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH=	-4,71908113500697E-02
		-CH _{2r} -ϕ=CH-	-9,43816352572159E-02
		-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _{2r} -	-4,71908113499913E-02
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Naphènes + Aromatiques	-CH _{2N} ...(-CH=) _A	1,29927845706994E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{3A}	3,21502440283530E-01
		-CH _{2N} ...(-ϕ=) _A	3,21502440283611E-01
		-CH _{2N} ...-CH _{2A} -	3,21502440283598E-01
		-ϕCH _N ...(-CH=) _A	-3,85024001564437E-01
		-ϕCH _N ...-CH _{3A}	-3,85024001564248E-01
		-ϕCH _N ...(-ϕ=) _A	-6,52929180301689E-01
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	-6,52929180301760E-01
		-CH _{3N} ...-CH _{3A} -	3,74587062914695E-01
		-CH _{3N} ...(-ϕ=) _A	3,74587062922188E-01

➤ {Mélanges (Par+Nap+Aro)}

Tableau (8): Paramètres du modèle proposé pour la prédiction de la viscosité cinématique pour les mélanges ternaires (Par+Nap+Aro)

		Moyenne harmonique {Mélanges (Par+Nap+Aro)}	
<i>Groupements d'interactions intermoléculaires</i>	Paraffines + Naphènes	-CH _{3P} ...-CH _{3N}	1,17730147755408E+00
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{2N} ⁻	4,94204063331488E-02
		-CH _{3P} ...-CH _{2N} ⁻	6,47266140996097E-02
		-CH _{3P} ...-CH _N ⁻	1,17730147755408E+00
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{3N}	7,77097205393271E-01
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _N ⁻	7,81307609170621E-02
	Paraffines + Aromatiques	-CH _{3P} ...(-CH=) _A	-8,64023657680684E-02
		-CH _{2P} ⁻ ...(-CH=) _A	-3,97076877694990E-02
		-CH _{3P} ...-CH _{3A}	-5,26560437765634E-01
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{3A}	2,95008600495324E-01
		-CH _{3P} ...-CH _{2A} ⁻	-2,86122703224553E-01
		-CH _{2P} ⁻ ...-CH _{2A} ⁻	2,98997968499828E-01
		-CH _{3P} ...(-C=) _A	-5,26560437765652E-01
		-CH _{2P} ⁻ ...(-C=) _A	2,88101977282567E-01
	Naphènes + Aromatiques	-CH _{2N} ⁻ ...(-CH=) _A	5,32927481611367E-02
		-CH _{2N} ⁻ ...-CH _{3A}	-3,41320144337726E-01
		-CH _{2N} ⁻ ...(-C=) _A	-3,41320144337725E-01
		-CH _{2N} ⁻ ...-CH _{2A} ⁻	4,82596232495001E-02
		-CH _N ⁻ ...(-CH=) _A	4,74760586890952E-01
		-CH _N ⁻ ...-CH _{3A}	-1,62619706554522E+00
		-CH _N ⁻ ...(-C=) _A	-1,62619706554522E+00
		-CH _{3N} ...(-CH=) _A	4,74760586890953E-01
		-CH _{3N} ...-CH _{3A} ⁻	-1,62619706554522E+00
		-CH _{3N} ...(-C=) _A	-1,62619706554522E+00