



École Nationale Polytechnique  
Département Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

# Thèse de Doctorat en Science

Options : Génie Chimique

Présentée par :  
REBAS Ouardia  
Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulée

## Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires

Soutenue publiquement le 02/06/2016 devant le jury composé de :

|              |                           |                        |           |
|--------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| Président :  | BENYOUSSEF El Hadi        | Professeur             | E.N.P     |
| Examineurs : | DERRICHE Ratiba           | Professeur             | E.N.P     |
|              | AÏT KACI Ahmed            | Professeur             | U.S.T.H.B |
|              | GUERMOUCHE Moulay Hassane | Professeur             | U.S.T.H.B |
|              | EL HATTAB Mohamed         | Professeur             | Blida     |
| Rapporteur : | CHITOUR Chems Eddine      | Professeur             | E.N.P     |
| Invitées :   | KIES Fairouz              | Maître de Conférence B | E.N.P     |
|              | SKANDER Nachida           | Docteur                | Sonatrach |

**ENP 2016**





École Nationale Polytechnique  
Département Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

# Thèse de Doctorat en Science

Options : Génie Chimique

Présentée par :  
REBAS Ouardia  
Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulée

## Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires

Soutenue publiquement le 02/06/2016 devant le jury composé de :

|              |                           |                        |           |
|--------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| Président :  | BENYOUSSEF El Hadi        | Professeur             | E.N.P     |
| Examineurs : | DERRICHE Ratiba           | Professeur             | E.N.P     |
|              | AÏT KACI Ahmed            | Professeur             | U.S.T.H.B |
|              | GUERMOUCHE Moulay Hassane | Professeur             | U.S.T.H.B |
|              | EL HATTAB Mohamed         | Professeur             | Blida     |
| Rapporteur : | CHITOUR Chems Eddine      | Professeur             | E.N.P     |
| Invitées :   | KIES Fairouz              | Maître de Conférence B | E.N.P     |
|              | SKANDER Nachida           | Docteur                | Sonatrach |

**ENP 2016**

# Dédicaces

---

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes parents*

*À mes chères sœurs*

*À mes chers frères*

*À mes nièces*

*À la mémoire de mes grands parents*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À mes amies*

*Je dédie également ce travail aux personnes auprès de qui j'ai trouvé  
l'encouragement et l'aide*

*En fin je dédie cette thèse à toutes les personnes qui m'aiment et que j'aime...*

# Remerciements

---

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

*Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir guidé dans le bon choix afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Toute ma reconnaissance et mes remerciements à Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR, pour avoir assuré la direction de cette thèse. Merci pour sa vision globale et son caractère humain et aussi pour l'ensemble des orientations et conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ma thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, pour avoir consacré une partie de leur temps à la lecture de cette thèse et qui ont accepté d'évaluer mon travail.*

*Mes remerciements les plus sincères et respectueux à M<sup>r</sup> le professeur BENYOUSSEF El Hadi, Professeur à l'ENP pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et d'avoir honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères gratitude à M<sup>r</sup> AÏT KACI Ahmed et M<sup>r</sup> GUERMOUCHE Moulay Hassane, Professeurs à l'USTHB, ainsi que M<sup>r</sup> EL HATTAB Mohamed, Professeur à Blida et M<sup>me</sup> DERRICHE Ratiba, Professeur à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ma thèse et de faire partie du jury.*

*Je tiens, également, à remercier M<sup>me</sup> KIES Faïrouz Maître de conférences B à l'ENP et Docteur Skander Nachida, d'avoir honorés de leurs présences afin de juger ce travail.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à tous les enseignants du Départements de Génie Chimique pour leurs encouragements et leur soutien considérable.*

*Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à tous mes collègues du CRND et amis soient remerciés pour le soutien moral et l'aide efficace qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, en particulier Sabrina, Kaïssa, Neïla, Fatïha B, Asma et Fatïha A.*

*Comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux au près de qui j'ai grandi, ceux qui ont vécu chaque étape déterminante de ma vie et qui ont bien souvent caché leur angoisse pour m'encourager. C'est donc accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse mille mercis à mon père et ma mère. Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu présent quand j'avais besoin de quoique ce soit. Mes remerciements les plus vifs se dirigent à présent vers mes chères frères et sœurs, toujours là pour redonner un grand bol d'air frais et de motivation fraternelle: Said, Yacine, Ferroudja et Yasmina.*

*Un merci tout particulier aux personnes qui m'ont encouragé et qui m'ont soutenu moralement tout au long de ces années.*

---

# *RÉSUMÉS*



## تقييم خصائص النفط الخام و الكسور البترولية بطريقة مساهمة المجموعات مع التفاعلات الجزيئية

### تصلاخ

الهدف من هذه الدراسة هو إنشاء معادلات جديدة استناداً إلى مبدأ مساهمة المجموعات مع التفاعلات بين الجزيئات للنتنبؤ أكثر من عشرين خصائص: الحرارية، النقل، الضوئية، الترموديناميكية والمحددة من الهيدروكربونات النقية الذين ينتمون إلى أسر مختلفة: الالكانات؛ الالكانات المتفرعة؛ الالسنات؛ الالسينات؛ الالكانات الحلقية و العطريات. ولقد تحصلنا على نتائج مقبولة مقارنة مع تلك المحصل عليها من خلال استعمال طرق مقترحة في المراجع. حاولنا تطبيق هذه المعادلات الجديدة على الكسور البترولية من نوع النفط الخفيفة والمتوسطة والثقيلة، النتائج مقبولة نسبياً للأساليب المقترحة من قبل مؤلفين آخرين.

**الكلمات الرئيسية:** مساهمة الجماعات، التفاعلات بين الجزيئات، الهيدروكربونات النقية، الكسور البترولية، الخصائص: الحرارية، الحاسمة، النقل، الضوئية، الترموديناميكية والمحددة.

## Evaluation of the properties of crude oils and petroleum fractions by the group-contribution methods with molecular interactions

### Abstract

In this study, we establish new correlations to predict over twenty properties: thermals, criticals, of transports, optics, thermodynamics and specifics of pure hydrocarbons, belonging to various families; n-paraffins, iso-paraffins, alkenes, alkynes, naphthenes and aromatics. These correlations are based on the principle of group contributions with intramolecular interactions and they are compared with other methods and reveals better results. The new equations were also used to estimate the properties of petroleum fractions of different types light, medium and heavy. The comparison between predicted properties and those calculated by others correlations given in literature yields acceptable results.

**Keywords:** group-contribution, intramolecular interactions, pure hydrocarbons, petroleum fractions, properties: thermal, critical, transport, optic, thermodynamic and specific.

## Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires

### Résumé

L'objectif de cette présente étude est l'établissement de nouvelles corrélations basées sur le principe de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de plus d'une vingtaine de propriétés: thermiques, critiques, de transport, optiques, thermodynamiques et spécifiques des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphtènes et aromatiques. Comparées à d'autres méthodes de la littérature, elles présentent une bonne fiabilité. Dans une seconde approche, nous avons tenté d'appliquer ces nouvelles corrélations aux fractions pétrolières du type légères, moyennes et lourdes, les résultats s'avèrent acceptables relativement aux méthodes proposées par d'autres auteurs.

**Mots clés:** Contribution de groupes, interactions intramoléculaires, Hydrocarbures purs, fractions pétrolières, propriétés: thermiques, critiques, de transport, optiques, thermodynamiques et spécifiques.



# *TABLE DES MATIÈRES*



# TABLE DES MATIÈRES

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| ABRÉVIATIONS ET NOTATION    |    |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... | 20 |

## CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

|   |           |
|---|-----------|
| I. Introduction.....  | 24        |
| <b>I.1 Pétrole brut et coupes pétrolières.....</b>  | <b>24</b> |
| I.1.1 Description générale du pétrole brut.....   | 24        |
| I.1.2 Description générale des coupes pétrolières .....   | 25        |
| I.1.3 Composition chimique .....  | 26        |
| I.1.3.1 Les Hydrocarbures .....   | 26        |
| I.1.3.1.1 Les paraffines.....   | 26        |
| I.1.3.1.2 Les naphènes.....   | 27        |
| I.1.3.1.3 Les oléfines .....  | 28        |
| I.1.3.1.4 Les aromatiques .....   | 28        |
| I.1.3.1.5 Les autres hydrocarbures .....  | 29        |
| I.1.3.2 les composés hétéroatomiques .....  | 29        |
| I.1.3.2.1 Les composés soufrés .....  | 30        |
| I.1.3.2.2 Les composés azotés .....   | 31        |
| I.1.3.2.3 Les composés oxygénés .....   | 31        |
| I.1.3.2.4 Les composés organométalliques .....  | 32        |
| I.1.3.3 les composés asphalténiques.....  | 32        |
| I.1.4 Conclusions sur le pétrole brut et coupes pétrolières.....                                  | 34        |
| <b>I.2 Techniques de caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières. 35</b> |           |
| I.2.1 Caractérisation par des analyses globales .....   | 35        |
| I.2.1.1 Densité .....   | 35        |
| I.2.1.2 Indice de réfraction .....  | 36        |
| I.2.1.3 Masse molaire moyenne .....   | 36        |
| I.2.1.4 Point éclair .....  | 37        |
| I.2.1.5 Point d'écoulement et le point de trouble .....   | 37        |
| I.2.1.6 Point d'aniline.....  | 37        |
| I.2.1.7 Viscosité.....  | 38        |
| I.2.1.8 Tension de vapeur .....   | 38        |

|   |           |
|---|-----------|
| I.2.1.9 Pouvoir calorifique.....  | 38        |
| I.2.1.10 Teneur en résidu de carbone Conradson .....                        | 39        |
| I.2.1.11 Nombre d'octane .....  | 39        |
| I.2.1.12 Indice de cétane.....  | 41        |
| I.2.1.13 Teneur en eau et sédiments .....                                   | 41        |
| I.2.1.14 Indice d'acidité.....  | 41        |
| I.2.1.15 Teneur en soufre .....   | 42        |
| I.2.2 Caractérisation par familles physico-chimiques .....                  | 42        |
| I.2.2.1 La distillation .....   | 42        |
| I.2.2.2 Fractionnement par solubilité .....                                 | 43        |
| I.2.2.2.1 Le désasphaltage .....  | 43        |
| I.2.2.2.2 L'extraction liquide-liquide.....                                 | 43        |
| I.2.2.3 Techniques chromatographiques .....                                 | 43        |
| I.2.2.3.1 La séparation moléculaire .....                                   | 44        |
| I.2.2.3.2 La distillation simulée.....                                      | 45        |
| I.2.2.3.3 L'analyse SARA.....   | 45        |
| I.2.2.4 La spectrométrie de masse .....                                     | 46        |
| I.2.2.5 La résonance magnétique nucléaire (RMN) .....                       | 47        |
| I.2.2.6 RMN de l'hydrogène (RMN 1H).....                                    | 47        |
| I.2.2.7 RMN du carbone (RMN 13C) .....                                      | 48        |
| I.2.2.8 La détection des fonctions chimiques .....                          | 48        |
| I.2.2.9 l'analyse élémentaire .....   | 48        |
| I.2.3 Conclusion sur la caractérisation analytique.....                     | 50        |
| <b>I.3 Raffinage.....</b>   | <b>51</b> |
| I.3.1 Introduction.....   | 51        |
| I.3.2 Les procédés de fractionnement .....                                  | 51        |
| I.3.2.1 La distillation atmosphérique du pétrole brut .....                 | 51        |
| I.3.2.2 La distillation sous vide du résidu atmosphérique .....             | 51        |
| I.3.2.3 Autres procédés de fractionnement.....                              | 52        |
| I.3.3 Les procédés de transformation des coupes légères/ moyennes .....     | 52        |
| I.3.3.1 le reformage catalytique.....                                       | 52        |
| I.3.3.2 L'isomérisation .....   | 52        |
| I.3.3.3 L'alkylation.....   | 53        |
| I.3.3.4 L'éthérisation .....  | 53        |
| I.3.3.5 L'oligomérisation.....  | 53        |
| I.3.4 Les procédés de transformation des coupes lourdes ou conversion ..... | 53        |
| I.3.4.1 L'hydrocraquage.....  | 54        |
| I.3.4.2 le craquage catalytique.....  | 54        |
| I.3.4.3 L'hydroconversion .....   | 54        |
| I.3.4.4 La viscoréduction.....  | 55        |
| I.3.4.5 La cokéfaction.....   | 55        |
| I.3.5 Les procédés de traitement.....                                       | 56        |
| I.3.5.1 Les procédés d'hydrotraitement .....                                | 56        |
| I.3.5.2 Le désasphaltage .....  | 56        |

|  |    |
|--|----|
| I.3.5.3 Les procédés d'adoucissement ..... | 56 |
| I.3.5.4 Autres procédés de traitement..... | 57 |
| I.3.6 Les procédés annexes.....            | 57 |
| I.3.7 L'avenir du raffinage .....          | 57 |
| I.3.8 Conclusion sur le raffinage .....    | 59 |
| I.4 Conclusion du chapitre .....           | 59 |

**CHAPITRE II.**  
**LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES**  
**HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MÉLANGES**

|   |           |
|---|-----------|
| II. Différentes méthodes thermodynamique de caractérisation des hydrocarbures ..... | 61        |
| II.1 Introduction .....   | 61        |
| <b>II.1.1 Les équations d'état .....</b>  | <b>63</b> |
| <b>II.1.2 Loi des états correspondants .....</b>                                    | <b>67</b> |
| II.1.2.1 Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique.....       | 58        |
| II. 1.2.2 Corrélations fondées sur le facteur acentrique .....                      | 58        |
| <b>II.1.3 Méthodes de contribution de groupes. ....</b>                             | <b>70</b> |
| II.1.3.1 Principe de base .....   | 71        |
| II.1.3.2 Hiérarchie des groupes .....   | 72        |
| a- Groupe d'ordre 0 : Contribution atomique.....                                    | 72        |
| b- Groupe d'ordre 1 : Contribution des liaisons entre atomes .....                  | 72        |
| c- Groupe d'ordre 2 : Contribution des groupements fonctionnels.....                | 73        |
| II. 1.3.3 Application aux corps purs .....  | 74        |
| II. 1.3.4 Application aux mélanges .....  | 75        |
| <b>II. 1.4. Les réseaux de neurones artificiels .....</b>                           | <b>76</b> |
| II. 1.4.1 Introduction .....  | 76        |
| II. 1.4.2 Principe de base .....  | 76        |
| II. 1.4.3 Parcimonie .....  | 76        |
| II. 1.4.4 Analogie biologique .....   | 77        |
| II. 1.4.5 Composants d'un réseau de neurone artificiel.....                         | 78        |
| II. 1.4.5.1 Les poids synaptiques .....   | 78        |
| II. 1.4.5.2 Les fonctions d'activation .....  | 78        |
| II. 1.4.6 Les modèles des réseaux de neurones artificiels .....                     | 78        |
| II. 1.4.7 L'apprentissage .....   | 79        |

**CHAPITRE III.**  
**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET**  
**THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MÉLANGES**

|   |            |
|---|------------|
| III.1 Introduction .....  | 81         |
| <b>III.1.1 Les propriétés thermiques .....</b>                  | <b>81</b>  |
| III.1.1.1 Température d'ébullition .....                        | 81         |
| III.1.1.2 Tension de vapeur .....                               | 83         |
| III.1.1.3 Température de congélation .....                      | 85         |
| III.1.1.4 Chaleur de vaporisation.....                          | 86         |
| III.1.1.5 Facteur acentrique .....                              | 89         |
| <b>III.1.2 Les propriétés critiques.....</b>                    | <b>91</b>  |
| <b>III.1.3 Les propriétés de transport .....</b>                | <b>96</b>  |
| III.1.3.1 Densité.....  | 96         |
| III.1.3.2 Masse molaire .....                                   | 99         |
| III.1.3.3 Volume molaire.....                                   | 100        |
| III.1.3.4 Tension superficielle .....                           | 101        |
| III.1.3.5 Viscosité.....  | 103        |
| <b>III.1.4 Les propriétés optiques .....</b>                    | <b>107</b> |
| III.1.4.2 Indice de réfraction.....                             | 107        |
| III.1.4.3 Indice de corrélation.....                            | 108        |
| <b>III.1.5 Les propriétés thermodynamiques.....</b>             | <b>109</b> |
| III.1.5.1 Capacité calorifique.....                             | 109        |
| III.1.5.2 Enthalpie et enthalpie de formation .....             | 111        |
| III.1.5.3 Entropie .....  | 112        |
| III.1.5.4 Chaleur de combustion.....                            | 113        |
| <b>III.1.6 Les propriétés spécifiques au pétrole brut .....</b> | <b>115</b> |
| III.1.6.1 Facteur de caractérisation de Watson.....             | 115        |
| III.1.6.2 Point d'aniline.....                                  | 116        |
| III.1.6.3 Paramètre I/d .....                                   | 117        |

**CHAPITRE IV.**  
**NOUVELLES CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES AVEC**  
**INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES POUR L'ÉSTIMATION**  
**DES PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES PURS**

|   |            |
|---|------------|
| IV.1 Introduction .....   | 120        |
| IV.2 Méthodologie .....   | 121        |
| 1ère Etape : Collecte des données .....   | 121        |
| 2ème Etape : Définition des groupements structuraux.....  | 122        |
| 3ème Etape : Définition des groupements principaux d'interactions .....                                 | 122        |
| 4ème Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions ..... | 124        |
| 5ème Etape : Sélection des nouvelles corrélations.....  | 125        |
| 6ème Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes .....                         | 125        |
| <b>IV.3 Les propriétés thermiques.....</b>  | <b>126</b> |
| IV.3.1 Température d'ébullition .....   | 127        |
| IV.3.2 Température de congélation.....  | 131        |
| IV.3.3 Enthalpie de vaporisation normale.....   | 135        |
| IV.3.4 Entropie de vaporisation normale .....   | 139        |
| IV.3.5 Facteur acentrique .....   | 143        |
| <b>IV.4 Les propriétés critiques.....</b>   | <b>147</b> |
| IV.4.1 Température critique .....   | 148        |
| IV.4.2 Pression critique .....  | 153        |
| IV.4.3 Volume critique.....   | 157        |
| IV.4.4 Facteur de compressibilité critique $Z_c$ .....  | 160        |
| <b>IV.5 Les propriétés de transports .....</b>  | <b>164</b> |
| IV.5.1 Masse volumique liquide à 20°C .....   | 165        |
| IV.5.2 Volume molaire liquide à 20°C .....  | 168        |
| IV.5.3 Tension superficielle à 20°C .....   | 171        |
| IV.5.4 Viscosités à 100°F et 210°F.....   | 174        |
| IV.5.4.1 Viscosités à 100°F.....  | 174        |
| IV.5.4.2 Viscosités à 210°F.....  | 178        |
| <b>IV.6 Les propriétés optiques .....</b>   | <b>182</b> |
| IV.6.1 Indice de réfraction à 20°C .....  | 183        |
| IV.6.2 Indice de corrélation I .....  | 186        |
| <b>IV.7 Les propriétés thermodynamiques.....</b>  | <b>189</b> |
| IV.7.1 Capacité calorifique standard du gaz parfait.....  | 190        |
| IV.7.2 Pouvoir calorifique supérieur standard .....   | 193        |
| IV.7.3 Pouvoir calorifique inférieur standard .....   | 196        |
| <b>IV.8 Propriétés spécifiques au pétrole brut .....</b>  | <b>199</b> |
| IV.8.1 Facteur de caractérisation de Watson.....  | 199        |
| IV.8.2 Paramètre I/d .....  | 202        |
| IV.9 Conclusion .....   | 205        |

**CHAPITRE V.**  
**APPLICATION DE LA MÉTHODE DE CONTRIBUTION**  
**DE GROUPES AVEC INTERACTIONS**  
**AUX FRACTIONS PÉTROLIÈRES**

|  |            |
|--|------------|
| <b>V.1 FRACTIONS LÉGÈRES - DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES DE COMPOSITION FINIE .....</b>  | <b>207</b> |
| V.1.1 Introduction .....   | 207        |
| V.1.2 Application des corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établies au calcul des propriétés des fractions légères du brut Algérien ... | 208        |
| V.1.2.1 Enthalpie et l'entropie normale de vaporisation des fractions légères .....  | 209        |
| V.1.2.2 Propriétés critiques des fractions légères .....   | 210        |
| <br>   |            |
| <b>V.2 FRACTIONS MOYENNES ET LOURDES - DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES DONT LA COMPOSITION DÉTAILLÉE N'EST PAS CONNUE .....</b>                         | <b>215</b> |
| V.2.1 Introduction .....   | 215        |
| V.2.2 Enthalpie de vaporisation normale des fractions moyennes et lourdes .....  | 217        |
| V.2.3 Entropie de vaporisation normale des fractions moyennes et lourdes .....   | 218        |
| V.2.4 Propriétés critiques des fractions moyennes et lourdes .....   | 220        |
| V.2.4.1 Températures Critiques .....   | 220        |
| V.2.4.2 Pressions Critiques .....  | 221        |
| V.2.4.3 Volumes Critiques .....  | 223        |
| V.3 Conclusion .....   | 226        |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>   | <b>228</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>231</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXES</b>   |            |
| ANNEXE I .....   | 246        |
| ANNEXE II .....  | 267        |
| ANNEXE III .....   | 269        |
| ANNEXE IV .....  | 273        |
| <br>   |            |
| <b>CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES .....</b>   | <b>282</b> |

# *ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS*





# ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS

---

## ABRÉVIATIONS

---

|         |   |
|---------|---|
| AAD (%) | Average Absolute Deviation (%)  |
| AD (%)  | Absolute Deviation (%)  |
| AFNOR   | Association Française de Normalisation                                    |
| API     | American Petroleum Institute  |
| ASTM    | American Society for Testing and Materials                                |
| BP      | Boiling Point   |
| CEN     | Comité Européen de Normalisation  |
| CERA    | Cambridge Energy Research Associates                                      |
| CFR     | Cooperative Fuel Research   |
| CPG     | Chromatographie en Phase Gazeuse  |
| CPL     | Chromatographie en Phase liquide  |
| CGAI    | Contribution de Groupes avec interactions = Corrélation proposée          |
| CGSI    | Contribution de Groupes sans interactions = Corrélation de Skander et al. |
| Dev(%)  | Déviation ou erreur relative en pourcentage                               |
| DIN     | Deutsches Institut für Normung  |
| DIPPR   | Design Institute for Physical Property Data                               |
| ECN     | Equivalent Carbon Number  |
| Eq.     | Equation  |
| FBP     | Final Boiling Point   |
| FP      | Fraction Pétrolière   |
| GPL     | Gaz de Pétrole Liquéfiés  |
| IANOR   | Institut Algérien de Normalisation  |
| IBP     | Initial Boiling Point   |
| IP      | Institute of Petroleum from England                                       |
| IR      | Infrarouge  |
| ISO     | International Standard Organization                                       |
| MON     | Motor Octane Number   |
| MS      | Mass Spectrometry   |
| Nb.     | Nombre  |
| NF      | Normes Françaises   |
| NRTL    | Non Random Two Liquids  |
| PNA     | Paraffines- Naphtènes- Aromatiques  |
| PVT     | Pression- Volume- Température   |
| RMN     | Résonance Magnétique Nucléaire  |
| RON     | Research Octane Number  |
| RT      | Retention Time  |
| SARA    | Saturés- Aromatiques- Résines- Asphaltènes                                |
| SI      | Système International   |
| TBP     | True Boiling Point  |
| Tep.    | Tonnes équivalent pétrole   |
| TRC     | Thermodynamic Research Center   |
| UOP     | Universal Oil Products  |
| UV      | Ultra-Violet  |

---

*NOTATIONS*

---

|                        |   |
|------------------------|---|
| A                      | surface d'un liquide  |
| API                    | densité définie par l'American Petroleum Institute                |
| CH                     | rapport massique carbone/ hydrogène                               |
| $C_p$                  | capacité calorifique à pression constante                         |
| $C_p^{\circ}_{298K}$   | capacité calorifique standard à pression constante du gaz parfait |
| $C_v$                  | capacité calorifique à volume constant                            |
| d                      | densité   |
| $d_4^{15}$ ou $d_{15}$ | densité ou masse volumique liquide à 15°C                         |
| $d_4^{20}$ ou $d_{20}$ | densité ou masse volumique liquide à 20°C                         |
| E                      | niveau énergétique d'un système                                   |
| F                      | fonction mathématique   |
| $F_{obj}$              | fonction objective  |
| G                      | énergie libre de Gibbs  |
| H                      | enthalpie d'un système  |
| $H_{comb}$             | chaleur de combustion   |
| $\Delta H_v$           | enthalpie de vaporisation   |
| $H_f$                  | enthalpie de formation  |
| $H_f^{\circ}_{298K}$   | enthalpie de formation standard du gaz parfait                    |
| I                      | indice de corrélation de Huang                                    |
| k                      | constante de Boltzmann  |
| $k_{IJ}$               | coefficients d'interactions binaires                              |
| Kuop                   | facteur de caractérisation de Watson                              |
| m                      | fraction massique   |
| M                      | masse molaire   |
| N                      | nombre de composés dans un mélange                                |
| n                      | nombre de moles, de molécules ou de groupements chimiques         |
| $n_{20}$ ou $n_D^{20}$ | Indice de réfraction à 20°C                                       |
| Nc                     | nombre d'atomes de carbone  |
| NO                     | nombre d'octane   |
| P                      | pression  |
| [P]                    | parachor  |
| PA                     | point d'aniline   |
| $P_c$                  | pression critique   |
| PCI                    | pouvoir calorifique inférieur                                     |
| PCS                    | pouvoir calorifique supérieur                                     |
| $P_r$                  | pression réduite  |
| $P^{vap}$              | tension de vapeur   |
| Q                      | quantité de chaleur   |
| R                      | constante des gaz parfaits  |
| r                      | distance entre les centres d'attraction de deux molécules         |
| $R_f$                  | réfraction molaire  |
| Ri                     | refractivity intercept  |

|                          |   |
|--------------------------|---|
| S                        | entropie d'un système                                       |
| $S^{\circ}_{298K}$       | entropie standard du gaz parfait                            |
| SpGr ou $SpGr_{60}^{60}$ | specific- gravity à 60°F/60°F                               |
| $S_v$                    | entropie de vaporisation                                    |
| T                        | température   |
| $T_b$                    | température d'ébullition                                    |
| $T_c$                    | température critique  |
| $T_{cg}$                 | température de congélation                                  |
| $T_{mav}$                | température moyenne d'ébullition                            |
| $T_{nf}$                 | fonction du point d'ébullition et de l'indice de réfraction |
| $T_r$                    | température réduite   |
| U                        | énergie interne d'un système                                |
| V                        | volume  |
| $v$                      | fraction volumique  |
| $V_c$                    | volume critique   |
| $V_M$                    | volume molaire  |
| $V_{M 20^{\circ}C}$      | volume molaire à 20°C                                       |
| $w$                      | coefficient d'expansion liquide                             |
| W                        | travail   |
| X                        | fraction massique, molaire ou volumique                     |
| x                        | fraction molaire  |
| Z                        | facteur de compressibilité                                  |
| $Z_c$                    | facteur de compressibilité critique                         |
| $Z_{RA}$                 | facteur de compressibilité de Rackett                       |

---

## *LETTRES GRECQUES*

---

|                  |   |
|------------------|---|
| $F(\theta)$      | la forme généralisée de contribution de groupes reliant la propriété $\theta$ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements de type i et j; |
| $\theta$         | propriété physique donnée   |
| $\Delta\theta_i$ | contribution du groupement i à la propriété $\theta$  |
| $\Delta\theta_j$ | contribution du groupement principal d'interactions de type "j";  |
| $\varepsilon$    | énergie de cohésion   |
| $\eta$           | viscosité dynamique   |
| $\lambda$        | enthalpie de changement d'état  |
| $\mu$            | viscosité cinématique   |
| $\sigma$         | tension superficielle   |
| $\omega$         | facteur acentrique  |

---

## *INDICES*

---

|          |                                  |
|----------|----------------------------------|
| A        | aromatique                       |
| c        | relatif à une propriété critique |
| cal      | valeur calculée                  |
| exp      | valeur expérimentale             |
| FP       | fraction pétrolière              |
| G        | gaz                              |
| I        | relatif à un constituant donné   |
| i        | relatif à un groupement chimique |
| L        | liquide                          |
| m ou mel | relatif à un mélange             |
| mass     | massique                         |
| mol      | molaire                          |
| N        | naphtène                         |
| P        | paraffine                        |
| r        | relatif à une propriété réduite  |
| S        | solide                           |
| V        | vapeur                           |
| vol      | volumique                        |

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

*Dans cette partie d'introduction, l'importance et les objectifs de cette étude ainsi que l'organisation de cette thèse sont présentés.*

L'énergie est indispensable au développement économique. Les civilisations modernes se sont développées depuis environ deux siècles grâce aux combustibles fossiles qui ont permis de disposer de sources d'énergie concentrées et peu chères. Ils couvrent environ 80 % des besoins énergétiques mondiaux mais sont en quantité finie.

En 2006, le pétrole couvrait 34,4 % des besoins en énergie primaire de la planète, le charbon 26,0 %, le gaz naturel 20,5 %, la biomasse, les énergies renouvelables et les déchets 10,7 %, le nucléaire 6,2 % et l'hydraulique 2,2 % (Agence internationale de l'énergie). Le pétrole doit son essor à ses caractéristiques : sous forme liquide, il est facilement mobile et stockable. Il développe, par ailleurs, une énergie délivrée par volume élevée par rapport aux autres énergies. Le pétrole est la matière première des raffineries et des complexes pétrochimiques. Le pétrole est aussi utilisé comme combustible pour le chauffage domestique et comme source d'énergie pour l'industrie. 50 % du pétrole brut est utilisé par les transports qui dépendent à 98 % du pétrole. La part du pétrole dans les transports tend à augmenter alors que sa part dans la production d'électricité diminue constamment depuis une trentaine d'années. Pour ces applications, d'autres énergies sont aujourd'hui privilégiées. Ce sont le nucléaire, le gaz naturel et le charbon. Les nouvelles énergies renouvelables (solaire, vent, géothermie...), malgré leur intérêt, représentent moins de 1 % de l'énergie consommée. La production mondiale de pétrole brut en 2007 s'est établie à 3 871 millions de tonnes. Il occupe de ce fait l'avant de la scène énergétique et économique mondiale.

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci majeur pour l'ingénieur en génie chimique, raffinage et pétrochimie. La maîtrise de toutes les étapes de séparation et de transformation des produits pétroliers, depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis, passe par une parfaite connaissance des caractéristiques du pétrole et de ses dérivés.

La détermination de ces caractéristiques commence par des essais préliminaires sur le pétrole brut et ses différents produits conformément à un protocole normalisé d'échantillonnage des produits. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soient comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, DIN, ...).

L'expérience fournit une partie des propriétés, mais dans la plupart des cas, elle présente un certain nombre de limitations du fait de sa complexité, du coût élevé et du temps de manipulation souvent important.

Dans le but de contourner ces contraintes, des corrélations ont été proposées par différents auteurs depuis plus d'un demi-siècle. Elles se basent notamment sur la loi des états correspondants et les méthodes de contribution de groupes.

Leurs formes et leurs précisions sont assez variées. Du point de vue forme, les corrélations de contribution de groupes établies par différents auteurs ont connu une évolution importante dans le temps et ce, en raison de la nécessité qui est rapidement apparue de tenir compte de l'environnement du groupe ou de l'atome dont on évalue la contribution. Quant à la précision avec laquelle on peut prédire les propriétés des corps purs à l'aide de ce type de corrélations, elle dépend largement du choix des motifs structuraux. Un facteur également important réside dans le nombre et l'exactitude des données expérimentales que fournit la littérature et dans le choix de la fonction mathématique pour représenter les données expérimentales. Cette dernière doit en effet, permettre un bon lissage des données expérimentales et extrapoler convenablement les propriétés aux composés à grande masse moléculaire.

Plusieurs projets de recherches dans cet axe (thèses, communications et publications) ont été réalisés au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique dirigé par le Professeur Chems Eddine CHITOUR. Nous citons les méthodes empiriques basées sur la connaissance de propriétés facilement accessibles expérimentalement (Zidelkheir (1993), Dermoune (1990)), les équations d'état (Albane et Kies (1997), Sator (1997)), les Réseaux de Neurones (Mezioud (2004), Gori (2004) et Fekrache (2006)) et plusieurs travaux ont été réalisés sur les méthodes de contribution de groupes (Skander et Chitour (2004)).

Dans la présente étude, nous proposons une méthode de prédiction d'une vingtaine de propriétés des hydrocarbures purs de types normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières basées sur la relation *structure-propriété* en utilisant la méthode de contribution de groupes avec interactions moléculaires.

Ce manuscrit sera articulé autour de cinq chapitres. Le premier chapitre présente quelques concepts généraux sur le pétrole, notamment sur la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières, les techniques de caractérisation analytique et les procédés de raffinage. Une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques concernant les hydrocarbures purs est rapportée dans le chapitre II. Nous essayons à travers cette revue de discuter les modèles les plus utilisés tout en visant les idées fondamentales qui ont été à la base de la création de ces modèles.

Le troisième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les propriétés physiques et thermodynamique des hydrocarbures purs et leurs mélanges.

Le quatrième chapitre est dédié à l'établissement de nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction d'une vingtaine de propriétés de différentes familles chimiques; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

Dans ce but, nous avons proposé pour chaque propriété une nouvelle corrélation empirique en fonction des contributions dues aux groupements structuraux et des contributions des termes d'interactions entre groupements constitutifs et leur environnement.

Ces nouvelles corrélations sont comparées, par la suite, d'une part par rapport à la méthode de contribution de groupes sans interactions étudié par Skander et Chitour c'est l'un des buts majeurs de cette étude et d'autre part à des méthodes proposées par la littérature. Pour ce faire, nous avons calculé les déviations moyennes standards par rapports aux données des banques de grandes renommées 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.

Le cinquième chapitre concerne l'application de ces nouvelles méthodes de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour l'estimation des propriétés des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes, nous avons considéré chaque fraction comme étant un mélange ternaire, composé d'une paraffine, d'un naphène et d'un aromatique. Le calcul de la propriété moyenne de ce mélange est basé sur la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants des propriétés.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants issus de cette étude ainsi que des recommandations.



# *CHAPITRE I*

---

---

## *GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES*

## GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

*Le but de ce chapitre est d'introduire les concepts pétroliers qui seront rencontrés au cours de ce manuscrit à travers trois sections. La première section est dédiée à la description et la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières. La caractérisation analytique est évoquée dans la deuxième section, tandis que le raffinage du pétrole sera abordé dans la dernière section.*

### I. Introduction

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci pour l'ingénieur en raffinage et pétrochimie. La maîtrise de toutes les étapes de séparation et de transformation des produits pétroliers, depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis passe par une parfaite connaissance des caractéristiques du pétrole et ses dérivés.

#### I.1 Pétrole brut et coupes pétrolières

##### I.1.1 Description générale du pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange extrêmement complexe de plusieurs millions de molécules différentes. Ces molécules sont principalement des hydrocarbures, autrement dites des composés qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Néanmoins, les molécules pétrolières peuvent également contenir des hétéroatomes, comme le soufre, azote et oxygène, ainsi que certains métaux, comme le nickel et le vanadium. La proportion de chaque élément, surtout des hétéroatomes et métaux, dépend fréquemment de l'origine géographique du gisement de pétrole, comme illustré par les exemples de pétroles bruts du Tableau I.1. En dehors de la variété de la composition élémentaire, les molécules pétrolières ont aussi des masses molaires très diverses pouvant varier entre 16 g/mol de la molécule de méthane et plus de 10000 g/mol pour les molécules asphalténiques.

**Tableau I.1** Composition élémentaire et densité à 15°C de quelques pétroles bruts

|                                  | Brent       | Oural  | Maya    | Athabasca |
|----------------------------------|-------------|--------|---------|-----------|
| Origine géographique             | Royaume-Uni | Russie | Mexique | Canada    |
| Carbone <sup>‡</sup> (% poids)   | 86.1        | 85.8   | 84.7    | 83.9      |
| Hydrogène (% poids)              | 13.4        | 12.6   | 11.6    | 10.8      |
| Soufre (% poids)                 | 0.4         | 1.4    | 3.4     | 4.8       |
| Azote (ppm)                      | 948         | 2050   | 3811    | 4775      |
| Métaux (ppm)                     | 17.3        | 75.8   | 334.5   | 198.8     |
| Densité à 15°C g/cm <sup>3</sup> | 0.833       | 0.869  | 0.927   | 1.011     |

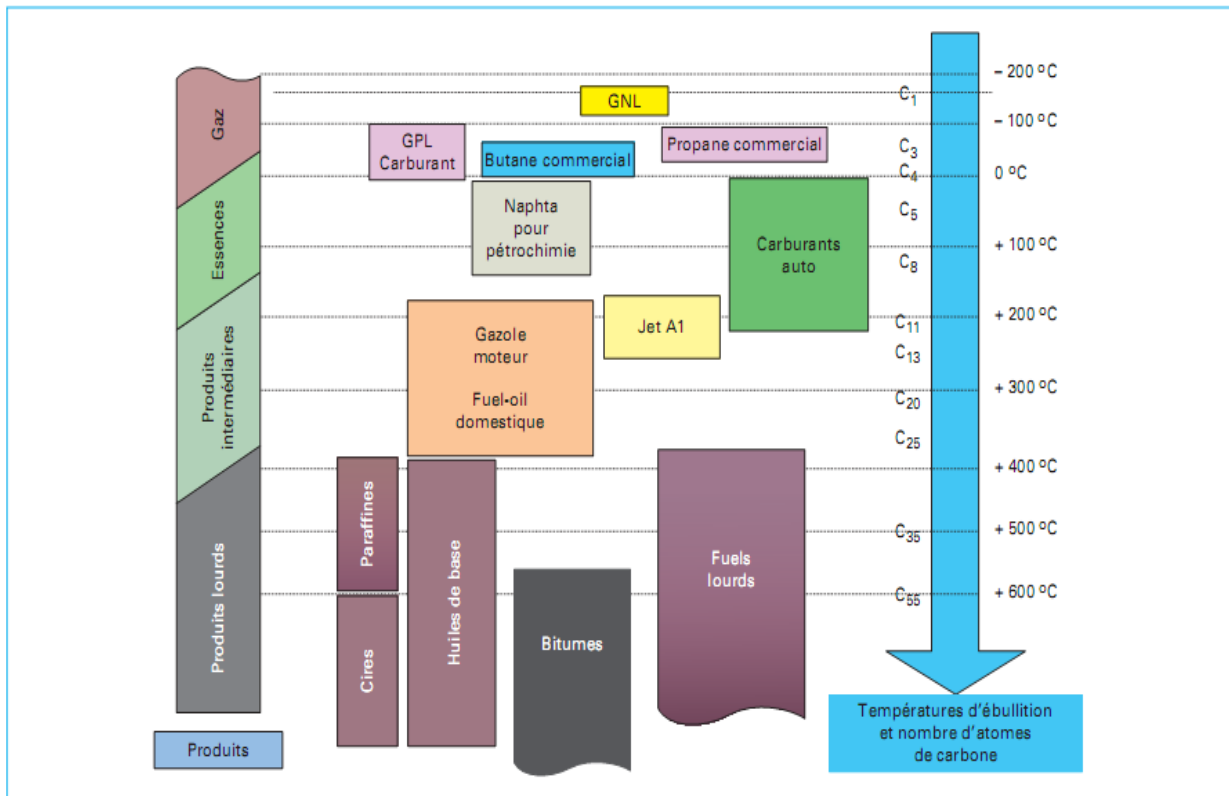
‡ Calculée par différence

Les pétroles bruts sont fréquemment classés en quatre familles selon leur densité à 15°C :

- Bruts légers :  $d < 0,825 \text{ g/cm}^3$
- Bruts moyens :  $0,825 < d < 0,875 \text{ g/cm}^3$
- Bruts lourds :  $0,875 < d < 1,000 \text{ g/cm}^3$
- Bruts extra lourds :  $d > 1,000 \text{ g/cm}^3$

## I.1.2 Description générale des coupes pétrolières

Lorsque le pétrole brut est soumis au processus de raffinage, il est séparé en plusieurs sous-mélanges dénommés coupes pétrolières. Les coupes pétrolières sont traditionnellement caractérisées par un intervalle de distillation, exprimé en température d'ébullition normale ou en nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines. La Figure I.1 donne les principales coupes pétrolières obtenues dans les raffineries avec leurs frontières typiques au niveau du nombre d'atomes de carbone et de la température d'ébullition, aussi appelée points de coupe.



**Figure I.1** Les principales coupes pétrolières avec leur intervalle de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines

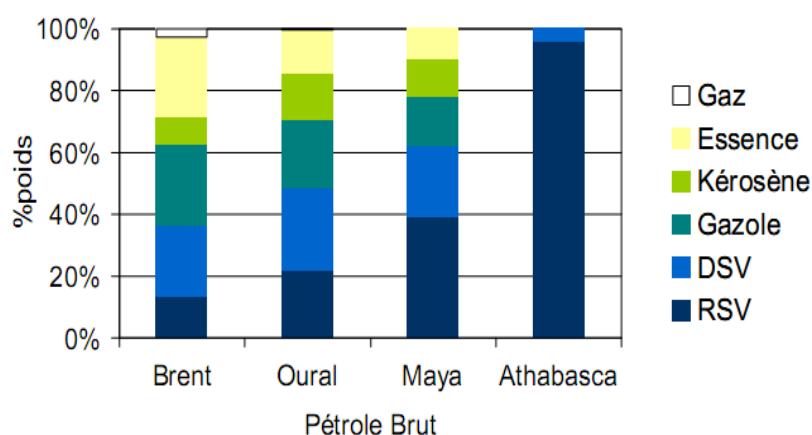
Le gaz est l'essence sont les coupes légères du pétrole. Leurs points de coupes supérieures sont respectivement 0°C et 145-185°C et leurs molécules contiennent entre 1 à 4 et entre 5 et 10 atomes de carbone. Le kérosène et les gazoles correspondent aux coupes dites intermédiaires. Le kérosène est obtenu à un point de coupe de 220 à 240°C et la taille de leurs molécules varie entre C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> à C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>. La température d'ébullition finale des gazoles est typiquement 360 à 380°C et leurs molécules ont 25 atomes de carbone au plus.

Enfin, les deux dernières coupes sont appelés coupes lourdes et sont normalement récupérés en fond de la colonne de distillation atmosphérique. Les distillats sous vide ou DSV contiennent les molécules avec un point d'ébullition entre 360-380°C et 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone qui varie entre C<sub>25</sub> et C<sub>40</sub>-C<sub>50</sub>. Le résidu sous vide correspond à la fraction la plus lourde du pétrole et est composé de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone supérieur à C<sub>40</sub>-C<sub>50</sub>.

Les coupes pétrolières possèdent des caractéristiques différentes selon l'origine du pétrole brut et de l'étape de raffinage dont elles sont issues.

Par exemple, les gazoles dits Straight Run obtenus de la distillation atmosphérique contiennent normalement une haute teneur en paraffines et une basse teneur en aromatiques, tandis que l'inverse est observé dans le cas des gazoles Light Cycle Oil (LCO) qui sont issus du procédé de craquage catalytique.

La proportion de chaque coupe pétrolière dans les pétroles bruts, aussi appelée structure de rendement, dépend fortement de l'origine du pétrole, comme illustré dans la Figure I.2. Plus la proportion en coupes lourdes est importante et plus la valeur de densité est haute. Le même type de relation est observé avec la teneur en hétéroatomes et en métaux ce qui est attendu car ces éléments se trouvent généralement sur les coupes lourdes.



**Figure I.2** Structure de rendements en coupes pétrolières de quelques pétroles bruts

## I.1.3 Composition chimique

### I.1.3.1 Les Hydrocarbures




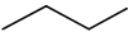
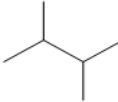
Les hydrocarbures, au sens strict, sont des molécules organiques contenant exclusivement des atomes de carbone et hydrogène. Ces molécules constituent la majeure partie des bruts et des coupes pétrolières. Dans le domaine pétrolier, les hydrocarbures sont fréquemment classés en quatre familles chimiques selon leur structure moléculaire: paraffines, naphènes, oléfines et aromatiques.

#### I.1.3.1.1 Les paraffines

Le terme paraffine désigne les molécules qui sont classiquement nommées hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes. Les paraffines sont un enchaînement noncyclique d'atomes de carbone liés exclusivement par des liaisons simples. Chaque atome de carbone est toujours lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène). Leur formule chimique générale est  $C_nH_{2n+2}$ . La chaîne des paraffines peut être soit linéaire, soit ramifiée.

Dans le premier cas, la molécule est appelée paraffine normale ou n-paraffine, tandis que pour le deuxième cas on parle de paraffines ramifiées ou isoparaffines. Le Tableau I.2 donne quelques exemples de paraffines qui peuvent être rencontrés dans un pétrole brut.

**Tableau I.2** Exemple de quelques paraffines avec leur formule chimique et structure

| Nom      | Formule chimique               | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom                 | Formule chimique               | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|----------|--------------------------------|---|---------------------|--------------------------------|---|
| méthane  | CH <sub>4</sub>                |   | isobutane           | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |  |
| propane  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  |  | n-hexane            | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |  |
| n-butane | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |  | 2,3- diméthylbutane | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |  |

§ Pour alléger la formule, les atomes d'hydrogène ont été omis


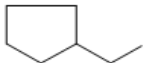

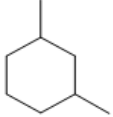
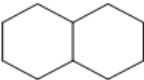
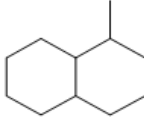
### I.1.3.1.2 Les naphènes

Les naphènes, traditionnellement dénommées cycloalcanes, sont des hydrocarbures saturés comprenant au moins une structure cyclique. Dans le pétrole brut, les structures cycliques les plus souvent rencontrées sont celles à cinq atomes, comme le cyclopentane, ou à six atomes, comme le cyclohexane. Toutes les molécules naphéniques sont dérivées de ces deux structures par :

- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex: éthylcyclopentane).
- Fusion de plusieurs cycliques saturés (ex: décaline).

La formule chimique générale des naphènes est C<sub>n</sub>H<sub>2(n-c+1)</sub>, où c représente le nombre de cycles dans la molécule. Le Tableau I.3 montre quelques exemples de molécules naphéniques rencontrées dans le pétrole brut.

**Tableau I.3** Exemple de quelques naphènes avec leur formule chimique et structure

| Nom          | Formule chimique                | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom                      | Formule chimique                | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|--------------|---------------------------------|---|--------------------------|---------------------------------|---|
| cyclopentane | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>  |  | éthylcyclopentane        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  |  |
| cyclohexane  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  |  | 1,3-diméthyl cyclohexane | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>  |  |
| décaline     | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> |  | α-méthyldécaline         | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> |  |

## I.1.3.1.3 Les oléfines

Les oléfines, traditionnellement dénommées alcènes, sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés qui possèdent une ou plusieurs double liaisons carbone-carbone insaturées. Comme les paraffines, les oléfines peuvent être structurées soit en chaîne linéaire, dénommées oléfines normales, soit en chaîne ramifiée, dénommées isooléfines. Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu à l'état naturel dans les pétroles bruts de par la importante réactivité des doubles liaisons. Par contre, lorsque le pétrole est soumis aux procédés de raffinage, surtout les procédés en absence d'hydrogène, ce type des molécules peuvent se former. La formule chimique générale des oléfines est  $C_nH_{2(n-d)}$ , où  $d$  représente le nombre de double liaisons dans la molécule. Le Tableau I.4 donne quelques exemples de molécules oléfiniques rencontrées dans les coupes pétrolières.

**Tableau I.4** Exemple de quelques oléfines avec leur formule chimique et structure

| Nom                  | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup> | Nom                | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup> |
|----------------------|------------------|------------------------------------|--------------------|------------------|------------------------------------|
| éthylène ou éthène   | $C_2H_4$         |                                    | trans- but-2-ène   | $C_4H_8$         |                                    |
| propylène ou propène | $C_3H_6$         |                                    | buta-1,3-diène     | $C_4H_6$         |                                    |
| but-1-ène            | $C_4H_8$         |                                    | 2-méthylpent-2-ène | $C_6H_{12}$      |                                    |


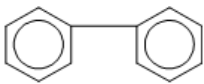
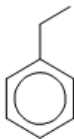
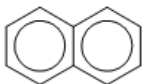
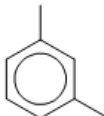
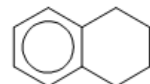
## I.1.3.1.4 Les aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés qui contiennent au moins une structure benzénique. Cette structure cyclique est composée de six atomes de carbone reliés entre eux par six liaisons intermédiaires entre la simple et la double liaison issues de 3 doubles liaisons conjuguées. Cette conjugaison dans un cycle à 6 atomes le rend extrêmement stable. Les autres structures aromatiques peuvent donc se dériver à partir de la structure benzénique par :

- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex: éthylbenzène).
- Jonction entre deux cycles benzéniques (ex: biphenyle)
- Fusion de cycles benzéniques (ex: naphthalène).
- Fusion de cycles saturés (ex: tétraline).

La formule chimique générale des aromatiques dépend fortement de leur dérivation par rapport à la structure benzénique de base. Pour les alkyles benzènes, la formule chimique générale est  $C_nH_{2n-6}$ . Les autres monoaromatiques contenant des cycles naphthéniques ont comme formule brute  $C_nH_{2(n-c)-6}$ , où  $c$  représente le nombre de cycles naphthéniques dans la molécule. Pour les diaromatiques de type biphenyle alkylé ont comme formule brute  $C_nH_{2n-14}$ , tandis que la formule chimique générale est  $C_nH_{2n-12}$  pour les diaromatiques alkylés avec deux cycles benzéniques fusionnés. Le Tableau I.5 montre quelques exemples de molécules naphthéniques rencontrées dans des coupes pétrolières.

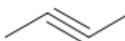

**Tableau I.5** Exemple de quelques aromatiques avec leur formule chimique et structure

| Nom                                | Formule chimique               | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom        | Formule chimique                | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|------------------------------------|--------------------------------|---|------------|---------------------------------|---|
| benzène                            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  |  | biphényle  | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> |  |
| éthylbenzène                       | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> |  | naphtalène | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>  |  |
| m-xylène ou<br>1,3-diméthylbenzène | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> |  | tétraline  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> |  |

### I.1.3.1.5 Les autres hydrocarbures

En plus des paraffines, naphènes, oléfines et aromatiques, il est possible de trouver dans les mélanges pétroliers d'autres hydrocarbures insaturés, en particulier des cyclooléfines et des alcynes. Les cyclooléfines possèdent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone sous forme cyclique, tandis que les alcynes sont des hydrocarbures aliphatiques contenant des triples liaisons carbone-carbone. Comme les oléfines, ces composés sont très réactifs. C'est pourquoi ils ne sont pas détectés dans les pétroles bruts et leurs teneurs dans les coupes pétrolières sont très faibles. Le Tableau I-6 montre quelques exemples de ces molécules rencontrées dans les coupes pétrolières.

**Tableau I.6** Exemple de quelques hydrocarbures insaturés avec leur formule chimique et structure

| Nom       | Formule chimique              | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom          | Formule chimique              | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|-----------|-------------------------------|---|--------------|-------------------------------|---|
| but-2-yne | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> |  | cyclopentène | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> |  |

### I.1.2.3 les composés hétéroatomiques

Les composés hétéroatomiques sont ceux qui, en dehors des atomes de carbone et d'hydrogène, sont constitués par des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Ces hétéroatomes se trouvent sous forme de fonctions chimiques telles que les sulfures, amines, alcools, acides carboxyles. Les métaux, comme le nickel et le vanadium, sont un autre type d'hétéroatome qui peut être présent dans les coupes pétrolières. Les composés hétéroatomiques sont généralement considérés en raffinage comme des impuretés à éliminer.

## I.1.3.2.1 Les composés soufrés

Le soufre est généralement l'hétéroélément le plus répandu dans le pétrole brut et les coupes pétrolières. Cet atome peut se trouver soit sous forme inorganique, par exemple soufre élémentaire, sulfure de dihydrogène ( $H_2S$ ), soit intégré dans des molécules organiques.



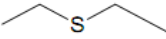
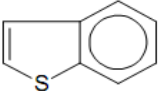
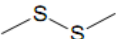
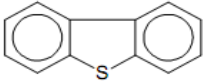
Dans les molécules organiques, le soufre peut être présent sous forme de trois structures différentes : mercaptans, sulfures et thiophènes.

Les mercaptans, aussi appelé thiols, sont des molécules dont une chaîne hydrocarbonée possède un groupe  $-SH$  comme atome terminal de la chaîne alkyle ou d'une paraffine (ex: propanethiol). Ces composés sont principalement détectés dans les coupes pétrolières les plus légères, autrement dit sur des molécules avec un bas point d'ébullition.

Les sulfures sont également des molécules possédant des chaînes hydrocarbonées avec un ou plusieurs atomes de soufre à l'intérieur de la chaîne. Dans cette structure, on distingue les sulfures, disulfures et polysulfures selon le nombre d'atomes de soufre reliés en série. Dans le cas des sulfures, les atomes de soufre s'intercalent dans la chaîne (ex: diéthylsulfure). Par contre, lorsque qu'un d'atomes de soufre est relié à un ou deux autres soufres le composé est appelé disulfure et polysulfure, respectivement (ex: diméthylsulfure). Comme les mercaptans, ces composés sont détectés plus fréquemment dans les coupes légères.

Enfin, les thiophènes sont des composés dérivés de la molécule de thiophène. Le thiophène est une molécule cyclique à cinq atomes avec un atome de soufre, quatre atomes de carbone et deux doubles liaisons. Elle possède des propriétés proches de celles des hydrocarbures aromatiques grâce à la présence de l'atome de soufre. En effet, la conjugaison des électrons des deux doubles liaisons et le doublet de l'atome de soufre permet de créer une orbitale moléculaire très stable, comme pour les aromatiques. C'est pourquoi les soufres thiophéniques sont plus difficiles à éliminer. De par leur point d'ébullition, ces molécules se trouvent généralement dans les coupes moyennes et lourdes. Quelques exemples de composés soufrés rencontrés dans les pétroles bruts et dans les coupes pétrolières sont illustrés dans le Tableau I.7.

**Tableau I.7** Exemple de quelques composés soufrés avec leur formule chimique et structure

| Nom             | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom              | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|-----------------|------------------|---|------------------|------------------|---|
| propanethiol    | $C_3H_8S$        |  | thiophène        | $C_4H_4S$        |  |
| diéthylsulfure  | $C_4H_{10}S$     |  | benzothiophène   | $C_8H_6S$        |  |
| diméthylsulfure | $C_2H_6S_2$      |  | dibenzothiophène | $C_{12}H_8S$     |  |

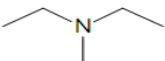

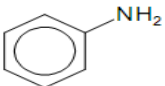


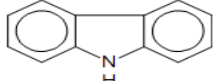


## I.1.3.2.2 Les composés azotés

Les composés azotés sont présents dans une proportion plus faible que les composés soufrés. L'azote se trouve essentiellement dans les fractions lourdes du pétrole brut sous forme de deux structures cycliques : pyrrole et pyridine. Le pyrrole est une structure cyclique analogue au thiophène, mais elle contient un groupe NH à la place de l'atome de soufre. La pyridine est une structure cyclique aromatique constituée par cinq atomes de carbone et un atome d'azote. Ces deux structures confèrent des caractéristiques différentes aux molécules. Les molécules dérivées de la pyridine ont un caractère basique, tandis que les dérivés du pyrrole sont plutôt neutres.

Il est aussi possible trouver des structures non-cycliques, comme les amines ( $R-NH_2$ ,  $R-NH-R'$  et  $(R)_3-N$ ) ou les anilines, mais en très faible quantité. Le Tableau I.8 donne quelques exemples de composés azotés rencontrés dans le pétrole brut et dans les coupes pétrolières.

**Tableau I.8** Exemple de quelques composés azotés avec leur formule chimique et structure


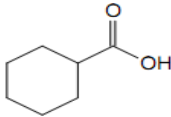


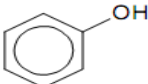
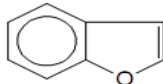
| Nom                | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup>  | Nom        | Formule chimique | Structure moléculaire <sup>§</sup>  |
|--------------------|------------------|---|------------|------------------|---|
| diéthylméthylamine | $C_5H_{13}N$     |   | quinoléine | $C_9H_7N$        |   |
| aniline            | $C_6H_7N$        |  | pyrrole    | $C_4H_5N$        |  |
| pyridine           | $C_5H_5N$        |  | carbazole  | $C_{12}H_9N$     |  |

## I.1.3.2.3 Les composés oxygénés

Bien moins abondant que les autres deux hétéroatomes, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable, étant notamment responsable de l'acidité des pétroles. Les composés oxygénés les plus courants sont dérivés de l'acide naphtéinique et le phénol. Le premier est un acide carboxylique ( $R-COOH$ ) avec un cycle saturé comme substituant hydrocarboné ( $R$ ), tandis que le phénol est un alcool formé à partir de la substitution d'un hydrogène d'un cycle aromatique par un groupe hydroxyle ( $R-OH$ ). Toutefois, l'oxygène peut être aussi se trouver soit sous forme des autres structures non-cycliques, comme les éthers ( $R-O-R'$ ), les cétones ( $R-CO-R'$ ), les aldéhydes ( $R-CHO$ ) ou les esters ( $R-COO-R'$ ), soit intégré dans une structure dérivée du furane. Le furane est un composé cyclique oxygéné analogue au thiophène et au pyrrole.

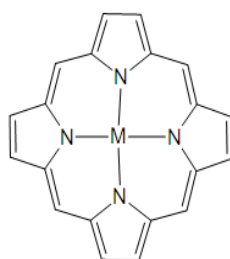
Le Tableau I.9 illustre quelques exemples de composés oxygénés rencontrés dans le pétrole brut et les coupes pétrolières.

**Tableau I.9** Exemple de quelques composés oxygénés avec leur formule chimique et structure

| Nom           | Formule chimique                | Structure moléculaire <sup>s</sup>  | Nom                   | Formule chimique                              | Structure moléculaire <sup>s</sup>  |
|---------------|---------------------------------|---|-----------------------|---|---|
| diméthyléther | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O |  | acide cyclohexanoïque | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> |  |
| acétone       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O |  | furane                | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O               |  |
| phénol        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O |  | benzofurane           | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O               |  |

### I.1.3.2.4 Les composés organométalliques

Dans les coupes pétrolières les plus lourdes, il est possible de trouver des certains métaux sous forme complexée. Le nickel et le vanadium sont les atomes les plus rencontrés. Ces composés organométalliques possèdent une structure de base porphyrinique composée de 4 cycles pyrroliques, le métal étant au centre de ce motif sous forme Ni<sup>++</sup> ou VO<sup>+</sup> complexé. La Figure I.3 montre la structure de ce motif porphyrinique.



**Figure I.3** Représentation de la structure porphyrinique

### I.1.3.3 les composés asphalténiques

Lorsque l'on parle des coupes pétrolières lourdes, il est nécessaire de faire référence aux composés asphalténiques. Contrairement aux composés décrits ci-dessus, les asphaltènes ne sont pas définis en termes de caractéristiques structurales, mais par des conditions purement opératoires. Ces composés sont donc définis comme la fraction du pétrole qui est insoluble dans un solvant paraffinique, mais soluble dans le toluène. Selon la norme utilisée, le solvant paraffinique peut être le pentane, l'hexane ou l'heptane.

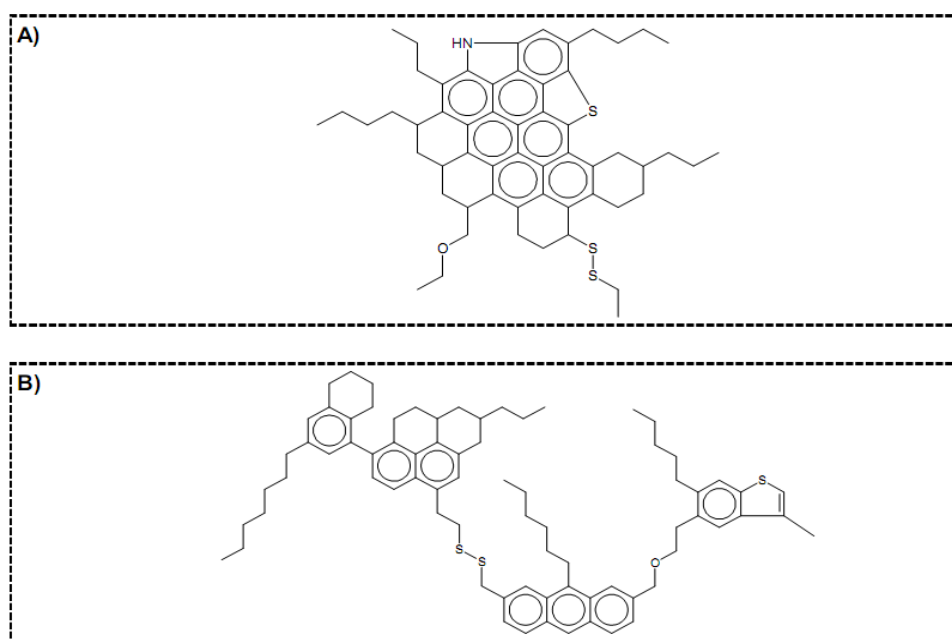
Les composés asphalténiques sont constitués de structures polyaromatiques riches en hétéroatomes (S, N, O et métaux), dénommés noyaux, qui sont liés à des chaînes aliphatiques. Les asphaltènes sont chimiquement très polydispersées. Les masses molaires estimées de ces entités varient entre 500 et 1000g/mol. Étant donné leur hétérogénéité, il n'existe pas de motif structural unique pour les asphaltènes.

Différents modèles ont été avancés pour décrire ces structures qui peuvent être du type continental et/ou du type archipel, selon le degré de condensation du noyau. Les asphaltènes du type continental sont constitués par très peu de noyaux, voire un seul, mais très condensés, tandis que ceux du type archipel sont moins condensés, mais plus nombreux et reliés entre eux par des chaînes alkyles. La Figure I.4 donne l'exemple de deux molécules asphalténiques possibles, un du type continental et un du type archipel.

Les molécules asphalténiques ont tendance à former des agrégats à cause de leur forte aromaticité. Ces agrégats peuvent exister sous deux formes différentes selon la teneur en asphaltènes, le type de solvant et la température du milieu. La première forme correspond à un empilement de plusieurs noyaux aromatiques (aussi appelés feuillets aromatiques par les analystes) de molécules d'asphaltènes. Ces empilements sont nommés particules ou nano-agrégats. Tant pour les asphaltènes du type continental comme pour ceux du type archipel, l'empilement se fait via des interactions  $\Pi - \Pi$  entre les cycles aromatiques de différents noyaux et des liaisons par ponts d'hydrogène.

La différence entre les deux modèles réside dans le type d'association impliquée dans la formation des nano-agrégats. Les molécules du type continental s'associent principalement par des mécanismes intermoléculaires, tandis que celles du type archipel peuvent s'associer, en dehors des mécanismes intermoléculaires, à travers des mécanismes intramoléculaires par pliage de leurs noyaux. Des travaux récents effectués sur les asphaltènes C<sub>5</sub> du pétrole brut Safaniya suggèrent que les nano-agrégats sont constitués par au maximum dix feuillets, conduisant à une masse molaire estimée autour de 10000 g/mol et un rayon de giration (taille) d'environ 20 à 30 Å.

La deuxième forme d'agrégats existe seulement à de fortes concentrations des asphaltènes dans le milieu. Cette forme, nommée agrégat colloïdal, résulte de l'autoassociation des nano-agrégats via des interactions de Van der Waals ou des liaisons par ponts d'hydrogène. Ces agrégats colloïdaux peuvent être constitués de 4 à 100 nano-agrégats, avec au moyenne 10 nano-agrégats, ce qui conduit alors à des masses molaires de 40000 à 1000000 g/mol avec des rayons de giration entre 40 à 400 Å, avec une moyenne de 70 Å.



**Figure I.4** Représentation des deux molécules asphalténiques possibles. A) Type continental B) Type archipel

## I.1.4 Conclusions sur le pétrole brut et coupes pétrolières

**L**e pétrole brut et ses fractions, les coupes pétrolières, sont des mélanges de molécules très complexes et très différentes entre elles. Les molécules sont principalement constituées par des atomes de carbone et d'hydrogène, mais peuvent également contenir des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène, ainsi que de certains métaux, comme le nickel et le vanadium. On peut trouver des structures linéaires, comme les paraffines et les oléfines, ou cycliques tels que les naphthènes et les aromatiques. Les molécules peuvent contenir entre un seul atome de carbone, comme le méthane, à plusieurs centaines d'atomes de carbone, comme les molécules asphalténiques. Les coupes pétrolières peuvent contenir de plusieurs centaines à plusieurs millions de molécules différentes.

## I.2 Techniques de caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières

La caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières est primordiale pour, d'une part déterminer s'ils correspondent aux critères de qualité des produits finis tant au niveau des spécifications énergétiques qu'environnementales, mais également pour déterminer la composition chimique des mélanges pétroliers. Ce dernier point est très important lors du développement des modèles cinétiques et d'optimisation des procédés de raffinage.

Cependant, le pétrole brut et les coupes pétrolières sont des mélanges de millions molécules différentes avec des structures moléculaires très variées possédant des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux. Cette complexité rend la caractérisation analytique des mélanges pétroliers une tâche difficile voire impossible. De plus, la difficulté de caractérisation augmente avec l'alourdissement des fractions pétrolières.

La détermination des caractéristiques 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).

D'une manière générale, la caractérisation analytique des mélanges pétroliers se fait par deux approches possibles : caractérisation globale et caractérisation par familles physico-chimiques. La caractérisation globale consiste à déterminer les propriétés moyennes des coupes pétrolières, tandis que dans la deuxième approche, les coupes sont fractionnées en plusieurs familles physico-chimiques qui peuvent ensuite être soumises aux techniques de caractérisation.

### I.2.1 Caractérisation par des analyses globales

Plusieurs outils analytiques permettant de déterminer les propriétés des pétroles bruts et les mélanges pétroliers ont été développés. Ces outils doivent non seulement être simples à mettre en place, mais également être parfaitement reproductibles. De plus, ils doivent fournir des informations intéressantes aux raffineurs, comme la densité, l'indice de réfraction, la viscosité et l'indice d'octane ou de cétane.

#### I.2.1.1 Densité

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  $d_4^T$ .

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

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 :

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

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 » :

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

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.

La mesure de la densité est très utilisée dans l'industrie pétrolière, donnant une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. Plus la densité ne sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique. Inversement, plus la densité sera élevée et plus importante sera la teneur en aromatiques. La mesure de la densité se fait à l'aide d'hydromètres [ASTM D1298 ; ASTM D287], à l'aide de pycnomètres [ASTM D1217] ou bien par un densimètre électronique (mesure avec un tube en U oscillant) [ASTM D4052 ; ASTM D5002].

### **I.2.1.2 Indice de réfraction**

Comme pour la densité, l'analyse de l'indice de réfraction est très couramment utilisée en raffinage car elle est simple, rapide et très reproductible. L'indice de réfraction varie de la même manière que la densité pour une même famille chimique. Autrement dit, la valeur de l'indice de réfraction des paraffines est inférieure à la valeur des naphènes qui elle-même est inférieure à la valeur des aromatiques. La mesure de l'indice de réfraction d'une coupe pétrolière permet ainsi de terminer la teneur en carbone aromatique, naphénique et paraffinique d'une coupe à l'aide de méthodes corrélatives. Cette analyse peut être effectuée sur des produits pétroliers liquides [ASTM D1218] ou sur des produits plus visqueux, voire solides [ASTM D1747].

### **I.2.1.3 Masse molaire moyenne**

La détermination de masse molaire moyenne a fait l'objet de nombreuses études, en particulier pour les coupes pétrolières lourdes et surtout pour les composés asphalténiques. Plusieurs méthodes ont été développées tels que la spectrométrie de masse, la mesure de pression osmotique (Vapour Pressure Osmometry–VPO), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC - Size Exclusion Chromatography), la diffusion des rayons X (ou neutrons) aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering – SAXS ou Small Angle Neutron Scattering – SANS).

Pour les coupes légères et intermédiaires, la masse molaire est souvent déterminée à l'aide de la spectrométrie de masse ou par VPO. Les valeurs obtenues sont globalement précises. Dans le cas de coupes lourdes, la détermination de la masse molaire devient plus compliquée à cause de la présence des asphaltènes. La structure et le comportement des asphaltènes, c'est-à-dire, la formation des agrégats est très influencée par la température, leur concentration en solution, ainsi que la nature du solvant. La masse molaire des coupes lourdes peut être déterminée non seulement par spectrométrie de masse et VPO, mais également à travers des techniques SEC, SAXS, SANS, par centrifugation et à partir de la viscosité.

Pour les coupes lourdes, ces méthodes donnent des valeurs très différentes pour un même échantillon. Cela est dû au fait que le principe de chaque méthode est très différent et donc leur valeurs ne sont pas comparables. De plus, les mesures sont effectuées à des conditions expérimentales (température, solvant) très différentes ce qui entraîne que l'état d'agrégation des asphaltènes n'est pas le même pour toutes les techniques analytiques.

#### **I.2.1.4 Point éclair**

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

#### **I.2.1.5 Point d'écoulement et le point de trouble**

La diminution de la température d'un pétrole brut ou d'un produit pétrolier a pour effet d'augmenter sa viscosité. Une diminution importante conduit à la formation de petits cristaux. Ce phénomène est clairement apparent s'agissant des produits clairs et est caractérisé par l'apparition d'un louchissement ou voile laiteux. la température correspondant est appelée point de trouble. Sa mesure s'effectue selon les normes ASTM D2500 ou ISO 3015. Si l'abaissement de la température est suffisant, le produit cesse d'être fluide et s'approche de l'état solide en s'épaississant. Le passage à l'état solide ne se fait pas comme dans le cas des corps purs, à une température constante, mais dans un intervalle de température.

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

#### **I.2.1.6 Point d'aniline**

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits à analyser sont complètement miscibles. L'essai relatif à sa mesure est régi par la norme ASTM D611-64 Le point d'analyse est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques. L'aniline possédant un caractère aromatique très prononcé. Elle est miscible dans les aromatiques. Ces produits ont de faibles points d'aniline. Au contraire, un produit pétrolier riche en paraffines, donne lieu à deux phases distinctes. La température de miscibilité de ces produits avec l'aniline est très élevée.

## I.2.1.7 Viscosité

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinerie, ainsi que la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tous les bruts.

La viscosité est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée, c'est la viscosité cinématique, exprimée en  $\text{mm}^2/\text{s}$ . celle-ci est définie par les normes NF T60-100 ou ASTM D445. Elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré : norme ASTM D88. Elle est exprimée alors en secondes Saybolt(S.S.U).

La viscosité absolue ou dynamique est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires. Elle s'exprime en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  ou encore en  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  appelée également centipoise (cP).

## I.2.1.8 Tension de vapeur

Elle 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  $37,8^\circ\text{C}$ . Elle 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.

Elle est mesurée à l'aide d'une bombe Reid (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323), 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).

## I.2.1.9 Pouvoir calorifique

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  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les produits de combustion étant ramenés à la température de  $20^\circ\text{C}$  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. Il 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.

Le pouvoir calorifique du pétrole brut, est mesuré expérimentalement par calorimétrie (normes ASTM D 240 et NF 07-030).



## **I.2.1.10 Teneur en résidu de carbone Conradson**

C'est un résidu de pétrole brut qui a subi une mauvaise combustion appelée « pyrolyse ». 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. Son principe repose sur la combustion puis pyrolyse d'une prise d'essai d'un produit non volatil dans un creuset approprié et pesée du résidu obtenu. (Normes AFNOR NF T60- 116 et ASTM D 189)

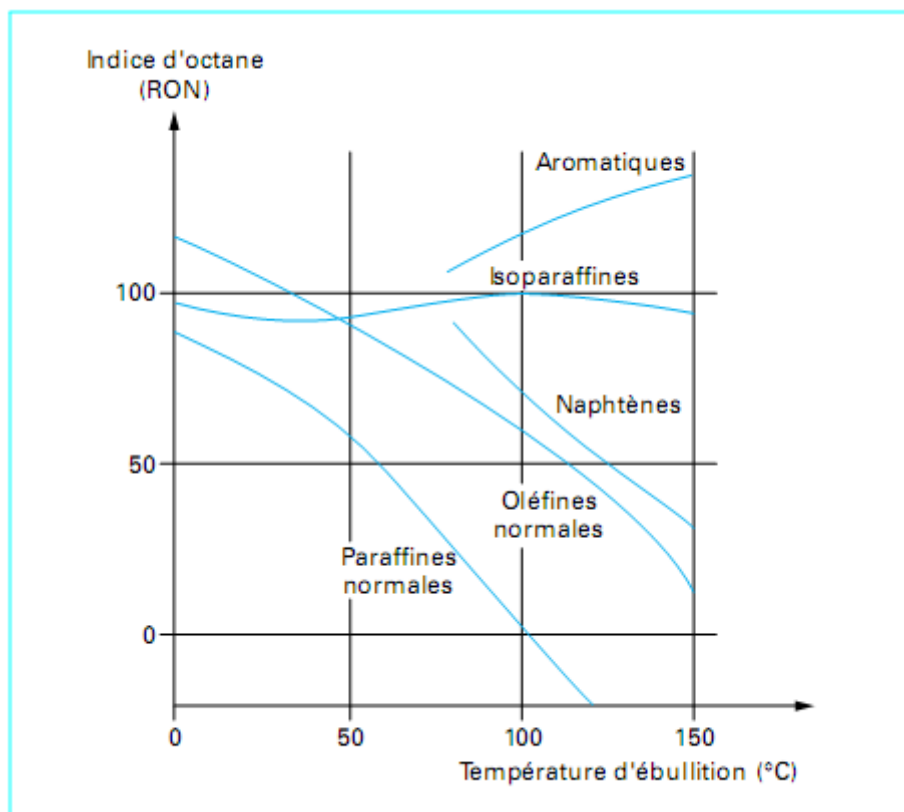
## **I.2.1.11 Nombre d'octane**

Cette caractéristique concerne principalement les carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé. Le nombre d'octane (NO) permet de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation. Celle-ci est provoquée par la décomposition brutale de peroxydes, composés oxygénés instables formés lors de la combustion de l'essence, provoquant ainsi un bruit de choc sur la culasse et la tête du piston, semblable à un coup de marteau (cliquetis ou knock). Ce phénomène de détonation entraîne une surchauffe du moteur mettant ce dernier hors service.

Deux méthodes normalisées sont utilisées pour mesurer le nombre d'octane d'un carburant, il s'agit de la méthode Research (ASTM D 2699) et de la méthode Motor (ASTM D 2700). La principale différence entre ces deux méthodes réside dans la vitesse de rotation du moteur CFR qui est respectivement de 600 tr/mn et 900 tr/mn pour les méthodes Research et Motor. Notons que la valeur du nombre d'octane Motor (MON) est inférieure au nombre d'octane Research (RON).

Le nombre d'octane d'un produit pétrolier dépend de la structure chimique de ses constituants. En effet, les normales paraffines ont des NO faibles. Les isoparaffines, les oléfines et les aromatiques ont des NO élevés. Les naphthènes ont, quant à eux, des valeurs de NO intermédiaires. Ainsi, une essence de distillation directe possède un faible indice d'octane alors qu'une essence issue d'un reforming catalytique ou d'un cracking catalytique a un indice assez élevé.

La Figure I.5 fournit, par ailleurs, une vue d'ensemble des particularités de chaque famille d'hydrocarbures, en ce qui concerne le RON. Quelques informations sur les relations générales entre structure chimique et indices d'octane.



**Figure I.5** Indices d'octane des différentes familles chimiques d'hydrocarbures

D'après la Figure I.5 dans la catégorie des n-paraffines, le RON, très élevé pour les constituants les plus légers, décroît régulièrement lorsque la longueur de la chaîne augmente et s'annule par définition pour le n-heptane. Le RON augmente toujours avec la ramification, c'est-à-dire avec le nombre et la complexité des chaînes latérales. Le MON des paraffines est généralement inférieur de 2 à 3 points au RON ; comme pour ce dernier, la ramification est un facteur favorable d'accroissement du MON.

Les indices d'octane des oléfines, comme ceux des paraffines, dépendent étroitement de la longueur et de la ramification des chaînes. Le RON des oléfines est généralement supérieur à celui des paraffines de même squelette carboné. Le déplacement de la double liaison vers le centre de la molécule tend à améliorer le RON, tout au moins pour les premiers termes de la série. Le MON des oléfines est toujours plus faible que leur RON, en moyenne de - 10 à - 15 points, traduisant ainsi une forte énergie d'activation dans les processus de cinétique chimique conduisant à l'auto-inflammation. En pratique, dans les carburants commerciaux, le MON est toujours fortement corrélé avec la teneur en oléfines.

Les indices d'octane des naphthènes RON et MON se situent dans une gamme moyenne, le plus souvent entre 80 et 90 ; mais ils sont cependant supérieurs à ceux des n-paraffines de même nombre d'atomes de carbone.

Les aromatiques présentent tous des RON largement supérieurs à 100 (jusqu'à 115-120) ; il s'agit là uniquement d'ordres de grandeur, compte tenu de la précision médiocre de la procédure de mesure dans cette plage. Le MON des aromatiques est également élevé, supérieur à 100, mais plus faible que le RON d'environ 10 points. Il n'est guère possible de discerner des écarts majeurs d'indices d'octane entre les constituants aromatiques possibles des essences : benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, cumène... À vrai dire, tous présentent un comportement excellent dans ce domaine.

## I.2.1.12 Indice de cétane

Le nombre de cétane d'un gasoil a été introduit pour mesurer ses qualités de combustion dans la chambre de combustion d'un moteur diesel. Dans ce type d'engin, le combustible est injecté dans la chambre de combustion contenant de l'air chauffé durant la phase de compression. La combustion n'est pas instantanée, un délai s'écoule entre l'injection du combustible et le début de la combustion. Ce délai est appelé délai d'allumage et est caractéristique des qualités du combustible. Il ne doit pas être très court pour éviter que le gasoil s'enflamme au contact de l'injecteur qui chauffe et se cokéfie, de même qu'il ne doit pas non plus être trop long, car dans ces conditions, les gouttelettes de combustibles traverseraient la chambre de combustion sans s'enflammer et iraient s'écraser contre les parois chaudes en y laissant des dépôts.

Le délai d'allumage ne peut être mesuré directement. Les performances d'un carburant sont évaluées indirectement par la détermination de son nombre de cétane dans un moteur diesel CFR standard. Ce nombre correspond au volume  $x$  de cétane ( $nC_{16}$ ) mélangé à  $(100-x)$  parties en volume d'un composé aromatique (1-méthyl naphthalène) et qui a le même délai d'allumage dans le moteur CFR que le carburant testé. Cet essai fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D 613. Un gasoil riche en normales paraffines, possède un nombre de cétane élevé, contrairement à un gasoil de type oléfinique ou aromatique qui présente un nombre de cétane faible. La relation entre le nombre de cétane et la composition chimique d'un gasoil a été exprimée en introduisant l'indice diesel obtenu par calcul à partir de la densité et du point d'aniline. L'indice de cétane est relié à l'indice diesel par une courbe expérimentale.

## I.2.1.13 Teneur en eau et sédiments

Les pétroles bruts contiennent, en très faibles quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produits peuvent détériorer les équipements (corrosion, érosion, dépôts, bouchages, empoisonnement de catalyseurs, etc.). La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon une méthode normalisée (NF M07-020 ; ASTM D96 et D1796) qui consiste à déterminer le volume d'eau et séparés de brut par centrifugation en présence d'un solvant (du toluène) et d'un agent désémulsionnant. La teneur en sel tel que le chlorure est évaluée par une méthode normalisée (NF M07-023, ASTM D3230).

## I.2.1.14 Indice d'acidité

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

## **I.2.1.15 Teneur en soufre**

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspension. D'une manière générale, la teneur en soufre totale d'un brut est comprise entre 0,05 et 5% en poids, rapport qui s'accordent avec la teneur en soufre des débris organiques qui sont à l'origine des pétroles bruts. La connaissance de la teneur et de la quantité de produits sulfurés contenus dans les bruts et les coupes pétrolières est d'une importance primordiale pour le raffineur, car elle constitue une contrainte dans l'établissement du schéma de raffinage et l'élaboration des produits finis. En effet certains de ces produits contiennent ou engendrent des composés corrosifs au cours des diverses opérations de raffinage. Ils diminuent la durée de vie de certains catalyseurs (reformage catalytique), détériorent la qualité des produits finis en altérant leur couleur et leur conférant une odeur désagréable, réduisent la durée de vie des huiles lubrifiantes. Elle est régie par la norme (ASTM D129, ASTM D1266, NF T60-109, NF M07-005).

## **I.2.2 Caractérisation par familles physico-chimiques**

Ce type de caractérisations consiste à fractionner le pétrole brut et les coupes pétrolières en plusieurs familles, selon une ou plusieurs propriétés physico-chimiques, comme la volatilité, la solubilité ou la polarité. La plus courante des techniques de fractionnement est la distillation qui classe les composés par volatilité croissante, mais d'autres analyses comme la spectrométrie de masse, la précipitation et les techniques chromatographiques sont également utilisées.

### **I.2.2.1 La distillation**

La distillation est une analyse primordiale voire la plus importante en raffinage car elle permet de connaître le rendement de chaque coupe pétrolière.

Elle consiste à séparer les différents constituants d'un mélange selon leur volatilité de façon à obtenir une distribution des points d'ébullition en fonction du pourcentage poids ou du pourcentage volume du mélange recueilli. Cette distribution est dénommée courbe de distillation. La distillation peut être réalisée par trois méthodes différentes : Distillation TBP (True Boiling Point) [ASTM D2892], distillation D86 [ASTM D86] et distillation sous pression réduite [ASTM D1160 ; ASTM D5236].

La distillation TBP est une technique qui utilise une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5:1. Cette distillation peut se faire sous pression atmosphérique et sous pression réduite (jusqu'à 2 mmHg). Elle peut s'appliquer au pétrole brut, ainsi que toutes les coupes pétrolières dont les points d'ébullition s'étendent de 0 à 400°C.

La distillation D86 est une distillation à pression atmosphérique en utilisant une colonne avec un seul plateau réel et ne permet de distiller que les coupes pétrolières dont les points d'ébullition se situent entre 0 et 400°C. La courbe distillation est représentée en fonction du pourcentage de volume recueilli.

La distillation sous pression réduite (0,1 à 50 mmHg) est utilisée pour fractionner les coupes lourdes. En effet, à pression atmosphérique et au-delà d'une température 340°C, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation des coupes lourdes est effectuée sous pression réduite.

L'échantillon est distillé à des températures prédéterminées dans des conditions procurant approximativement le fractionnement d'un plateau théorique. Les températures sont ensuite corrigées de façon à être ramenées à la pression atmosphérique.

La courbe de distillation peut encore être obtenue par une quatrième méthode, nommée distillation simulée.

## **I.2.2.2 Fractionnement par solubilité**

Ce type d'analyse consiste à séparer un ou plusieurs composés dans un mélange selon leur solubilité dans un solvant donné. Le désasphaltage est la plus courante de ces analyses, mais l'extraction liquide-liquide est aussi utilisée. Ces techniques sont surtout utilisées comme méthode préparative visant en général à réduire la complexité du mélange en séparant le pétrole brut et leurs fractions en familles de composés qui seront analysées à posteriori.

### **I.2.2.2.1 Le désasphaltage**

Le désasphaltage est très couramment utilisé dans la caractérisation de coupes lourdes. Elle consiste à séparer les asphaltènes des autres composés, traditionnellement appelés maltènes, par précipitation dans un solvant paraffinique sous agitation pendant un temps et à une température donnés. La précipitation des asphaltènes peut être réalisée en utilisant plusieurs procédures analytiques [ASTM D2006 ; ASTM D2007 ; ASTM D893]. Ces procédures se différencient les unes des autres par les conditions expérimentales, comme le ratio solvant/mélange pétrolier, le type de solvant et la température. Cependant, l'état d'agrégation et la structure des asphaltènes varient considérablement avec les conditions expérimentales utilisées. De ce fait, le rendement en asphaltènes n'est pas le même entre les différentes procédures analytiques. Pour cette raison, les asphaltènes issus du désasphaltage sont nommées asphaltènes-C<sub>5</sub> ou asphaltènes-C<sub>7</sub> lorsque le solvant utilisé est le n-pentane (C<sub>5</sub>) ou n-heptane (C<sub>7</sub>).

### **I.2.2.2.2 L'extraction liquide-liquide**

Cette technique repose sur la sélectivité d'un solvant par rapport à une ou plusieurs molécules présentes dans un mélange. Elle est utilisée par exemple pour séparer les hydrocarbures polyaromatiques et les paraffines contenus dans les huiles en utilisant le diméthylsulfoxyde comme solvant.

## **I.2.2.3 Techniques chromatographiques**

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances par rapport à deux phases, une stationnaire ou fixe et une autre mobile. La séparation se fait par balayage de la phase mobile le long d'une colonne contenant la phase stationnaire. Usuellement, un détecteur est placé en sortie de colonne afin d'analyser le flux de sortie.

Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile résulte soit de leur adsorption et désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

Les techniques chromatographiques peuvent être classés en trois types selon l'état physique de la phase mobile: la chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography-GC), la chromatographie en phase liquide (Liquid Chromatography-LC) et la chromatographie à fluide supercritique (Supercritical Fluid Chromatography - SFC).

La GC est une méthode séparative dans laquelle les molécules se partagent entre la phase stationnaire, généralement constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse. La phase gazeuse comprend un gaz vecteur et le mélange à analyser qui est injecté en tête de colonne après avoir été vaporisé. La détection du composé à la sortie de la colonne peut se faire par différents types de détecteurs. Très répandue dans l'industrie pétrolière, la GC a un pouvoir de séparation très élevé. Néanmoins, elle exige que les composés soient volatils ou semi-volatils et non thermosensibles. Elle s'en trouve ainsi généralement limitée aux fractions inférieures, en point d'ébullition, aux distillats sous vide ( $350^{\circ}\text{C}^+$ ). La LC est une technique de séparation basée sur l'adsorption sélective sur un solide des différents constituants d'un mélange liquide. Son efficacité de séparation est plus faible que celle de la GC. En contrepartie, elle peut être utilisée au-delà du domaine d'applicabilité de la GC autrement dit, lorsque le produit à injecter craque avant sa vaporisation. Un autre inconvénient de cette méthode concerne le système de détection. Pour instant, la LC manque de système de détection quantitatif, universel et efficace. Dans le milieu pétrolier, la LC est plus particulièrement employée pour des fractionnements par familles chimiques.

Enfin, la SFC est considérée comme complémentaire de la GC et LC. Les fluides supercritiques possèdent une masse volumique comparable aux liquides, ce qui leur procure un fort pouvoir solvant pour les produits lourds et une viscosité intermédiaire entre celle des gaz et des liquides favorables à des séparations rapides. Le coefficient de diffusion sera ainsi plus important que dans les liquides, ce qui permettra d'atteindre une plus grande efficacité par unité de temps. La SFC permet notamment la séparation de mélanges complexes non volatils et thermosensibles. Généralement mise en œuvre avec du  $\text{CO}_2$ , la SFC sera quasi exclusivement pratiquée avec des colonnes de LC, ce qui permettra d'accéder aux différentes variétés de phases stationnaires.

Dans le domaine pétrolier, ces trois types de chromatographie sont utilisés pour des fractionnements par familles chimiques, ainsi que pour des distillations simulées.

### **I.2.2.3.1 La séparation moléculaire**

Grâce au pouvoir résolutif de la GC, il est possible d'obtenir des détails moléculaires des coupes pétrolières.

Dans le domaine de l'analyse de coupes légères (gaz et essences), la GC est fortement utilisée en couplage avec un détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionisation Detector – FID) [ASTM D6730]. La GC est effectuée sur une colonne de chromatographie capillaire de faible diamètre interne et de grande longueur (jusqu'à 100 m) afin d'augmenter le pouvoir résolutif du système. Le nombre de constituants de ces coupes est relativement faible (quelques dizaines à quelques centaines) que la GC est capable de séparer l'ensemble de ses constituants, autrement dit de fournir leur composition moléculaire. Les différents constituants sont identifiés par leurs indices de rétention, liant les temps de rétention avec ceux des paraffines de référence. En ce qui concerne les coupes moyennes et lourdes, l'utilisation d'une seule colonne GC ne permet pas de développer une capacité de pics nécessaire pour séparer tous les constituants des coupes.

Néanmoins, un couplage de deux colonnes GC (GC x GC) permet d'augmenter la capacité de résolution du spectre GC de tel façon qu'il devient possible d'accéder au détail moléculaire des coupes moyennes et coupes lourdes. L'information moléculaire est fournie sous forme d'une distribution de familles chimiques (saturés, monoaromatiques, diaromatiques, triaromatiques, etc..) en fonction du nombre d'atomes de carbone.

### **I.2.2.3.2 La distillation simulée**

Comme il a été mentionné précédemment, la GC a une efficacité de séparation très élevée équivalente à 102 à 105 plateaux théoriques par analogie à la distillation. Grâce à ce fait, la GC est capable de simuler la distillation de coupes pétrolières. Cette technique analytique, nommée distillation simulée, consiste à utiliser une colonne GC très polaire avec un détecteur FID sur laquelle les hydrocarbures sont élués par température d'ébullition croissante [ASTM D2887 ; ASTM D6352]. Les temps d'élution seront ramenés à des températures d'ébullition après étalonnage avec un mélange de paraffines normales dont les caractéristiques sont connues. A noter que la distillation simulée entraîne un biais pour les composés aromatiques. En effet, pour la même température d'ébullition, du fait de leur polarité ils ont moins d'affinité pour la phase stationnaire et seront élués plus tôt.

Malgré le faible choix de phases stationnaires haute température, la GC permet de réaliser la distillation simulée pour les coupes les plus lourdes, jusqu'à 550°C, voire jusqu'à 750°C.[ASTM D5236 ; ASTM D5307 ; ASTM D6352 ; ASTM D7213]

La distillation simulée peut également être réalisée par SFC. Pour la SFC, les limitations liées à la température et à la présence de composés non-volatils (asphaltènes) sont négligées car l'élution n'est pas régie par la volatilité, mais par la solubilité. La calibration est faite avec un mélange de cire de polyéthylène hydrogéné qui permet de ramener les temps de rétention à des nombres d'atomes de carbone. Cette technique a été testée sur un résidu sous vide, où il a été détecté des molécules jusqu'à C<sub>200</sub>. Cependant, cette méthode ne fait pas l'objet de normes officielles.

### **I.2.2.3.3 L'analyse SARA**

L'analyse SARA permet de fractionner les coupes pétrolières lourdes selon leur solubilité et leur polarité en quatre familles : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes.[ASTM D2007 ; ASTM D2549 ; ASTM D4124] Le fractionnement se fait par couplage entre la technique de désalphaltage et la LC. La Figure I.6 illustre la technique de SARA de la méthode utilisée à l'IFP Énergies nouvelles.

L'extraction de l'asphaltènes est d'abord effectuée par précipitation au n-heptane. Les composés non-asphalténiques, traditionnellement appelé maltènes, sont ensuite fractionnés sur une colonne chromatographique de silice/alumine par élution avec des solvants de polarité croissante. Le solvant très apolaire (heptane) isole les saturés de la fraction maltènes, le solvant polaire (mélange heptane-toluène) extrait les aromatiques et finalement le solvant très polaire (mélange tétrahydrofurane-méthanol) permet de récupérer la fraction la plus polaire des maltènes, nommée résines. Bien que la distinction entre les composés saturés et aromatiques ne pose aucun problème, la séparation des aromatiques et des résines est plus difficile à établir à cause de la forte aromaticité et des teneurs élevées en hétéroatomes des deux fractions.

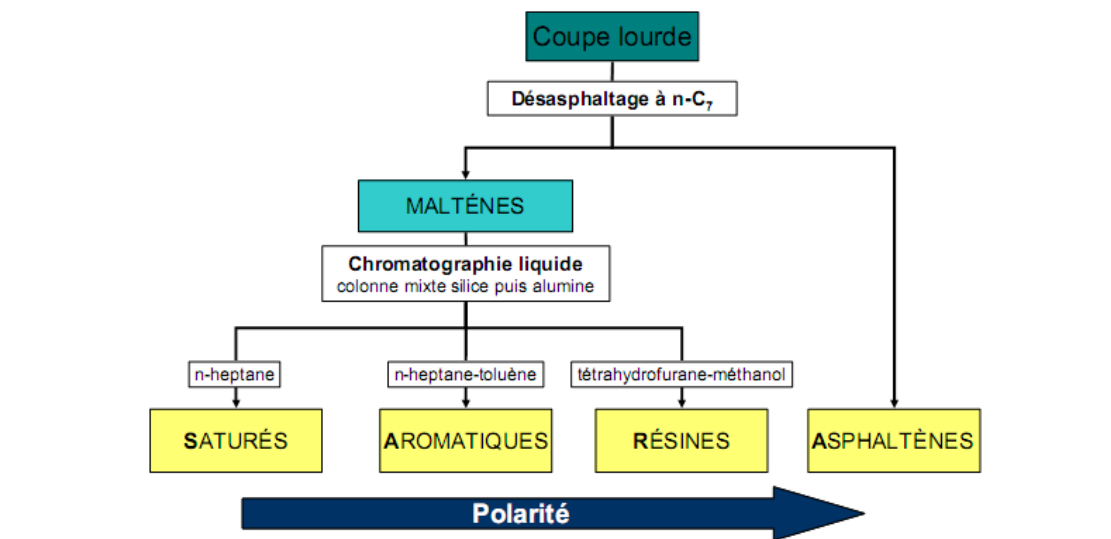


Figure I.6 Schéma de fractionnement par analyse SARA

#### I.2.2.4 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (Mass Spectrometry–MS) est une méthode analytique qui permet d'identifier une molécule ou plusieurs molécules dans un mélange. La MS consiste à transformer les molécules, sous forme gazeuse, en fragments ionisés par un bombardement électronique. Ces fragments sont ensuite séparés par passage dans un champ magnétique puis sont détectés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/e$ ). La représentation graphique de l'intensité des ions en fonction de  $m/e$  constitue le spectre de masse qui est caractéristique de chaque molécule.

Pour identifier les molécules, le spectromètre de masse est habituellement couplé à un séparateur comme la colonne de chromatographie. En sortie, on obtient le spectre de masse du mélange qui est en fait une combinaison linéaire de spectres de chaque constituant. Ainsi, dans le cas d'un mélange de  $N$  constituants, cela revient à résoudre un système de  $N$  équations à  $N$  inconnues. L'analyse par molécules est donc possible dans les mélanges contenant peu de constituants tels que les coupes légères.

Cependant, la MS permet également d'accéder à une quantification par structure chimique d'un grand nombre de familles d'hydrocarbures et de composés soufrés. En effet, il a été constaté que chaque famille chimique donnait des fragmentations préférentielles. Par exemple, les paraffines de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  conduisent essentiellement à des fragments  $C_nH_{2n+1}^+$ , tandis que les hydrocarbures aromatiques de formule  $C_nH_{2n-6}$  forment principalement des fragments  $C_nH_{2n-6}^+$  et  $C_nH_{2n-7}^+$ . L'analyse par spectrométrie de masse qui peut en résulter est alors une analyse par famille chimique de type  $C_nH_{2n-z}$ .

Dans le domaine pétrolier, les analyses par MS se font par deux approches différentes selon le séparateur couplé au spectromètre de masse : approche de basse résolution et approche de haute résolution.

Dans l'approche de basse résolution [ASTM D2425 ; ASTM D2786 ; ASTM D2789 ; ASTM D3239], la MS est couplée à une séparation de GC (GC / MS) pour obtenir une quantification des familles chimiques par type  $C_nH_{2n-z}S$  et par nombre d'atomes de carbone.



Selon la méthode utilisée, il est possible d'identifier des hydrocarbures et des composés soufrés. La méthode décrite par la norme ASTM D2879 ne permet de quantifier que les hydrocarbures, tandis que la méthode de Fitzgerald [ASTM D2425] est capable de déterminer les quantités des hydrocarbures et des composés soufrés.

L'approche de haute résolution consiste à coupler la MS à la technique de résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance–FT-ICR). Ce couplage (FT-ICR/MS) permet d'obtenir une caractérisation moléculaire de constituants organiques du pétrole de type CcHhNnOoSs, Il est ainsi possible d'accéder à trois types de caractérisation : par composition élémentaire, par nombre d'insaturations et par degré d'alkylation. Technique coûteuse et difficile à mettre en œuvre, la FT-ICR/MS est surtout employée pour l'identification de composés. En effet, actuellement elle échoue à donner une représentation quantitative du mélange, compte tenu de la détermination nécessaire des efficacités d'ionisation pour tous les composés.

La spectrométrie de masse permet donc d'obtenir des informations moléculaires sur des coupes pétrolières. Un des principaux inconvénients réside dans le fait que les méthodes ne disposent pas d'un étalon interne, ce qui nécessite une normalisation de tous les ions détectés. En cas de non-ionisation ou d'ionisation partielle de certains composés, la quantification obtenue sera donc biaisée.

## **I.2.2.5 La résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode analytique utilisée pour obtenir des informations structurales sur une molécule ou un mélange. Pour obtenir ces informations, la RMN mesure l'énergie de transition entre deux états énergétiques de spins.

Cette technique ne peut s'appliquer qu'aux éléments possédant un spin non nul, comme le proton ( $^1\text{H}$ ), l'isotope 13 du carbone ( $^{13}\text{C}$ ), l'isotope 17 de l'oxygène ( $^{17}\text{O}$ ) ou l'isotope 31 du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ). Dans le domaine du pétrole, la RMN est couramment utilisée pour identifier les différents types d'hydrogène (RMN  $^1\text{H}$ ) ou les différents types de carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

## **I.2.2.6 RMN de l'hydrogène (RMN $^1\text{H}$ )**

La RMN  $^1\text{H}$  appliquée aux produits pétroliers permet de situer les atomes d'hydrogène par rapport à leur appartenance ou leur éloignement d'un cycle aromatique. Il est donc possible d'identifier quatre types d'atomes d'hydrogène :

- L'hydrogène connecté à un atome de carbone d'un cycle aromatique ( $\text{H}_a$ ).
- L'hydrogène porté par les atomes de carbone en position  $\alpha$  d'un cycle ( $\text{H}_\alpha$ ).
- L'hydrogène porté par des groupes méthyles ( $\text{CH}_3$ ) situé en position  $\gamma$  et au-delà des cycles aromatiques ( $\text{H}_\gamma$ ).
- Tous les autres hydrogènes, autrement dit les  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_2$  des chaînes en position  $\beta$  et au-delà, et les  $\text{CH}_3$  en position  $\beta$  ( $\text{H}_\beta$ ).

L'aire des pics du signal du spectre de RMN est directement proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène. Grâce à ce fait, il est possible d'obtenir le pourcentage de chaque type d'hydrogène à partir du rapport des surfaces des pics du spectre. Il existe cependant un problème de recouvrement des différents pics qui peut rendre délicat l'exploitation du signal.

## I.2.2.7 RMN du carbone (RMN $^{13}\text{C}$ )

Comme pour la RMN  $^1\text{H}$ , la détection des atomes dans la RMN du carbone se fait par rapport à leur environnement et à leur appartenance à cycle aromatique. Dans ce cas, il est possible de détecter sept types d'atomes de carbone :

- Le carbone aromatique quaternaire condensé qui est relié à trois autres carbones aromatiques ( $\text{C}_{a,\text{cond}}$ )
- Le carbone aromatique quaternaire substitué qui est relié à deux autres carbones aromatiques et un carbone saturé ( $\text{C}_{a,\text{sub}}$ )
- Le carbone aromatique tertiaire ( $\text{CH}_a$ )
- Le carbone saturé quaternaire ( $\text{C}$ )
- Le carbone saturé tertiaire ( $\text{CH}$ )
- Le carbone saturé secondaire ( $\text{CH}_2$ )
- Le carbone saturé primaire ( $\text{CH}_3$ )

La RMN  $^{13}\text{C}$  permet d'obtenir des informations structurales plus détaillées que la RMN  $^1\text{H}$ . En contrepartie, son utilisation est plus difficile dû au fait que l'isotope  $^{13}\text{C}$  du carbone est moins abondant que le proton. La mise en œuvre de cette technique est donc très délicate et son coût d'utilisation est élevé. C'est pourquoi, la RMN  $^{13}\text{C}$  est relativement peu utilisée en dehors des études de laboratoire.

## I.2.2.8 La détection des fonctions chimiques

Les fonctions chimiques sont un atome ou un groupe d'atomes qui possède des propriétés chimiques analogues chaque fois qu'il se produit dans les différents composés. Grâce à ce fait, les fonctions chimiques sont facilement détectées par des techniques de spectroscopie, tel que :

- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR) : fournit des informations quantitatives sur les groupes oxygénés (hydroxyle, carbonyle, carboxyle) et les groupes azotés (amines, pyrroles). Cette technique permet également de détecter le nombre moyen et la longueur moyenne de chaînes alkyles.
- spectroscopie de rayon-X (extended x-ray fine structure – EXAFS et x-ray absorption near edge spectroscopy – XANES) : fournit des informations qualitatives sur les groupes soufrés (sulfures, thiophènes), les groupes azotés (pyridines et pyrroles) et les groupes métalliques (porphyrines).

## I.2.2.9 l'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire fournit la composition élémentaire d'une coupe pétrolière, autrement dit la teneur en carbone, en hydrogène, en hétéroatomes et en métaux. Différentes techniques sont utilisées pour doser chaque élément.

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote se fait le plus souvent par une méthode de combustion [ASTM D5291]. L'échantillon à analyser est introduit dans un four à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sous balayage d'oxygène et d'hélium. Les gaz de combustion sont soumis à un processus d'oxydation puis de réduction pour former un mélange de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ .

Ces composés sont ensuite séparés et quantifiés soit par l'intermédiaire d'une colonne de chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur, soit par gravimétrie après absorption sur pièges sélectifs, soit par détection infrarouge du H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. La méthode de combustion n'est pas très précise, en particulier pour l'hydrogène et azote.

Néanmoins, le dosage de ces deux éléments peut être fait par d'autres méthodes. L'hydrogène peut être mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) [ASTM D3701 ; ASTM D4808]. L'azote peut être dosé par une méthode de Kjeldahl [ASTM D3228], ou par chimiluminescence [ASTM D4629 ; ASTM D5762]. Il convient toutefois de noter que ces méthodes ne sont pas assez précises pour doser l'azote à l'état de traces et que l'accord entre les différentes méthodes de dosage est insuffisant.

Comme la teneur soufre est soumise à des contraintes environnementales très strictes, de nombreuses méthodes de dosage ont été développées au cours de ces dernières années. Les méthodes de dosage de soufre peuvent être classées en trois groupes: combustion, hydrogénéolyse et fluorescence X.

Le dosage par combustion consiste à détecter les oxydes de soufre SO<sub>x</sub> issus de l'oxydation du soufre. L'oxydation par combustion peut s'effectuer soit dans une bombe [ASTM D129], soit à l'aide d'une lampe [ASTM D1266], soit par pyrolyse dans un four [ASTM D1552 ; ASTM D3120 ; ASTM D3246]. Les SO<sub>x</sub> Le dosage par combustion consiste à détecter des oxydes de soufre SO<sub>x</sub> peuvent être détectés par gravimétrie [ASTM D129], par titration [ASTM D1266 ; ASTM D1552], par détection infrarouge [ASTM D1552] ou par coulométrie [ASTM D3120 ; ASTM D3246]. Dans la méthode d'hydrogénéolyse [ASTM D4045], le soufre est transformé en H<sub>2</sub>S qui noircit un papier imprégné d'acétate de plomb. Le soufre est donc dosé par mesure de la vitesse de noircissement du papier réalisée par des méthodes optiques. Finalement, le troisième groupe concerne les méthodes utilisant la fluorescence X et la raie K à 5,573 Å [ASTM D2622 ; ASTM D6334 ; ASTM D6445]. Ces méthodes sont employées pour les fortes teneurs en soufre élémentaire.

Comme l'oxygène est présent en faible quantité dans les mélanges pétroliers, son dosage est donc très imprécis. Sa teneur est souvent déduite à partir de la teneur en carbone, hydrogène, soufre et azote par complément à 100%. Il est aussi possible d'utiliser des méthodes analytiques telles que la pyrolyse avec détection du CO<sub>2</sub> par infrarouge ou chromatographie gazeuse, ou encore par activation neutronique (bombardement neutronique) et émission de raies caractéristiques et qui peuvent également être employées, notamment pour la recherche de trace.

Finalement les métaux, en particulier le nickel et vanadium, sont dosés soit par fluorescence X, soit par absorption atomique [ASTM D5863], soit par plasma d'argon(ICP) [ASTM D5708].

## I.2.3 Conclusion sur la caractérisation analytique

Contrairement aux mélanges chimiques classiques où le nombre d'espèces est relativement faible, le pétrole brut et les coupes pétrolières lourdes sont très difficiles à caractériser analytiquement.

Les analyses permettent en général, de déterminer les propriétés moyennes comme la composition élémentaire, la densité ou les signatures moyennes de RMN. Pour obtenir des informations plus détaillées, les mélanges pétroliers peuvent être séparés en plusieurs familles selon leurs propriétés physico-chimiques à l'aide de méthodes de fractionnement, comme la distillation, l'analyse SARA et les techniques chromatographiques. Dans le cas des coupes légères, ces méthodes de fractionnement sont capables de fournir une composition moléculaire exacte. Dans toutes les autres coupes, ces méthodes permettent soit d'obtenir une composition par familles physico-chimiques, soit de fournir des détails moléculaires, en particulier sur les motifs structuraux existants dans les coupes pétrolières. Malgré les récents avancements dans le développement des outils analytiques, la composition moléculaire des mélanges pétroliers lourds reste encore inconnue.

## **I.3 Raffinage**

### **I.3.1 Introduction**

Le raffinage du pétrole consiste à fractionner le pétrole brut issu de l'exploitation de champs pétrolifères en plusieurs coupes pétrolières qui sont ensuite transformées en produits à haute valeur commerciale tel que

- les carburants : les essences, les kérosènes, les gazoles
- les combustibles : le gaz de pétrole liquéfié (GPL), les fuels domestiques
- les produits intermédiaires pour la pétrochimie : les naphthas
- les produits de spécialité : les huiles lubrifiantes, les solvants, les bitumes.

Pour obtenir ces produits, le raffinage fait appel à une grande variété d'opérations unitaires qui sont réunies dans un réseau de procédés industriels, la raffinerie. Entre les procédés de raffinage, il est possible de distinguer cinq grandes catégories :

- Les procédés de fractionnement
- Les procédés de transformation des coupes légères/ moyennes.
- Les procédés de transformation des coupes lourdes ou conversion.
- Les procédés de traitement.
- Les procédés annexes.

### **I.3.2 Les procédés de fractionnement**

Les procédés de fractionnement permettent de séparer un mélange pétrolier en fractions plus simples ou plus étroites. Dans le raffinage, les principaux procédés de séparation sont la distillation atmosphérique du pétrole brut et la distillation sous vide du résidu atmosphérique.

#### **I.3.2.1 La distillation atmosphérique du pétrole brut**

La distillation atmosphérique ou distillation primaire constitue la première et la principale étape du raffinage. Précédée d'une opération de dessalage (lavage à l'eau et à la soude) pour enlever les minéraux, cette opération permet de fractionner le pétrole brut en différentes coupes pétrolières, traditionnellement nommées coupes Straight Run (SR). En tête de colonne, il est récupéré la coupe gaz puis les coupes essence, kérosène et gazole sont obtenues sur les plateaux intermédiaires de la colonne. Ces coupes seront ensuite soumises à des procédés d'amélioration de propriétés et/ou à des procédés de finition pour obtenir les produits pétroliers à haute valeur commerciale. La fraction non distillée du brut, appelé aussi résidu atmosphérique (RA), est soit utilisée directement comme fuel industriel, soit envoyée à la distillation sous vide.

#### **I.3.2.2 La distillation sous vide du résidu atmosphérique**

La distillation sous vide est une étape complémentaire de la distillation primaire. En effet, le résidu atmosphérique contient les molécules avec un point d'ébullition supérieur à 340-380°C. Au-delà de cette gamme de températures, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation du résidu atmosphérique est effectuée sous pression réduite.

Cette opération permet de récupérer en tête de colonne, le distillat sous vide (DSV) qui sera ultérieurement soumis à des procédés de conversion pour obtenir des produits valorisables. La fraction non distillée correspond à la coupe résidu sous vide (RSV) qui contient la majeure partie des impuretés du brut, comme le soufre, l'azote, les métaux et les asphaltènes. Le RSV peut être utilisé dans la fabrication des bitumes, la production de fuels lourds ou comme charge pour des procédés de conversions, comme l'hydroconversion, la cokéfaction ou la viscoréduction.

### **I.3.2.3 Autres procédés de fractionnement**

Les distillations décrites ci-dessus sont les principaux équipements de fractionnement de la raffinerie. Néanmoins, il existe de nombreuses unités de fractionnement associées aux procédés de transformation de façon à séparer leurs effluents en coupes pétrolières.

## **I.3.3 Les procédés de transformation des coupes légères/ moyennes**

Les procédés de transformation appliqués aux coupes légères ou moyennes consistent surtout à améliorer les propriétés des coupes, notamment des essences. Pour cela, la structure de molécules est réarrangée par isomérisation ou cyclisation ou elle est agrandie par des réactions d'alkylation ou de polymérisation. Les principales unités sont le reformage catalytique, l'isomérisation, l'alkylation, l'oligomérisation et l'éthérisation.

### **I.3.3.1 le reformage catalytique**

Le reformage catalytique est un procédé clé dans le raffinage car il permet non seulement d'augmenter l'indice d'octane des essences, mais également de produire de l'hydrogène qui est essentiel dans les procédés d'hydrocraquage, hydrotraitement et hydroconversion. Ce procédé consiste à produire des composés aromatiques à partir des coupes pétrolières légères contenant une haute teneur en paraffines et naphthènes. La charge principale du procédé est la fraction plus lourde des essences SR (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>), mais également les coupes essences provenant des procédés de conversion. Le reformage opère normalement à basse/moyenne pression (4 à 40 bar) et haute température (510 -530°C) en présence d'un catalyseur solide.

La production des aromatiques se fait par réarrangement de la structure des molécules à l'aide de réactions de déshydrogénation, de déshydrocyclisation et d'isomérisation. Parmi les réactions secondaires, on peut citer les réactions de craquage, d'alkylation et de formation de coke.

### **I.3.3.2 L'isomérisation**

L'isomérisation est un procédé qui transforme les paraffines normales contenues dans les coupes légères en isoparaffines. Selon les caractéristiques de la charge, ce procédé permet soit d'augmenter l'indice d'octane des essences par isomérisation des npentanes (C<sub>5</sub>) et n-hexanes (C<sub>6</sub>), soit d'isomériser des n-butanes (C<sub>4</sub>) qui seront utilisées comme charges des autres procédés, comme l'alkylation et l'éthérisation (cf. sections I.3.3.3 et I.3.3.4). D'autres réactions, comme le craquage et le cokage, peuvent aussi se produire. La charge provient principalement de la distillation directe du pétrole brut ou du reformage catalytique, mais les essences légères issues des procédés de conversion, comme le craquage catalytique, sont aussi traitées. L'isomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur à basse température (120 – 270°C) et moyenne pression (15-30 bar).

### I.3.3.3 L'alkylation

Comme l'isomérisation, le procédé d'alkylation est un moyen d'augmenter l'indice d'octane des essences par production d'isoparaffines. L'alkylation consiste donc à faire réagir des oléfines à 3, 4 ou 5 atomes de carbone avec de l'isobutane (C<sub>4</sub>) de façon à former des isoparaffines à 7 et 8 atomes. Dû à la présence d'oléfinas, d'autres réactions peuvent avoir lieu comme la polyalkylation, le craquage et le transfert d'hydrogène.

La charge oléfinique provient essentiellement du craquage catalytique, tandis que l'isobutane est issue des gaz de raffinerie ou du procédé d'isomérisation du n-butane. L'alkylation opère à basse température (0 à 40 °C) et basse pression (1–10 bar) en présence d'un catalyseur liquide très acide, comme le fluorure d'hydrogène ou l'acide sulfurique.

### I.3.3.4 L'éthérification

L'éthérification est un procédé de production des éthers par réaction d'une oléfine sur un mono-alcool aliphatique, comme le méthanol ou l'éthanol. Les éthers sont utilisés comme additifs pour augmenter l'indice d'octane des essences. Le méthyle tertio-butyle éther (MTBE) et le tertio-amyle méthyle éther (TAME) sont les additifs les plus courants.

Le MTBE est produit à partir de l'isobutène et le méthanol, tandis que TAME est le résultat de l'addition sélective de l'éthanol sur l'isopentène, aussi nommé iso-amylène. Les charges oléfiniques sont généralement issues du craquage catalytique (cf. section I.3.4.2). Les éthers sont produits à basse température (40 – 90°C) et moyenne pression (7 – 20 bar) en présence d'une résine échangeuse d'ions qui catalyse la réaction.

### I.3.3.5 L'oligomérisation

L'oligomérisation désigne les procédés de polymérisation qui forme des polymères avec un nombre limité de monomères, les oligomères. En raffinage, l'oligomérisation est utilisée pour produire des essences oléfiniques à partir des oléfines à 2 et 3 atomes de carbone. Étant donnée la forte réactivité des oléfines, plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu, comme le craquage, l'isomérisation et le transfert d'hydrogène, mais surtout la polymérisation.

La charge oléfinique provient essentiellement du craquage catalytique. Les conditions d'opérations peuvent changer selon la charge ou les produits envisagés. Globalement, les réactions ont lieu à une température qui varie entre 50 et 200°C) et à une moyenne pression (30 – 40 bar) en présence d'un catalyseur qui peut être solide ou liquide.

## I.3.4 Les procédés de transformation des coupes lourdes ou conversion

Les procédés de conversion visent à transformer les coupes lourdes du pétrole en produits dont la forte demande du marché est forte, comme l'essence, le kérosène ou gazole. Pour cela, les molécules de coupes situées au-dessus de 350°C sont fragmentées en molécules de plus faible taille. Cette transformation peut s'effectuer soit à l'aide de procédés catalytiques, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique ou l'hydroconversion, soit par une voie thermique à travers des procédés comme la viscoréduction ou la cokéfaction.

## **I.3.4.1 L'hydrocraquage**

L'hydrocraquage est un procédé catalytique qui transforme les coupes de distillats sous vide (DSV) en composés de poids moléculaire plus faible en présence d'hydrogène. Les charges de l'hydrocraquage proviennent soit directement de la distillation, soit des procédés de conversion, comme la viscoréduction, la cokéfaction ou l'hydroconversion. Les principaux produits sont le kérosène et le gazole, mais des essences peuvent également être produites. La conversion se fait selon des schémas réactionnels complexes à partir de deux grandes familles de réactions : les réactions d'hydrocraquage et les réactions d'hydrotraitement. Les réactions d'hydrocraquage sont essentiellement des réactions de craquage (coupure de liaisons carbone – carbone) ou des réactions d'isomérisations. Les réactions d'hydrotraitement sont celles qui permettent d'éliminer les impuretés de la coupe, comme la désulfuration, désazotation, et de réduire la teneur en aromatiques tel que l'hydrogénation d'aromatiques.

Selon les produits souhaités, les conditions opératoires peuvent varier entre 350 à 400°C et 50 à 200 bar en présence d'un système complexe de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

## **I.3.4.2 le craquage catalytique**

Comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique consiste à fragmenter des hydrocarbures de coupes lourdes en composés de masse molaire plus faible. Néanmoins, ce procédé n'utilise pas d'hydrogène et opère à haute température (500 - 540°C) et basse pression (2 à 3 bar) en présence d'un catalyseur acide. Dans ces conditions opératoires, les produits principaux sont des essences de bonne qualité, des fractions gazeuses très oléfiniques qui serviront de charges aux unités d'éthérification, d'alkylation et d'oligomérisation, et une coupe gazole de forte aromaticité, couramment appelé gazole LCO (Light Cycle Oil). Il y a également une forte production de coke qui se dépose sur le catalyseur et le désactive. C'est pourquoi, les unités de craquage catalytique ont un régénérateur associé à la section réactionnelle, dans lequel le coke est éliminé par combustion à des températures variant entre 650°C et 750°C environ.

Comme le procédé est extrêmement flexible, de nombreuses charges peuvent être utilisées telles que les coupes DSV provenant de la distillation et des procédés de viscoréduction et de cokéfaction. Les huiles désasphaltées et la coupe résidu d'hydrocraquage sont également admis.

Les principales réactions du craquage catalytique sont l'isomérisation, le craquage par  $\beta$ -scission, le transfert d'hydrogène, la déshydrogénation et les réactions de condensation.

## **I.3.4.3 L'hydroconversion**

L'hydroconversion est toute à fait analogue au procédé d'hydrocraquage, mais elle est appliquée à la conversion des coupes de résidu atmosphérique ou résidu sous vide. Ce procédé consiste donc à convertir les coupes résidus tout en éliminant une grande partie des impuretés, comme le soufre, l'azote ou les métaux.

Face à la présence de composés très réfractaires, comme les asphaltènes, les conditions opératoires sont généralement sévères, haute pression (100 – 200 bar) et haute température (400 – 450°C) afin d'obtenir des performances adéquates.



Les principaux produits sont une coupe distillat sous vide qui peut être envoyée à une unité de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, le gazole bien hydrogéné mais de qualité moyenne, un fraction essence qui est envoyée au reformage catalytique, et un résidu non-converti dont les caractéristiques dépendent de la coupe de départ et de la sévérité des conditions opératoires.

Les réactions d'hydroconversion sont de nature thermique et catalytique. Les réactions thermiques sont principalement les réactions de craquage et de condensation, tandis que les réactions d'hydrotraitement, comme l'Hydrodésulfuration, l'hydrodémétallation sont majoritairement de nature catalytique.

#### **I.3.4.4 La viscoréduction**

Le procédé de viscoréduction consiste à réduire la viscosité des coupes lourdes. Ce procédé peut s'appliquer soit aux résidus atmosphériques pour obtenir le gazole et d'essence, tout en respectant les spécifications de viscosité du fuel résiduaire, soit aux résidus sous vide pour en faire des fuels industriels en réduisant au maximum la viscosité de la charge tout en évitant la floculation des composés asphalténiques et la formation de sédiments. Dans les deux cas, les produits doivent passer par des procédés de traitements car ils sont constitués de composés oléfiniques instables avec une forte teneur en impuretés.

Les réactions se produisent en général dans une zone de température entre 430 et 490 °C en absence de catalyseur. La viscoréduction s'effectue donc par des réactions thermiques très peu sélectives, comme le craquage de paraffines, la désalkylation de cycles, la cyclisation en naphènes et la condensation des molécules polyaromatiques qui conduisent au cokage. En conséquence de cette faible sélectivité, les procédés de viscoréduction sont souvent remplacés par des procédés catalytiques, comme le craquage catalytique, l'hydrocraquage et l'hydroconversion.

#### **I.3.4.5 La cokéfaction**

La cokéfaction est un autre procédé de conversion thermique qui vise à fabriquer des produits légers à partir de coupes très lourdes ou du pétrole brut lourd, mais sans ajout d'hydrogène. Ce procédé produit des essences, des gazoles, ainsi qu'une quantité importante de gaz. Les produits liquides (essences, gazoles) sont très oléfiniques avec une haute teneur en impuretés. Ils doivent donc subir un hydrotraitement sévère avant de pouvoir être incorporés aux autres coupes de la raffinerie. En dehors de ces produits liquides, un solide est déposé dans les réacteurs, le coke. Selon la qualité de la charge, il peut se former deux type de coke : coke de qualité électrode ou coke combustible. Le premier type est destiné à la fabrication des anodes dans l'électrolyse de la bauxite et est produit à partir de RSV avec un faible teneur en métaux et soufre. Le deuxième type est fabriqué pour être utilisé comme combustible et peut être obtenu à partir de RSV et pétrole brut à forte teneur en impuretés.

La cokéfaction opère à haute température (480-510°C) à pression atmosphérique en absence de catalyseur. Comme pour la viscoréduction, la cokéfaction est un procédé de nature thermique dont les principales réactions sont la désalkylation de cycles, la cyclisation et la condensation des molécules polyaromatiques.

## **I.3.5 Les procédés de traitement**

Les procédés de traitement visent d'une part à améliorer les caractéristiques des produits finis en terme de spécifications de qualité et d'environnement et d'autre part à préparer les mélanges d'hydrocarbures pour d'autres unités de transformation ou de conversion. Le traitement peut inclure l'élimination et/ou la séparation de composés aromatiques et de naphthènes ainsi que des contaminants indésirables, comme le soufre, l'azote, les métaux. Le traitement peut impliquer des réactions chimiques, la séparation chimique ou physique, comme la dissolution, absorption ou précipitation. Les principaux procédés de traitement de mélanges pétroliers sont l'hydrotraitement, le désasphaltage, le procédé d'adoucissement.

### **I.3.5.1 Les procédés d'hydrotraitement**

Les procédés d'hydrotraitement visent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière en présence d'un catalyseur solide. Le traitement s'applique sur toutes les coupes pétrolières de la raffinerie et son but est d'éliminer des impuretés, comme le soufre, l'azote ou les métaux et à réduire la teneur en aromatiques. Ces procédés sont de loin les unités de traitement les plus utilisées dans le raffinage. Ils peuvent être utilisés pour rendre les produits finis conforme aux spécifications comme dans le cas de l'hydrotraitement de gazoles et kérosènes, mais aussi pour prétraiter des charges de procédés de conversion, comme par exemple l'hydrotraitement de coupes essences et l'hydrotraitement de DSV.

Les conditions opératoires seront très variables en fonction de la nature de la charge et de l'objectif envisagé. La pression peut varier entre 10 et 200 bar et la température entre 250 et 450°C.

Les principales réactions de l'hydrotraitement sont donc l'hydrodésulfuration (élimination de soufre), l'hydrodésazotation (élimination d'azote), l'hydrodémétallation (élimination des métaux) et l'hydrodésaromatisation (hydrogénation de cycles aromatiques). Les réactions de craquage, de désalkylation et d'ouverture de cycle peuvent également avoir lieu en fonction des conditions de température appliquées et/ou de la nature des catalyseurs utilisés.

### **I.3.5.2 Le désasphaltage**

Le procédé de désasphaltage est une opération d'extraction au solvant qui permet de récupérer les derniers hydrocarbures encore potentiellement utilisables du résidu sous vide. Les solvants utilisés sont les paraffines légères, comme le propane, le butane ou le pentane.

Les produits du désasphaltage sont l'huile désasphaltée (DeAsphalted oil - DAO) qui peuvent être soumis aux procédés de conversion et l'asphalte qui constitue le résidu ultime du brut pétrolier.

### **I.3.5.3 Les procédés d'adoucissement**

Ces procédés consistent à éliminer les mercaptans présents dans les coupes pétrolières. Pour les éliminer, les mercaptans sont transformés en disulfures par oxydation en présence d'un catalyseur en milieu sodé. Les coupes pétrolières concernées sont les GPL, les kérosènes et les produits légers de craquage.

## I.3.5.4 Autres procédés de traitement

Il existe d'autres procédés de traitement plus mineurs comme le dessalage, l'extraction des huiles lubrifiantes ou l'adsorption dans le cadre de la purification de l'hydrogène.

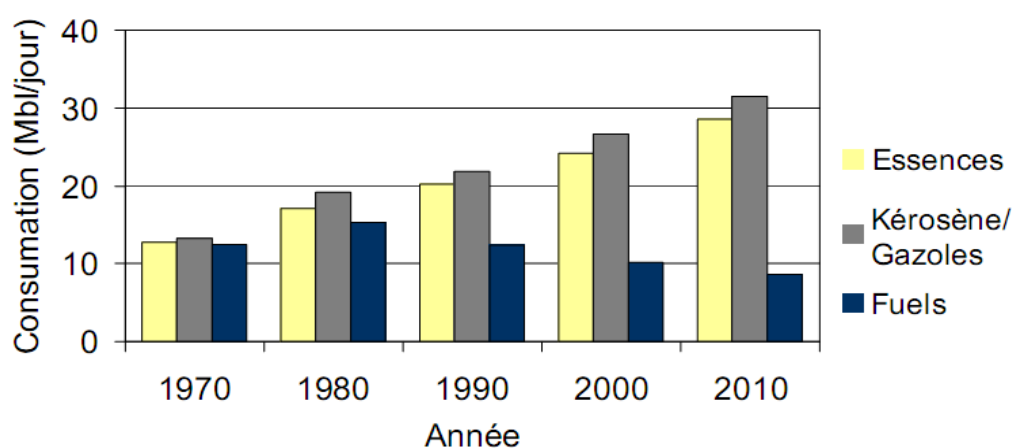
## I.3.6 Les procédés annexes

En dehors des procédés de fractionnement, de transformation et de traitement, il existe de nombreux procédés qui ne sont pas directement liés au raffinage du pétrole, mais qui sont également nécessaires au bon fonctionnement de la raffinerie. Ces procédés incluent les unités de protection de l'environnement, comme le traitement des gaz et le traitement des eaux résiduelles, l'unité de Claus ou les unités de production d'hydrogène.

## I.3.7 L'avenir du raffinage

Les carburants dérivés du pétrole correspondent actuellement à 95% des énergies utilisées dans les transports par voie terrestre, maritime et aérienne.

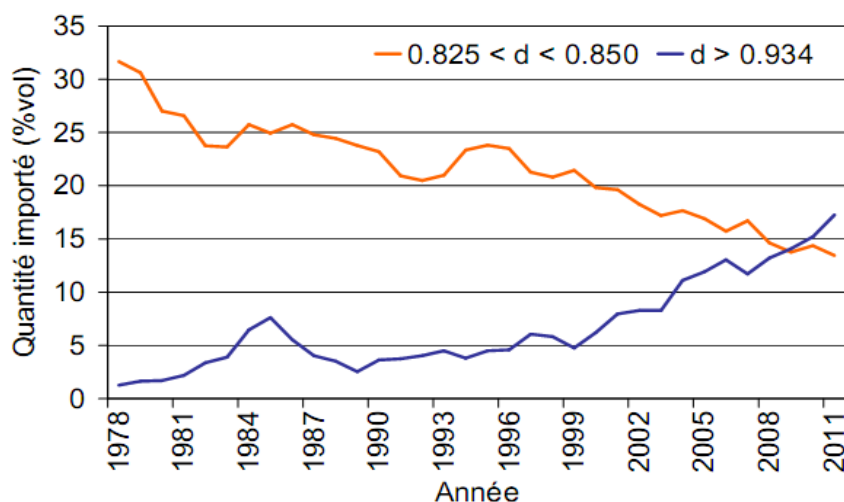
Au cours des dernières décennies, le monde a assisté à un énorme développement technologique, à l'amélioration de ses infrastructures, à la croissance de la libre circulation des biens et à l'augmentation du tourisme. Ce développement s'est traduit par une croissance du secteur des transports et par conséquent par une augmentation de la consommation de carburants dérivés du pétrole, comme illustré dans la Figure I.7. De plus, dans les années à venir, cette croissance ne ralentira pas, dû aux économies émergentes comme la Chine et l'Inde, où le besoin de mobilité est en augmentation.



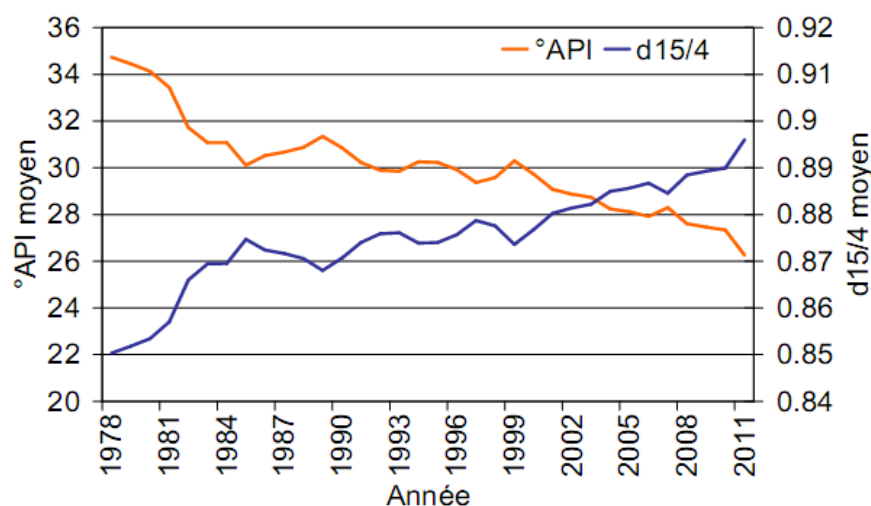
**Figure I.7** Évolution temporelle de la consommation mondiale des essences, kérosène/gazoles et fuels en millions baril par jour

D'autre part, le pétrole brut sur le marché deviendra de plus en plus lourd. En effet, les réserves des pétroles bruts légers, comme le Brent, s'épuisent au profit de pétroles qualifiés de lourds, comme l'Athabasca, dont la teneur en résidu est élevée et donc beaucoup plus difficiles à raffiner. L'alourdissement du pétrole brut est confirmé par le type de pétrole brut importé par les États-Unis au cours des vingt dernières années, comme illustré dans les figures I.8 et I.9.

La Figure I.8 montre une augmentation de la quantité de bruts lourds ( $d > 0,934 \text{ g/cm}^3$ ) importé de 2% à 15% au détriment de bruts moyens ( $0,825 < d < 0,850 \text{ g/cm}^3$ ) qui ont diminué de 32% à 16% en volume de pétrole importé. Cette tendance est également observée dans l'évolution temporelle de la densité moyenne des pétroles bruts comme illustré dans la Figure I.9. Le pétrole brut importé dans les années 70 avait une densité moyenne autour de 0,850 (22 °API), tandis que l'année 2011 la densité est de 0,897 (26 °API). Néanmoins, l'alourdissement du pétrole brut pourrait être ralenti dans les prochaines années à cause de la récente exploitation de pétroles légers non-conventionnels, tels que les huiles de schiste.



**Figure I.8** Évolution temporelle de la quantité de pétrole brut moyen et lourd importé aux États-Unis



**Figure I.9** Évolution temporelle de la densité moyenne du pétrole importé aux États-Unis

Face à l'augmentation de la demande en carburants, la diminution des besoins en fuels lourds et l'alourdissement des pétroles bruts sur le marché, les raffineries seront obligées de convertir de plus en plus la partie lourde du pétrole brut en produits à très forte demande tels que l'essence et le gazole. Pour ce faire, les procédés de raffinage traitant les charges lourdes devront être optimisées de façon à augmenter à la fois la conversion en produits légers et l'élimination des impuretés, comme le soufre, l'azote et les métaux.

## I.3.8 Conclusion sur le raffinage

**L**e raffinage consiste à transformer le pétrole brut en produits de haute valeur commerciale, comme l'essence, le kérosène, les gazoles ou les fuels domestiques. Cette transformation se fait à l'aide de nombreux procédés très variés. Ces procédés comprennent des unités de fractionnement tel que la distillation, les procédés de transformation et de conversion, comme le reformage, l'alkylation, le craquage catalytique ou l'hydrocraquage et les unités de traitement, comme les procédés d'hydrotraitement ou le désasphaltage. Certains sont des procédés purement physiques tels que la distillation et le désasphaltage, d'autres sont plutôt chimiques dans lesquels l'aspect chimique est fondamental, comme l'hydrotraitement ou les procédés de conversion.

## I.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre introduit des concepts généraux sur le pétrole brut et son raffinage. Le pétrole brut et ses fractions, les coupes pétrolières, sont des mélanges complexes qui peuvent contenir plusieurs millions de molécules. Ces molécules sont constituées majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais peuvent contenir des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène, ainsi que de certains métaux, comme le nickel et le vanadium.

En raison de la complexité des coupes pétrolières, les techniques analytiques disponibles aujourd'hui ne sont pas capables de fournir une caractérisation détaillée des coupes, notamment pour les coupes lourdes. En effet, ces analyses permettent de caractériser une coupe pétrolière soit par l'intermédiaire de ses propriétés moyennes, soit à partir de sa composition décrite sous forme de familles physico-chimiques.

Actuellement, le raffinage de pétrole se fait à l'aide de nombreux et très divers procédés. Ces procédés sont des opérations purement physiques, comme la distillation, mais les plus courants sont des procédés chimiques dans lesquels l'aspect chimique est primordial. Néanmoins, il existe un accroissement continu des besoins en carburants, une diminution de la consommation des fuels et un alourdissement progressif des pétroles bruts.

Dans ce contexte, le développement et l'optimisation des procédés de conversion des coupes pétrolières lourdes est devenu un des principaux axes de recherche dans l'industrie du pétrole. Pour cela, il est primordial de disposer de modèles cinétiques détaillés. Ces modèles sont des outils indispensables pour la meilleure compréhension des réactions concernées, ainsi que la prédiction précise des performances du procédé de raffinage.

## *CHAPITRE II*

---

---

*DIFFÉRENTES MÉTHODES  
THERMODYNAMIQUES DE  
CARACTÉRISATION DES  
HYDROCARBURES*

## *LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MÉLANGES*

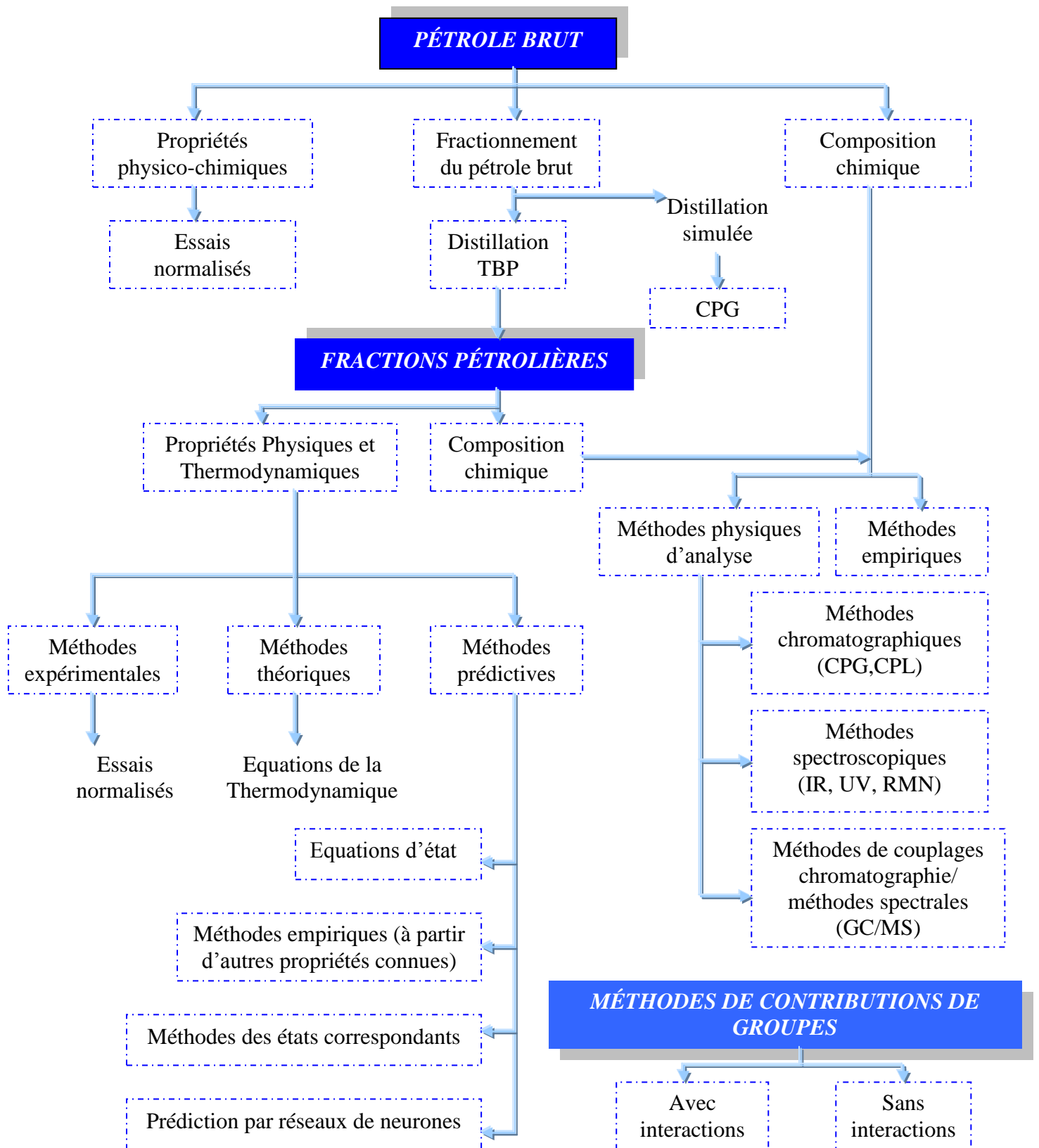
*Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques concernant les hydrocarbures purs est rapportée. Nous essayons à travers cette revue de discuter les modèles les plus utilisés tout en visant les idées fondamentales qui ont été à la base de la création de ces modèles.*

### **II. Différentes méthodes thermodynamique de caractérisation des hydrocarbures**

#### **II.1 Introduction**

La modélisation d'un processus chimique requière la connaissance de quelques propriétés physiques. Habituellement ces propriétés peuvent être trouvées dans des bases de données ou dans la littérature. Mais, il arrive que nous soyons confrontés à des cas où ces propriétés ne sont pas disponibles. Dans le cas idéal ces propriétés doivent être mesurées dans le laboratoire mais à cause de multiples raisons, temps de manipulation long, produit chimique pur non disponible, ou bien protocole opératoire non disponible ..., ces propriétés ne peuvent être obtenues expérimentalement. C'est pourquoi elles doivent donc être estimées ou prédites (Figure II.1).

Indépendamment de l'expérience ou du raisonnement thermodynamique, une propriété peut être déterminée par des méthodes d'estimations ou de prédictions, les unes étant plus précises que d'autres. Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation des hydrocarbures. Une attention particulière est donnée à la méthode de contribution de groupes du fait qu'elle représente la base de notre travail dans cette étude.



**Figure II.1** Méthodes d'analyse d'un pétrole brut



## II.1.1 Les équations d'état

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

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

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

Les équations d'état issues de la théorie de Van der Waals, dites aussi équations d'état cubiques. Sans viser l'exhaustivité, étant entendue qu'il existe plusieurs centaines d'équations d'état dérivant quasiment toutes de celle de Van der Waals.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$PV=RT \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits et V représente le volume molaire du gaz. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée « *De la continuité des états liquides et gazeux* ». Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (\text{II.2})$$

Pour un corps pur donné, les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} &= 0 \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ Au point critique}$$

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{II.3})$$

Avec

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

L'équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur  $i$  : la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre  $b$  (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre  $a$ . Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression données, elle est du troisième degré en volume.

Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Ainsi, les pressions de vapeur saturante des corps purs sont généralement mal estimées et le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyées sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation «équations d'état cubiques». La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ) du corps pur  $i$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (\text{II. 4})$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{II. 5})$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 ; \quad \Omega_b \approx 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

L'équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multiconstituants ne sont pas toujours satisfaisants.

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction  $a(T)$ . Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction  $a(T)$  tout en conservant le covolume.

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (\text{II. 6})$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \quad (\text{inchangé}) \quad \text{et} \quad m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2$$

Le paramètre  $m$ , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique ( $\omega_i$ ) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre ( $\omega_i$  et  $P_{c,i}$ ) aux deux premiers ( $T_{c,i}$ ) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ( $T_{c,i}$ ;  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$ ) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé). Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibre liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK) est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction  $a(T)$  est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v + b_i)} \quad (\text{II. 7})$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \text{ et } b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{II.8})$$

$$\Omega_a = 0,457235529 ; \quad \Omega_b = 0,0777960739$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (\text{II.9})$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression II.9 concernant le calcul du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression II.9 devient donc :

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i &= 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i &= 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

L'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multiconstituants complexes. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PRO/II, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de PR78. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur ( $T_c$  et  $P_c$ ) et de son facteur acentrique ( $\omega$ ).

Après les travaux de Soave et de Peng et Robinson, le développement des équations d'état cubiques a suivi trois grandes voies.

La première consiste à modifier à nouveau la fonction  $a(T)$  du terme d'attraction des équations SRK et PR78, notamment pour une meilleure représentation des composés polaires.

La deuxième grande voie consiste à modifier le dénominateur du terme d'attraction de l'équation d'état. Il s'agit en fait d'ajouter aux termes  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état un troisième terme  $c_i$  et donc de complexifier le terme d'attraction. Durant les 25 dernières années, de nombreuses équations de ce type ont été proposées. On peut citer, à titre d'exemple, l'équation de Patel et Teja, généralisée par Valderrama (2003) et connue sous le nom d'équation PTV dans laquelle  $c_i$  est une fonction du facteur de compressibilité critique du corps pur considéré.

La troisième voie, part du constat que les volumes molaires calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales et que, pour un composé donné et une équation d'état, l'erreur commise est plus ou moins constante en fonction de la température. D'où l'idée de mettre au point une équation cubique corrigée.

Pénéloux et al. (1982) développèrent l'idée de corriger les équations d'état cubiques en leur faisant subir une translation parallèle à l'axe des volumes, permettant ainsi une amélioration de la prédiction des volumes sans modifier les conditions d'équilibre liquide – vapeur (ELV). La méthode consiste à utiliser un volume translaté également appelé pseudo volume où  $c$  est un facteur de correction volumique dépendant du constituant étudié.

Cette méthode de translation de volume est donc recommandée dans le calcul des propriétés volumiques des mélanges d'hydrocarbures. D'autres travaux ont été réalisés sur le concept des équations translitées pour la modélisation de phases solides ou de mélanges dont l'un des constituants est supercritique.

Dans le cas des équations d'état cubiques, les règles de mélanges usuelles sont les suivantes lorsque la composition est définie en fractions molaires  $x_i$  :

En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre  $b$  et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction  $a$  comme suit :

$$b = \sum x_i \cdot b_i \tag{II.11}$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \tag{II.12}$$

$$\text{avec } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2} \quad \text{avec } k_{ij} = k_{ji} \tag{II.13}$$

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

## II.1.2 Loi des états correspondants

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

$$f(T_r, P_r, V_r) = 0 \tag{II.14}$$

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

La première application de la loi des états correspondants consiste dans la corrélation des données P-V-T, en exprimant le facteur de compressibilité  $Z$  comme fonction des paramètres réduits  $P_r$  et  $T_r$ . Cette corrélation a été traduite sous forme de diagrammes généralisés.

Cependant, il a été démontré que cette loi à deux paramètres ne s'applique que pour les molécules non polaires; c'est le cas par exemple des molécules sphériques telles que le méthane, l'azote, l'argon, etc. C'est ainsi, qu'il a été proposé d'introduire un troisième paramètre pour représenter l'ensemble des fluides, en plus de la pression et de la température réduite. Parmi les corrélations à 3 paramètres, les plus connues sont celles utilisant, soit le facteur de compressibilité critique, soit le facteur acentrique comme troisième paramètre.

### II.1.2.1 Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = P_c V_c / (R T_c) \quad (\text{II.15})$$

Le choix de ce facteur comme troisième paramètre pour développer des corrélations des états correspondants, repose sur l'examen des divergences entre le comportement des fluides réels et la loi des états correspondants à deux paramètres. En effet, cette dernière prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit  $Z_c = Z(1,1) = 0,27$ . Or, il n'en est rien, puisque celui-ci varie de 0,232 pour l'eau à 0,3 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0,27.

L'application de cette loi à 3 paramètres aux données P-V-T des fluides réels implique l'existence d'une fonction unique  $Z=f(T_r, P_r, Z_c)$  pour représenter chaque classe de composés ayant même facteur de compressibilité critique. Lydersen Greenkom et Hougen (1955) ont développé des tables donnant les valeurs de  $Z$  en fonction de  $P_r$  et  $T_r$  pour différentes valeurs de  $Z_c$ .

### II. 1.2.2 Corrélations fondées sur le facteur acentrique

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

$$\omega = -\log P_r^S - 1 \quad \text{à } T_r = 0,7 \quad (\text{II.16})$$

avec :

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

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

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (\text{II.17})$$

$Z^{(0)}$  est un terme relatif au fluide simple obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres et  $Z^{(1)}$  un terme correctif tenant compte des déviations par rapport à cette dernière loi, dues à la forme et à la dimension des molécules.

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

$$L = L^{(0)} + \omega L^{(1)} \quad (\text{II.18})$$

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

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

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

$$L = L^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (L^{(r)} - L^{(0)}) \quad (\text{II.19})$$

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

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (\text{II.20})$$

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

Concernant l'application des corrélations des états correspondants aux mélanges, il est recommandé de substituer aux propriétés critiques des corps purs, les paramètres dits pseudocritiques. Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant la règle de pondération de Kay (1936) comme suit :

$$T_{C,m} = \sum x_I T_{C,I} \quad (\text{II.21})$$

$$P_{C,m} = \sum x_I P_{C,I} \quad (\text{II.22})$$

où  $x_I$  est la fraction molaire du constituant  $I$  dans le mélange.

Pour le facteur acentrique, une règle de mélange linéaire est également recommandée.

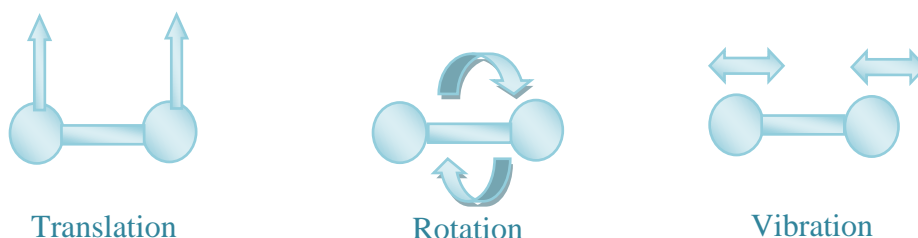
## II.1.3 Méthodes de contribution de groupes

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

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

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

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



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i \quad (\text{II.23})$$

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

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

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i/kT} + \text{Facteur Combinatoire} \quad (\text{II.24})$$

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 :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad \text{à volume constant.} \quad (\text{II.25})$$



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 :

$$Q_{(total)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} \quad (II.26)$$

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

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

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

### II.1.3.1 Principe de base

Les méthodes de contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents, sont des méthodes basées, pour calculer les propriétés, sur l'addition de groupes constituant la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés. En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composé qui est égale à la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés, physiques, thermodynamiques, transports, optiques, électriques, et toxiques sont affectées plus ou moins par leurs constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est à dire, des propriétés presque additives toutes en dépendant du choix des constituants.

En effet, le choix de constituants (groupes, atomes, liaison,...etc.) a une grande influence sur la technique d'estimation. Donc une telle méthode de contribution des atomes/liaisons/groupes est dite satisfaisante si la plupart des valeurs numériques des données expérimentales peuvent être reconstituées par la sommation des valeurs de contributions de cette méthode. De cela les méthodes basées sur l'addition de contributions des liaisons sont dites satisfaisantes si la majorité des valeurs numériques de propriétés peut être obtenue par la sommation de contributions des liaisons individuelles.

En principe, toutes les liaisons ont les mêmes contributions, mais il y a des méthodes qui classent les liaisons selon les différents types de contribution. Comme exemple on peut citer la contribution d'une liaison singulière, d'une double liaison, d'une triple liaison et d'une liaison aromatique. Beaucoup plus, les liaisons peuvent être spécifiées selon le type des atomes de carbones (carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La distinction entre les différents types des liaisons, peut être déterminée à travers quelques variables de la structure moléculaire. Les variables sont déterminées elles même par la structure moléculaire. A titre d'exemple on considère l'indice de connectivité qui représente le schéma d'addition des liaisons.

Cet indice est défini, en premier lieu, par la classification de toutes les liaisons (C-C) dans les hydrocarbures suivant le type (m, n) ensuite de donner des poids pour chaque contribution de liaison. Il en résulte dix possibilités de types des liaisons qui sont : (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4), (4, 4). La molécule est représentée donc par un nombre unique à savoir l'indice de connectivité. Les deux éléments, à savoir l'indice de connectivité et la somme de contributions des liaisons, ont été utilisés dans la corrélation des propriétés physiques.

En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation ( $\Delta_f H^\circ_g$ ), les capacités calorifiques ( $C_{p,g}$ ) et les entropies ( $S^\circ_g$ ).

### II. 1.3.2 Hiérarchie des groupes

Benson et Buss ont montré, en 1958, qu'il était possible d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

#### **a- Groupe d'ordre 0 : Contribution atomique**

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié. Tout élément appartenant au tableau de Mendeleïev peut donc être un groupe d'ordre 0.

La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme étant une somme de contributions atomiques.

#### **b- Groupe d'ordre 1 : Contribution des liaisons entre atomes**

La molécule est, dans ce cas, découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quelque soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans une molécule, le groupe -CH<sub>3</sub> est lié au groupe -CH<sub>2</sub>-, sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe -OH. Les interactions à longue distance n'influent donc aucunement dans ce cas.

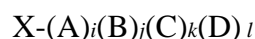
Alliant une relative simplicité à une précision satisfaisante (de l'ordre de 40 à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le calcul des enthalpies de formation [précision acceptable pour un certain nombre de composés dont l'enthalpie de formation est grande en valeur absolue]), les méthodes utilisant les contributions de groupes de premier ordre sont assez souvent employées. Cependant, il est indispensable de souligner que certaines de ces méthodes ne sont pas fiables. En effet, l'estimation des températures normales d'ébullition (grandeurs indispensables dans les procédés de séparation) a souvent été remise en cause (Horvath). De plus, l'évaluation de la température critique des composés par ces méthodes requiert la détermination expérimentale des températures normales d'ébullition. Or, celles-ci ne sont pas toujours disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, la représentation des structures moléculaires par des groupes d'ordre 1 est, dans certains cas, tellement simplifiée (de par la définition même des groupes) que les isomères ne peuvent être distingués.

Afin de pallier aux différents inconvénients présentés par ces techniques, Fedors a proposé une méthode d'estimation de la température critique exclusivement basée sur la structure moléculaire des composés. Malgré sa précision peu satisfaisante, cette technique a souvent été recommandée en raison de son caractère purement prédictif (Daubert et Danner). Quant à Jalowka et Daubert ainsi que Daubert et Bartakovits, ils ont employé une méthode de contribution de groupes d'un ordre supérieur, s'inspirant de la technique mise en œuvre par Benson *et al.* qui a introduit la notion de groupements fonctionnels.

### **c- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels**

Un groupe est constitué d'un atome central de valence strictement supérieure à 1, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante :

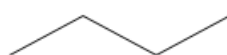


où X représente l'atome central auquel sont liés  $i$  atome(s) A,  $j$  atome(s) B,  $k$  atome(s) C et  $l$  atome(s) D. On peut prendre pour exemple l'atome de carbone, C. Si ce dernier est un atome central, il peut former plusieurs groupes, tels que C-(C)(H)<sub>3</sub>, C-(C<sub>B</sub>)(H)<sub>3</sub>, C-(CO)(H)<sub>3</sub>, C-(N)(H)<sub>3</sub>.

Dans les méthodes de contribution de groupes de deuxième ordre, l'environnement complet de chaque atome central est pris en compte, contrairement aux techniques utilisant des groupes de premier ordre.

Ce type de contribution permet d'obtenir des résultats d'une précision tout à fait satisfaisante pour les calculs de grandeurs thermochimiques (de l'ordre de 4 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Afin d'illustrer les différents découpages évoqués plus haut, prenons l'exemple d'une molécule "simple", la molécule de butane :



**butane**

Le tableau ci-dessous décrit le découpage à effectuer dans le cas de l'emploi d'une méthode de contribution de groupes d'ordre 0,1 ou 2.

**Tableau II. 1** Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2.

| Méthode                  | Groupe                              | Nombre de groupe |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------|
| <b>Méthode d'ordre 0</b> | C                                   | 4                |
|                          | H                                   | 10               |
| <b>Méthode d'ordre 1</b> | -CH <sub>3</sub>                    | 2                |
|                          | -CH <sub>2</sub> -                  | 2                |
| <b>Méthode d'ordre 2</b> | C-(C)(H) <sub>3</sub>               | 2                |
|                          | C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> | 2                |

### II. 1.3.3 Application aux corps purs

Les méthodes de contributions de groupes ont pour but l'estimation de certaines propriétés des corps purs telles que la température critique, la pression critique, le facteur acentrique ou encore le volume molaire critique. En effet, ces données sont essentielles en vue de l'utilisation de modèles tels que la loi des états correspondants ou les équations d'état. Des données expérimentales n'étant pas toujours disponibles, il est nécessaire de pouvoir estimer ces propriétés pour de nombreux composés. Les premières méthodes d'estimation sont nées, voici une cinquantaine d'années, de la constatation que les propriétés des corps purs d'une série homologue (n-alcanes par exemple) évoluent de manière régulière avec longueur de la chaîne. Cela conduisit à fractionner la valeur de cette propriété et à attribuer les fractions aux groupes du corps pur considéré.

D'une manière générale, la contribution d'un groupe (à une propriété spécifique) est obtenue par un ajustement des données expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mesures expérimentales faites sur les molécules contenant le groupe en question. La construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes.

Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité. Les méthodes récentes présentent souvent plusieurs niveaux de contributions. Ces corrections, pour importantes qu'elles soient, entraînent une complexification de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus cette méthode est fiable. Mais la multiplication des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

Il existe un grand nombre de méthodes de contributions de groupes permettant l'estimation des propriétés critiques des corps purs. Il est très difficile d'établir des recommandations d'utilisation car nombre de ces méthodes peuvent donner des résultats très intéressants pour une classe de composés tandis que des résultats beaucoup moins fiables seront obtenus pour d'autres familles de composés. Certaines méthodes sont recommandées pour la prédiction de l'une des propriétés mais déconseillées pour les autres propriétés. Dans le cadre de cette étude, lorsque nous traitons un mélange dans lequel les propriétés critiques de l'un des constituants n'ont pas été mesurées expérimentalement, nous avons principalement recours à la méthode développée par Constantinou et Gani (1994,1995) ou encore à celle d'Avallée et al. (1997).

S'il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans l'industrie chimique et pétrochimique, le nombre de mélanges possibles est évidemment encore plus élevé. D'où l'idée d'appliquer le raisonnement précédemment décrit pour les corps purs aux mélanges.

### II. 1.3.4 Application aux mélanges

Le mélange n'est donc plus tout à fait considéré comme un mélange de produits mais plutôt comme un mélange de groupes fonctionnels. Des centaines de milliers de systèmes multiconstituants peuvent être constitués de «seulement» une cinquantaine de groupes fonctionnels. Le but de cette approche est à nouveau de faciliter l'estimation de certaines propriétés des mélanges en l'absence de données expérimentales.

Les auteurs postulent que les interactions moléculaires sont les résultantes d'interactions existant entre les groupements présents au sein du mélange. La plupart des méthodes de contributions de groupes applicables aux mélanges ont pour but la prédiction de diverses grandeurs d'excès et particulièrement de l'énergie de Gibbs d'excès et donc des coefficients d'activité.

Les deux principales méthodes, ASOG et UNIFAC, ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal. Ces hypothèses postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant  $i$  dans un mélange est égale à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes.

En ce qui concerne la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups), la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory-Huggins tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson (1962). Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur. Un nombre important de ces paramètres ont été reportés par Derr et Deal (1969), Kojima et Tochigi (1979) et Tochigi et al. (1981).

Quant à la méthode UNIFAC (Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients), proposé en 1975 par Fredenslund et al. (1975 et 1977), elle suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression du terme combinatoire et du terme résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de la méthode ASOG. UNIFAC est certainement la méthode la plus utilisée et la matrice des paramètres d'interaction de groupes, déterminés par corrélation de données expérimentales, a régulièrement été étendue. Plusieurs modèles de calcul d'équilibre liquide – vapeur, par une approche combinée, utilisent la méthode UNIFAC pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide. C'est notamment le cas du modèle PSRK déjà mentionné plus haut.

Toujours concernant les mélanges, Pénéloux et al. (1989 et 1991) ont établi une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire pour une équation d'état de type Peng et Robinson modifiée. Ces travaux, d'une grande importance, ont permis pour la première fois d'obtenir une expression théorique du coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ).

## II.1.4 Les réseaux de neurones artificiels

### II.1.4.1 Introduction

Les réseaux de neurones artificiels sont devenus en l'espace de quelques années des outils extrêmement précieux dans les différents domaines de l'industrie et de l'ingénierie.

Selon Gérard Dreyfus, un "neurone formel" (ou simplement "neurone") est une fonction algébrique non linéaire et bornée, dont la valeur dépend de paramètres appelés coefficients ou poids. Les variables de cette fonction sont habituellement appelées "entrées" du neurone, et la valeur de la fonction est appelée sa "sortie".

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont donc des réseaux fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit.

### II.1.4.2 Principe de base

Le principe de base des réseaux de neurones consiste à injecter une ou plusieurs variables qui composent le vecteur (ou matrice) d'entrée dans le but d'obtenir la modélisation d'une grandeur donnée.

Ce principe dit de « boîte noire » consiste à introduire des entrées et récolter des sorties, sans tenir compte des étapes intermédiaires. Il permet au réseau, à partir d'une base de données dite « d'apprentissage » et d'un groupe de valeurs ciblées, toutes les deux introduites par l'utilisateur, d'établir une relation entre ces entrées et la grandeur à modéliser. La notion d'apprentissage sera étudiée plus en détail plus loin dans ce document.

A partir de là, un réseau qui a effectué un apprentissage de bonne facture sera en mesure de généraliser cette relation à des entrées jusque là jamais rencontrées. Cette propriété en fait un approximateur universel particulièrement intéressant, de par son caractère *parcimonieux*.

### II.1.4.3 Parcimonie

Le nombre de données nécessaires pour ajuster un modèle mathématique dépend directement du nombre de ses paramètres ajustables, ce nombre croît exponentiellement avec le nombre de variables lors de l'utilisation d'approximateurs linéaires par rapport à leurs paramètres, alors qu'il croît linéairement pour les approximateurs non linéaires par rapport à leurs paramètres, ce qui est le cas des RNA.

Cette propriété qui est nommée la parcimonie caractérise les réseaux de neurones et fait qu'au cours de l'apprentissage, le nombre d'exemples nécessaires à l'ajustement des paramètres du réseau, dans le but de calquer la relation qui existe entre les entrées et sorties soit moindre.

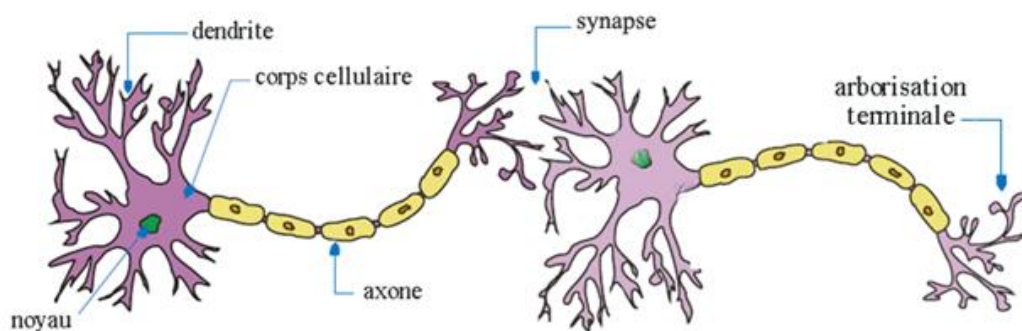
Les réseaux de neurones artificiels présentent donc un avantage indéniable par rapport aux techniques usuelles d'approximation. En effet, dans le cadre d'une modélisation non linéaire, les RNA parviennent à réaliser des modèles de précision très appréciables avec moins de données expérimentales.

Ces données étant généralement synonymes de tests, expériences ou processus industriels dont la collecte peut être longue et coûteuse, l'intérêt de cet aspect parcimonieux apparaît alors clairement au travers de cette économie temporelle et financière.

## II.1.4.4 Analogie biologique

Il est clair que l'idée même des réseaux neuronaux artificiels est inspirée du traitement d'informations qui a lieu au niveau des neurones biologiques Figure(II.2). Dans le cerveau humain, l'apprentissage s'effectue au travers d'un réseau de neurones où chaque neurone biologique est une cellule comportant des ramifications appelées *dendrites* qui permettent aux informations de véhiculer de l'extérieur vers le corps du neurone (*soma*). Cette information est alors traitée par le neurone et transféré au travers de l'*axone* au neurone suivant.

La jonction entre deux neurones est appelée *synapse*.

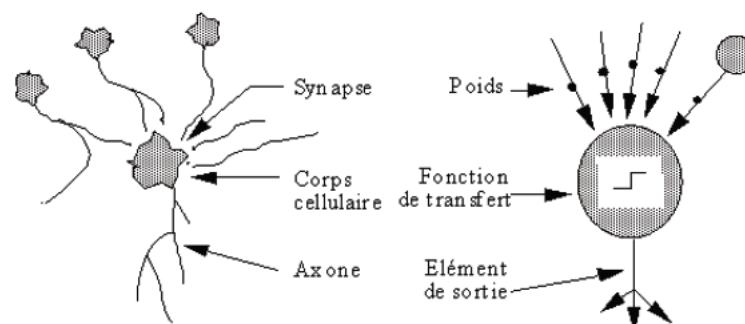


**Figure II.2** Jonction entre deux neurones biologiques

Une résistance synaptique variable affecte le flux d'informations entre deux neurones biologiques. Les dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur. Si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action, qui correspond à une oscillation électrique très brève.

L'analogie avec le neurone artificiel est donc la suivante : il reçoit des données en entrée analogues aux impulsions électrochimiques reçues par les dendrites d'un neurone biologique.

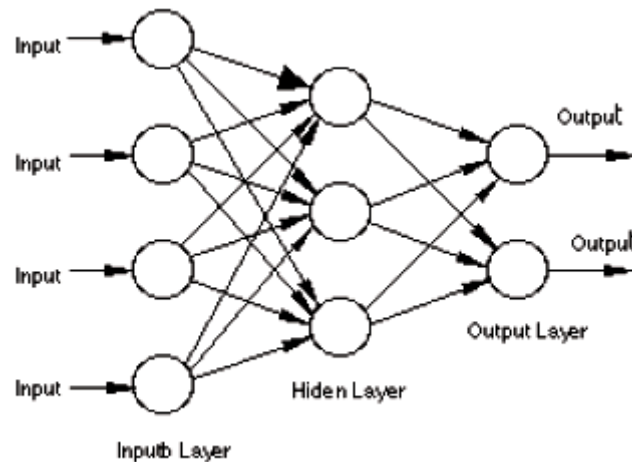
Ces entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée.



**Figure II.3** Analogie entre neurone biologique et artificiel

### II.1.4.5 Composants d'un réseau de neurone artificiel

Un réseau de neurones artificiels typique se compose de manière générale d'une couche d'entrée, où sont injectées les valeurs d'entrée du réseau, d'une couche de sortie, qui donne les valeurs finales, ainsi qu'une ou plusieurs couches intermédiaires dites « couches cachées ».



**Figure II.4** Structure d'un RNA

Au niveau de chaque connexion inter-neuronale, on retrouve divers éléments constitutifs du réseau, tels que les poids synaptiques, les biais et les fonctions d'activation.

#### II.1.4.5.1 Les poids synaptiques

La notion de poids synaptiques implique le fait d'accroître la contribution de certains aspects d'un phénomène (ou d'une base de données) afin d'obtenir un résultat donné. Ceci peut être effectué en leur accordant « plus de poids » durant l'analyse, et ce au moyen de coefficients.

#### II.1.4.5.2 Les fonctions d'activation

La fonction d'activation appelée également « fonction de seuillage », ou encore « fonction de transfert » d'un neurone artificiel définit le rendement de ce neurone donné à partir d'une entrée ou un ensemble d'entrées.

### II.1.4.6 Les modèles des réseaux de neurones artificiels

On distingue deux modèles des RNA:

- Les réseaux non bouclés: un réseau de neurones non bouclés réalise une ou plusieurs fonctions de ses entrées par composition des fonctions réalisées par chacun des neurones.
- Les réseaux bouclés ou récurrents: un réseau de neurone bouclé à temps discret réalise une ou plusieurs équations aux différences non linéaires, par composition des fonctions réalisées par chacun des neurones et des retards associés à chacune des connexions.



### II.1.4.7 L'apprentissage

On appelle "apprentissage" des réseaux de neurones la procédure qui consiste à estimer les paramètres des neurones du réseau, afin que celui-ci remplisse au mieux la tâche qui lui est affectée. On distingue deux types d'apprentissage : supervisé et non supervisé. Un apprentissage est dit supervisé lorsque l'on force le réseau à converger vers un état final précis, en même temps qu'on lui présente un motif. On peut donc affecter à un tel réseau la tâche qui consiste à réaliser une fonction algébrique non linéaire ; celle-ci peut être :

- Connue analytiquement : le réseau réalise alors une tâche d'approximation de fonction.
- Inconnue analytiquement, mais pour laquelle on dispose de valeurs, en nombre fini, qui sont entachées de bruit si ces valeurs résultent de mesures effectuées sur un processus physique, chimique, économique, biologique, etc. : le réseau réalise alors une tâche de modélisation statique. C'est essentiellement pour ce dernier type d'applications que sont mis en œuvre les réseaux de neurones à apprentissage supervisé. À l'inverse, lors d'un apprentissage non supervisé, le réseau est laissé libre de converger vers n'importe quel état final même en lui présentant un motif.

## *CHAPITRE III*

---

---

*SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES  
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET  
THERMODYNAMIQUES DES  
HYDROCARBURES ET DE LEURS  
MÉLANGES*

## *SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MÉLANGES*

*Dans le chapitre III, des définitions et des notions sur la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges.*

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous avons présenté plus d'une vingtaine de propriétés que nous avons classées en six familles : thermiques, critiques, de transport, optiques, thermodynamiques et spécifiques. Ils seront traités en adoptant la démarche suivante : en un premier lieu, nous donnerons une définition de la propriété ainsi qu'un exposé succinct de son fondement thermodynamique, quand il existe. Nous décrirons ensuite, brièvement, les méthodes de mesure expérimentales. Enfin, nous présenterons, en dernier lieu, les méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer cette propriété dans le cas des corps purs, puis dans le cas des mélanges simples et enfin dans le cas des fractions pétrolières. Dans cette dernière partie, nous n'avons point l'ambition de présenter une revue exhaustive de toutes les méthodes existantes mais, plutôt, de passer en revue celles qui ont connu un grand succès et une large application dans les différentes industries traitant des hydrocarbures.

#### **III.1.1 Les propriétés thermiques**

##### **III.1.1.1 Température d'ébullition**

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide à une température bien déterminée. A la pression atmosphérique (1,013 bar abs.), cette température est appelée température normale d'ébullition. Sur le diagramme des phases P-T, l'ébullition est représentée par la courbe de tension de vapeur.

La température d'ébullition est obtenue par mesure directe au laboratoire et s'exprime en K ou °C. Elle est souvent utilisée, avec la specific gravity, comme paramètre pour corrélérer d'autres propriétés physiques et thermodynamiques.

La température d'ébullition des hydrocarbures purs augmente avec la masse molaire et, à nombre de carbone égal, elle croît des paraffines aux aromatiques.

Un certain nombre de méthodes estimant cette propriété ont été proposées dans la littérature. Parmi les méthodes existantes, nous citons :

- Kreglewski et Zwolinsky (1961) ainsi que Stiel et Thodos (1962) ont proposé des équations permettant d'estimer le point d'ébullition des hydrocarbures aliphatiques saturés connaissant seulement leur nombre d'atomes de carbone.
- Joback et Reid (1984) ont établi une équation simple basée sur le principe de contribution de groupes de la forme :

$$T_b = 198 + \sum n_i \cdot \Delta T_{bi} \quad (\text{III.1})$$

$\Delta T_{bi}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

- Constantinou et Gani (1994) ont établi eux aussi des corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de cette propriété. L'estimation de la température d'ébullition par cette dernière méthode s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, seuls les groupes simples, dits du premier groupe, sont pris en compte dans la relation de contribution de groupes. Par la suite, des groupements de second ordre sont utilisés pour tenir compte des effets de proximité entre groupements et distinguer entre différents types d'isomères. L'équation qu'ils proposent est de la forme :

$$\text{Exp}(T_b/204,359) = \sum n_{1i} \cdot \Delta T_{b1i} + \sum n_{2i} \cdot \Delta T_{b2i} \quad (\text{III.2})$$

- Riazi et Al Sahhaf (1995) ont relié la température d'ébullition à la masse moléculaire pour les hydrocarbures appartenant aux familles des  $n$ -paraffines,  $n$ -alkylcyclopentanes,  $n$ -alkylhexanes et  $n$ -alkylbenzènes :

$$T_b = a - \exp(b - c M^d) \quad (\text{III.3})$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des constantes définies pour chaque famille d'hydrocarbures.

- Skander, Souahi et Chitour (2000) ont quant à eux proposé une équation donnant cette propriété à partir du nombre de groupement  $-CH_2-$ .

$$T_b = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (\text{III.4})$$

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des constantes définies pour différentes familles d'hydrocarbures.

- Avauillée, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont exprimé le point d'ébullition des hydrocarbures en fonction d'un nombre de carbone équivalent qu'ils ont exprimé en termes de contribution de groupes. L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes de contribution de groupes précédentes réside dans le fait qu'elle soit applicable même pour les hydrocarbures lourds.
- Pardillo- Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) d'une part et, Marrero-Morejón et Pardillo-Fontdevila (1999) d'autre part, ont utilisé une nouvelle approche basée sur les contributions des interactions entre groupes chimiques au lieu des contributions des groupements. Cette méthode permet de mieux distinguer entre les différents isomères d'une même molécule.
- Chalakov, Wakeham et Stateva (1999) ont proposé à leur tour une autre forme de méthode de contribution de groupes en utilisant des descripteurs moléculaires et plus particulièrement les indices topologiques et les descripteurs de l'énergie moléculaire qui sont déterminés par simulation numérique du mécanisme moléculaire. Toutes les méthodes précédentes ne s'appliquent pas convenablement aux molécules complexes. Cette limitation a pu être contournée par Marrero et Gani (2001) qui ont établi une méthode basée sur les groupements du premier et du second ordre tels que adoptés par Constantinou et Gani (1994), auxquels ils ont rajouté des groupements d'ordre trois qui permettent de décrire convenablement les structures complexes de type hétérocycles et molécules à plusieurs fonctions.

- Skander et Chitour (2004) ont utilisé une nouvelle méthode basée sur les contributions de groupes pour la prédiction de  $T_{eb}$  sous la forme suivante :

$$T_{eb} = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta T_{eb_i} + c (\sum n_i \cdot \Delta T_{eb_i})^m \quad (III.5)$$

$\Delta T_{eb_i}$  les contributions des groupements  $i$  et les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

Pour les mélanges, une température d'ébullition unique ne peut pas être définie, car un mélange bout dans un intervalle de températures. Il existe cependant différentes manières de définir une température moyenne d'ébullition d'un mélange selon que l'on pondère les points d'ébullition des constituants en masses, en volumes ou en moles comme ceci :

$$\text{Volume average boiling point:} \quad T_{b \text{ vol}} = \sum v_I T_{bI} \quad (III.6)$$

$$\text{Molar average boiling point:} \quad T_{b \text{ mol}} = \sum x_I T_{bI} \quad (III.7)$$

$$\text{Weight average boiling point:} \quad T_{b \text{ mass}} = \sum m_I T_{bI} \quad (III.8)$$

Ces différentes expressions donnent des valeurs qui restent assez proches dans le cas des mélanges contenant des hydrocarbures avec des températures d'ébullition très proches tels que les fractions pétrolières étroites.

Dans le cas des fractions pétrolières, on convient en général, de définir une température moyenne pondérée ou température mean average  $T_{mav}$  qu'on détermine à partir de la courbe de distillation ASTM ou TBP par une méthode empirique faisant intervenir la pente ainsi que quelques points particuliers de la courbe de distillation. Cette procédure ne se justifie que pour les coupes larges. En pratique, lorsque le découpage se fait en fractions étroites, le point milieu est pris comme point d'ébullition moyen de la fraction.

Enfin, il est possible également d'estimer la température d'ébullition moyenne d'une fraction pétrolière en admettant l'additivité des températures d'ébullition des hydrocarbures hypothétiques de type paraffinique, naphthénique et aromatique, de même masse molaire que la fraction pétrolière. Dans ce cas, la composition globale par familles d'hydrocarbures doit être connue.

### III.1.1.2 Tension de vapeur

La tension de vapeur représente la pression de vapeur qui règne au dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte.

Le principe de mesure de cette propriété au laboratoire consiste à mesurer, à l'aide d'un manomètre, la pression des vapeurs produites par un liquide placé dans un récipient fermé lorsqu'il est chauffé à une température  $T$  donnée. Dans l'industrie pétrolière, la méthode de mesure de la tension de vapeur des bruts et des produits pétroliers fait l'objet de normes telles que les normes ASTM D323 et AFNOR NF M07-007.

La tension de vapeur des hydrocarbures diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. A même nombre d'atomes de carbone, la tension de vapeur diminue des paraffines aux aromatiques.

La tension de vapeur et le point d'ébullition sont intimement reliés par l'équation de Clapeyron (1834):

$$\frac{dP^{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(\overline{V}_G - \overline{V}_L)} \quad (\text{III.9})$$

où P est la tension de vapeur, T est la température,  $\overline{V}_G$  et  $\overline{V}_L$  sont respectivement les volumes du gaz et du liquide et  $\Delta H_V$  est la chaleur latente de vaporisation à la température T.

A partir de la connaissance de la tension de vapeur à une température T donnée, il est possible de déduire la tension de vapeur à une autre température et vis versa. Souvent, on utilise la température d'ébullition normale à la pression de 1 atmosphère.

Antoine (1888) a modifié l'équation de Clapeyron comme suit :

$$\ln P^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{III.10})$$

Les constantes A, B et C, appelées constantes d'Antoine ont été déterminées par plusieurs auteurs et pour un grand nombre de composés à partir des données expérimentales de tensions de vapeur en effectuant des régressions. Elles ne peuvent cependant être utilisées que dans l'intervalle dans lequel elles ont été obtenues, soit pour des pressions comprises entre 0,01 et 2 bars.

Une autre équation à plusieurs paramètres a été établie par Wagner (1973) en faisant intervenir la température réduite.

Cox (1923) a proposé une méthode graphique qui permet de déterminer la tension de vapeur de n'importe quel composé dont on connaît la température d'ébullition à partir de la tension de vapeur d'un composé de référence.

Ghomez et Thodos(1977) ont corrélié la tension de vapeur en fonction de la température d'ébullition et de la température critique pour différentes classes de composés chimiques.

Des équations des états correspondants ont également fait l'objet de nombreuses corrélations pour l'estimation de la tension de vapeur. Parmi elles, Riedel (1954) a proposé une équation donnant le logarithme de la tension de vapeur réduite en fonction de la température réduite.

Lee et Kesler (1975) ont proposé une autre méthode des états correspondants pour prédire la tension de vapeur quand la température critique, la pression critique et le facteur acentrique sont connus. Cette méthode qui a été traduite également sous forme graphique, utilise une expression des états correspondants à trois paramètres de la forme:

$$\ln P_r^{\text{vap}} = [(\ln P_r^{\text{vap}})^{(0)} + \omega(\ln P_r^{\text{vap}})^{(1)}]_{T_r} \quad (\text{III.11})$$

Où  $(\ln P_r^{\text{vap}})^{(0)}$  et  $(\ln P_r^{\text{vap}})^{(1)}$  sont exprimées sous forme d'équations en fonction de la température réduite  $T_r$ . Quand les paramètres critiques sont connus, cette équation permet de prédire la tension de vapeur avec une erreur de 3 à 4% et avec des erreurs plus importantes quand ils sont estimés par corrélations. Elles ne peuvent cependant pas être utilisées au dessous du point de congélation.

Li, Ma, Yi, Zhao et Cong (1994) ont, quant à eux, établi une méthode basée, à la fois, sur les états correspondants et les contributions de groupes.

Cette méthode nécessite la connaissance de la température d'ébullition uniquement.

La tension de vapeur des mélanges simples peut être estimée en pondérant les tensions de vapeur des constituants en fractions molaires.

S'agissant des fractions pétrolières, les méthodes de Lee et Kesler (1975) ou de Wagner (1973) peuvent être utilisées. Il en est de même de l'abaque de Cox (1923), appelée "Cox-chart" et qui permet de déduire directement la tension de vapeur d'une fraction pétrolière en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction.

### III.1.1.3 Température de congélation

La température à laquelle un liquide demeure immobile lorsqu'il est refroidi dans une éprouvette inclinée de 45° est appelé température de congélation.

Cette caractéristique est en relation directe avec la teneur en paraffines d'un produit pétrolier. Sa connaissance est indispensable lors du pompage des produits et plus particulièrement en période d'hiver.

La mesure au laboratoire de cette propriété s'effectue selon des normes spécifiques à chaque type de produit :

- Normes NF 1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs
- Norme NF T60-116 pour les gasoils et les fuels
- Norme NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes

Les méthodes existantes pour estimer le point de congélation ne sont pas très précises. Pour une approximation de cette propriété, Reid et al. (1987), dans leur ouvrage sur les propriétés des gaz et des liquides, recommandent d'utiliser la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) qui a fourni une erreur moyenne de 11% lorsqu'elle a été testée sur 388 composés organiques.

$$T_{cg} = 122 + \sum n_i \cdot \Delta T_{cgi} \quad (III.12)$$

- Constantinou et Gani (1994), Marrero et Gani (2001) ont, eux aussi, établi des corrélations de contribution de groupes pour la prédiction du point de congélation.
- Riazi et Al-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.
- Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour le calcul des températures de congélation des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- .

$$T_{cg} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (III.13)$$

Les paramètres a, b, c et d sont des constantes définies pour les différentes familles.

- Skander et Chitour (2004) ont établi une équation basée sur le principe de contribution de groupes de la forme :

$$(M/T_{cg}) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta T_{cgi} + c (\sum n_i \cdot \Delta T_{cgi})^m \quad (III.14)$$

$\Delta T_{cg_i}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

La température de congélation est une propriété non additive. Cependant, nous pouvons, en première approximation, estimer la température de congélation moyenne d'un mélange en effectuant une pondération des températures de congélation des constituants en pourcentages molaires.

La température de congélation des fractions pétrolières peut être estimée au moyen de la corrélation de Riazi et Daubert (1980) qui relie ce paramètre à la masse molaire, la specific-gravity et la viscosité cinématique à 100°F. Cette corrélation a pour équation :

$$T_{cg} = 234.8 \text{ SpGr}^{2.970566} M^{(50.61235-0.473575 \cdot \text{SpGr})} \cdot \mu_{100^\circ\text{F}}^{(0.310331-0.32834 \cdot \text{SpGr})} \quad (\text{III.15})$$

Merghache et Chitour (1995) ont proposé deux corrélations : l'une est fonction de la température d'ébullition moyenne et l'autre fait intervenir la specific-gravity et la température d'ébullition moyenne.

Enfin, la méthode de l'additivité à partir des températures de congélation des pseudocomposés paraffinique, naphténique et aromatique reste valable, notamment quand on désire connaître une valeur approximative de cette propriété.

### III.1.1.4 Chaleur de vaporisation

La chaleur de vaporisation  $\Delta H_v$  d'une substance est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à température et à pression constantes une unité de poids ou une mole de cette substance. Elle correspond à la différence des enthalpies de la vapeur et du liquide saturés à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en joules par gramme ou par mole.

Cette propriété peut être mesurée avec une assez bonne précision par calorimétrie, mais également à partir de la mesure de la variation de la tension de vapeur en fonction de la température. L'application de l'équation de Clapeyron (1834) permet de déduire  $\Delta H_v$  d'une façon constante.

De plus, en supposant que l'enthalpie de vaporisation reste invariable dans un intervalle réduit de températures, loin du point critique, il est possible d'intégrer l'équation précédente comme suit :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{III.16})$$

Malgré l'incertitude des hypothèses, cette équation est tout de même assez utilisée.

De nombreuses techniques de calcul ont été développées pour estimer l'enthalpie de vaporisation des corps purs :



- A partir de la différenciation des données de tensions de vapeur. Il suffit de remplacer dans l'équation de Clapeyron (1834) l'expression de celle-ci en fonction de la température par des expressions de type équations d'Antoine (1888), Wagner (1973) ou Lee et Kesler (1975).
- A partir des corrélations des états correspondants telles que celles proposées par Pitzer, Lippmann, Curl, Huggins et Petersen (1955) ou encore Watson (1943). Ces méthodes nécessitent la connaissance des paramètres critiques.
- Il est également possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à partir des corrélations donnant l'entropie de vaporisation ou à partir de la règle de Trouton (1884).

Des méthodes de contribution de groupes ont été récemment développées pour estimer cette propriété. Il s'agit des corrélations établies par :

- Constantinou et Gani (1994) pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation standard à 298K ;
- Svoboda et Dockalova (1990) ont proposé une équation de contribution de groupes qui permet d'estimer la chaleur de vaporisation en fonction de la température réduite. Une extension de cette méthode à d'autres types de composés a été effectuée par Basarova et Svoboda (1995) qui proposent d'utiliser l'expression suivante dans laquelle les termes A et  $\alpha$  sont exprimés en terme de contribution de groupes:

$$\Delta H_v = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r) \quad (\text{III.17})$$

- Li, Liang, Ma et Zhu (1997) ont proposé une méthode d'estimation de l'enthalpie de vaporisation à différentes températures en combinant les principes des états correspondants et de contribution de groupes. Dans cette méthode, deux équations sont établies. La première est similaire à l'équation de Watson (1943) dans laquelle le terme relatif à la température critique est exprimé sous forme d'une équation de contribution de groupes. Cette équation nécessite la connaissance de l'enthalpie de vaporisation au point d'ébullition. La deuxième équation est obtenue en remplaçant l'enthalpie de vaporisation normale dans la première équation par une relation similaire à celle de l'équation de Riedel (1954) donnant l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale. Les paramètres critiques qui sont utilisés dans cette dernière équation sont quant à eux évalués en termes de contribution de groupes.

En plus de l'équation de Riedel (1954), d'autres corrélations ont été proposées dans la littérature pour estimer l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale. Parmi elles, nous citons :

- Les équations de Chen (1965) et de Vetere (1973).
- Les équations de Skander, Souahi et Chitour (2000) en fonction du nombre de groupements  $-\text{CH}_2-$  pour des familles d'hydrocarbures homologues :

$$\Delta H_v = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (\text{III.18})$$

a, b, c et d sont des constantes dont les valeurs ont été déterminées dans le cas des n-paraffines, des n-alkylcyclohexanes et des n-alkylbenzènes.

- Liu en 2001 a proposé une nouvelle méthode pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des liquides purs.
- Meyra et al (2004) ont suggéré l'expression suivante pour calculer  $\Delta H^{\text{vap}}$  :

$$\Delta H^{\text{vap}} = \Delta H_{\text{T}}^{\text{vap}} \left[ \frac{T_{\text{C}} - T}{T_{\text{C}} - T_{\text{t}}} \right]^{Z_c^2 [(T_{\text{C}} - T)/(T_{\text{C}} - T_{\text{t}})] + Z_c} \quad (\text{III.19})$$

Avec  $T_{\text{t}}$  est la température au point triple et  $Z_c$  c'est le rapport critique universel. Dans les travaux de Meyra et al, la théorie de Guggenheim a été utilisée pour la détermination de  $Z_c$ , qui était d'environ 0,292.

- Ricardo et al (2005) ont proposé de déterminer  $Z_c$  par trois théories différentes ( $Z_{c1}$  : théorie de Guggenheim;  $Z_{c2}$  : théorie des états correspondants et  $Z_{c3}$  : valeur semi-empirique) et de les remplacer dans l'équation de Meyra pour vérifier si cela aurait un effet sur les résultats en utilisant comme référence la température d'ébullition normale.
- 
- Skander et Chitour (2004) ont proposé de nouvelles méthodes basées sur les contributions de groupes pour estimer l'enthalpie de vaporisation :

$$(1/\Delta H_{\text{v}})^{\text{p}} = a + b * \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{v}i} + c (\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{v}i})^m \quad (\text{III.20})$$

$\Delta H_{\text{v}i}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

- Récemment Rebas et Chitour (2011) ont développé une corrélation qui permet de calculer l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température loin du point critique des hydrocarbures purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières. L'équation générale reliant  $\Delta H_{\text{v}}$  à la température a été donné à partir de la banque de donnée DIPPR. Elle est sous la forme suivante:

$$\Delta H_{\text{v}} = A \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{C}}} \right)^B \quad (\text{III.21})$$

$A$  et  $B$  se sont des paramètres de l'équation correspondant à chaque hydrocarbure après régression, en utilisant la méthode de contribution de groupes avec interactions.

Une fois cette étape de détermination des paramètres  $A$  et  $B$  est achevée, ont procédé au calcul de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs.

La corrélation a été testée pour deux températures (298,15 K et  $T_{\text{eb}}$ ) afin de vérifier la validité de la méthode proposée quelle que soit la température choisie.

Les résultats obtenus ont montré que la corrélation établie est fiable et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables pour les hydrocarbures purs, mélanges simples et fractions pétrolières. Comparées à d'autres méthodes de contribution de groupes de la littérature, la corrélation a enregistré de meilleurs résultats en termes de déviations absolues moyennes.

L'enthalpie de vaporisation des mélanges simples peut être déterminée par une règle de mélange simple de type règle de Kay (1936) exprimée en pourcentages molaires.

Pour les fractions pétrolières, la méthode de l'additivité ainsi que les corrélations de Riazi et Daubert (1980) ou encore Riazi et Daubert (1987) peuvent également être utilisées. Ces dernières équations nécessitent la connaissance de la température mean- average et de la specific- gravity de la fraction.

Enfin, des méthodes graphiques sont fournies par Nelson (1958), Maxwell (1961) et Wuithier (1972) pour la prédiction des enthalpies de vaporisation à différentes températures. Elles nécessitent la connaissance de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity de la fraction.

### III.1.1.5 Facteur acentrique

Le facteur acentrique  $\omega$  a été proposé par Pitzer (1955) pour caractériser la non-sphéricité des molécules, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini, conventionnellement, à la température réduite de 0.7 sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante:

$$\omega = -\log ( P^{\text{vap}} / P_c )_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{III.22})$$

Où  $P^{\text{vap}}$  est la tension de vapeur et  $P_c$  la pression critique, exprimées toutes deux en atmosphères.

Ce facteur a joué un rôle très important dans l'élaboration des corrélations des états correspondants à trois paramètres et dans le développement des équations d'état empiriques.

Lorsque les valeurs expérimentales des pressions de saturation et des pressions critiques ne sont pas disponibles, nous pouvons estimer les facteurs acentriques à partir des corrélations proposées par différents auteurs.

Edmister (1958) est le premier à avoir proposé une méthode d'estimation du facteur acentrique en se basant sur l'équation de tension de vapeur d'Antoine. Cette équation est valable aussi bien pour les corps purs que pour les fractions pétrolières. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{\log P_c}{T_c/T_b - 1} \right] - 1 \quad (\text{III.23})$$

Lee et Kesler ((1975) ont développé une corrélation pour l'estimation des facteurs acentriques des substances à partir de la connaissance de leur température d'ébullition et des températures et pression critiques.

Ces mêmes auteurs ont établi en 1976 une équation pour la prédiction de ce facteur dans le cas des fractions pétrolières lourdes dont les températures réduites sont supérieures à 0.8.

Plus tard, Lin et Chao (1984) ont établi une méthode basée sur la température d'ébullition, la masse molaire et la specific-gravity. Ces méthodes sont applicables aussi bien pour les corps purs que pour les mélanges complexes tels que les fractions pétrolières.

Watanasiri, Owens et Starling (1985) ont également proposé une équation empirique pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures et des fractions pétrolières à partir de la masse molaire, la température d'ébullition et la specific-gravity.

Hoshino et al. (1982) ont proposé, quant à eux, une méthode permettant d'accéder aux facteurs acentriques des n-alcanes à partir uniquement de la structure moléculaire.

De même que Han et Peng (1993) ont établi des équations de contribution de groupes pour la prédiction de ce paramètre sans avoir recours aux paramètres critiques.

La corrélation établie par Constantinou et Gani (1995) fait intervenir les contributions de groupes du premier ordre  $\Delta\omega_{1i}$  et du second ordre  $\Delta\omega_{2i}$  comme suit :

$$\text{Exp}(\omega/0,4085)^{0,505} - 1,1507 = \sum n_{1i} \cdot \Delta\omega_{1i} + \sum n_{2i} \cdot \Delta\omega_{2i} \quad (\text{III.24})$$

Par ailleurs, Riazi et Al Sahhaf (1995) ont proposé une équation pour le calcul des facteurs acentriques des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes à partir de la connaissance de la masse molaire uniquement.

Skander, Souahi et Chitour (1999) ont eux également élaboré des équations spécifiques à des familles d'hydrocarbures. Leur corrélation est une équation de forme polynomiale de type :

$$\omega = a + b \cdot N_c + c \cdot N_c^2 + d \cdot N_c^3 + e \cdot N_c^4 \quad (\text{III.25})$$

Les constantes a, b, c, d et e dépendent de la famille d'hydrocarbure.

Comme dans le cas de la température d'ébullition et des propriétés critiques, Avallée, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont établi une corrélation de contribution de groupes pour l'estimation du facteur acentrique en fonction d'un nombre de carbone équivalent.

Liu et Chen (1996) ont établi des équations donnant le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction des constantes d'Antoine et de la specific-gravity. Ils ont également proposé des équations spécifiques pour les différentes familles d'hydrocarbures telles que les paraffines, les naphènes, les oléfines et les aromatiques.

Adamou, Skander et Chitour (2004) ont proposé une équation basée sur le principe de contribution de groupes de la forme :

$$(1/\omega)^p = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta\omega_i + c (\sum n_i \cdot \Delta\omega_i)^m \quad (\text{III.26})$$

$\Delta\omega_i$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe i et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

Les paramètres a, b, c et m sont des constantes.

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, l'API recommande d'appliquer la règle de Kay en pondérant les facteurs acentriques des hydrocarbures purs en pourcentages molaires.

### III.1.2 Les propriétés critiques

La connaissance des propriétés critiques est indispensable dans le traitement des mélanges d'hydrocarbures où la coexistence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide est fréquente. Ils permettent de prévoir le comportement des fluides dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases. Ce sont également les paramètres clés de la prédiction des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs par le biais de la loi des états correspondants.

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

Le point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur. La séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point où la chaleur de vaporisation devient nulle.

Dans leur étude bibliographique sur les propriétés critiques des éléments et des composés, Ambrose et Young (1995) ont rapporté que Cagniard De la Tour (1822) fut le premier à avoir observé le phénomène au point critique; il mesura la température en ce point pour l'ether, l'alcool et l'eau. Le terme "critique" a été proposé par Andrews (1869, 1876, 1887) dans ses travaux sur les propriétés du dioxyde de carbone. Les travaux de Van der Waals (1873) et le développement de la loi des états correspondants furent le point de départ d'une multitude de méthodes expérimentales visant à mesurer les propriétés critiques des corps purs. Le principe de la mesure consiste à chauffer un fluide jusqu'à la disparition du ménisque séparant les phases liquide et vapeur et apparition d'un brouillard opalescent. La température, la pression et le volume du fluide, à cet instant précis, correspondent aux propriétés critiques de la substance étudiée. Suite aux travaux de De la Tour, plusieurs appareils de mesure des paramètres critiques ont été décrits par un grand nombre d'auteurs tels que Andrews (1869, 1876, 1887), Ramsay et Young (1887), Cailletet (1869), Young (1891), Ambrose et Townsend (1963), Kay (1936, 1947), Young (1972), Smith, Teja et Kay (1987), Anselme et Teja (1988), Rosenthal et Teja (1989), Quadri et al. (1991) et bien d'autres auteurs. Les équipements modernes ne diffèrent pas de point de vue principe des premiers appareils conçus pour effectuer cette mesure. Les équipements utilisés de nos jours sont généralement dotés de dispositifs de contrôle, de régulation, d'acquisition, de visualisation automatique et pilotés par ordinateurs dotés de logiciels spécifiques. Les contraintes environnementales de plus en plus sévères ont conduit les concepteurs d'appareils modernes de mesure de ces paramètres à éliminer le mercure utilisé comme fluide de déplacement. Ainsi, Stenby, Amin et Jespen (1993) ont mis au point un équipement sans mercure pour la mesure des propriétés critiques des gaz à condensat et des huiles volatiles qui permet, également, d'effectuer des mesures de densités et de viscosités en parallèle.

Les valeurs expérimentales des propriétés critiques des corps purs ont été compilées par différents auteurs dans des banques de données dont les plus importantes sont celles établies par Ambrose (1980), Kudchadker, Alani et Zwolinsky (1968) pour les composés organiques et Mathews (1972) pour les composés inorganiques et ce, en plus des banques du DIPPR, de l'API et de TRC.

Cependant, vu que la détermination expérimentale des propriétés critiques n'est pas toujours aisée ou possible, notamment celle du volume critique et dans le cas des molécules lourdes instables thermiquement, le recours aux méthodes de calcul pour l'estimation de ces propriétés est devenu très courant dans le domaine pétrolier. Simmrock et al. (1986) ont répertorié 56 méthodes pour le calcul de la température critique, 55 pour la pression critique et 54 pour le volume critique.

Kreglewski- Zwolinski (1961), Tsonopoulos (1987), Teja- Lee- Rosenthal- Anselme (1990) ont corrélié la température et la pression critique en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes.

Reidel (1954) a établi quant à lui une corrélation pour la prédiction du volume critique.

Nokay (1959) a proposé une équation pour le calcul de la température critique qui a été améliorée par Spencer et Danner (1973).

La corrélation de contribution de groupes de Lydersen (1955) est de loin la plus connue. Elle est applicable aux hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools, cétones, aldéhydes, acides, esters, amines, nitriles, thiols et mercaptans. Les équations proposées par cet auteur pour les trois propriétés critiques ont pour expressions :

$$\frac{T_c}{T_b} = [0.567 + \sum \Delta T_{ci} - (\sum \Delta T_{ci})^2]^{-1} \quad (\text{III.27})$$

$$P_c = M.(\sum \Delta P_{ci} + 0.34) \quad (\text{III.28})$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V_{ci} \quad (\text{III.29})$$

Ambrose (1980) a proposé une corrélation de contribution de groupes pour l'estimation des mêmes paramètres connaissant la température d'ébullition et la masse molaire. Sa précision est comparable à celle de Lydersen (1955) et comme celle-ci, couvre un grand nombre de fonctions.

Tsonopoulos (1987) a montré que ces deux méthodes ne peuvent être appliquées aux hydrocarbures lourds, et qu'elles divergeaient l'une de l'autre dès l'hydrocarbure en C<sub>20</sub>.

Joback (1984) a amélioré la corrélation de Lydersen (1955) en proposant d'autres types de groupes et en réévaluant les valeurs de ceux déjà existants.

Fedors (1982) a établi une équation de contribution de groupes pour estimer la température critique, moins précise que les deux précédentes mais qui présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance de la température d'ébullition.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) recommandent les corrélations de Joback ou d'Ambrose pour prédire les trois paramètres critiques.

D'autres méthodes basées sur le principe des contributions de groupes ont été également proposées par plusieurs autres auteurs tels que Klincewicz et Reid (1984), Sanchez (1985) et Constantinou et Gani (1994). Vetere (1987) a proposé une équation pour l'estimation du volume critique.

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations pour la prédiction des propriétés critiques en fonctions de nombres de carbones on site Magoulas et Tassios (1990), Teja et al (1990), Morgan et Kobayashi (1990), Elhassan et al (1992), Hu et al (1993), Tsonopolous et Tan (1993) et Constantinou et Gani (1995).

Tu (1995) a, quant à lui, modifié l'équation de Teja, Lee Rosenthal et Anselme (1990) en utilisant les contributions de groupes. La nouvelle méthode s'applique à d'autres types de molécules organiques autres que les n-alcanes. De plus, contrairement à la majorité des méthodes de contribution de groupes établies dans le cas de la température critique, cette dernière corrélation ne nécessite pas la connaissance de la température d'ébullition et est basée uniquement sur la structure chimique.

Riazi et Al Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire ces propriétés 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. Leurs équations ont pour expressions :

$$\left(\frac{T_c}{T_b}\right)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d) \quad \text{(III.30)}$$

$$Pc = a - \exp(b - c.M^d) \quad \text{(III.31)}$$

$$\left(\frac{Vc}{M}\right)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d) \quad \text{(III.32)}$$

Skander, Souahi et Chitour (2000) ont proposé des équations en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  pour l'estimation des propriétés critiques des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Avaullee, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont établi une corrélation pour l'estimation des paramètres critiques en fonction d'un nombre de carbone équivalent dont la valeur est déterminée par sommation de contribution de groupes. Cette méthode donne des résultats très satisfaisants dans le cas des hydrocarbures à haut poids moléculaires.

Marrero-Morejón et Pardillo- Fontdevila (1999) ont utilisé l'approche des contributions des interactions entre groupements chimiques pour développer des corrélations permettant d'estimer les propriétés critiques. Cette méthode a donné des résultats très intéressants, particulièrement dans le cas des molécules branchées.

La même approche a été utilisée par Pardillo- Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) pour la prédiction de la température critique.

Marrero et Gani (2001) ont étendu la méthode de Constantinou et Gani (1994) aux molécules complexes de type hétérocycle et polyfonctionnel.

Wakeham, Chalakov et Stateva (2002) ont élaboré une méthode de contribution de groupes pour la prédiction des propriétés critiques des hydrocarbures en fonction des descripteurs moléculaires de l'atome de carbone, des indices topologiques ainsi que des descripteurs de l'énergie moléculaire calculés à partir d'une simulation numérique du mécanisme moléculaire.

D'autres méthodes basées sur la connaissance d'autres paramètres physiques ont également été proposées pour la prédiction des propriétés critiques des corps purs.

Ainsi, Riazi et Daubert (1980) ont développé un modèle simple à deux paramètres. Ces équations empiriques de type généralisé sont basées sur la température d'ébullition et la specific-gravity. L'équation de base est de la forme:

$$\theta = aT_b^b \cdot SpGr^c \quad (III.33)$$

Où  $\theta$  est une parmi les trois propriétés critiques et les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  des constantes données pour chaque propriété.

Les erreurs enregistrées par ces équations sont de 1.3%, 3.1% et 2.3% respectivement pour la température, la pression et le volume critique. Cette méthode reste précise dans l'intervalle des températures d'ébullition compris entre 100 et 850°F.

En 1987, ces mêmes auteurs ont amélioré la prédiction des paramètres critiques en modifiant l'équation précédente comme suit :

$$\theta = a\theta_1^d \cdot \theta_2^e [d.\theta_1 + e.\theta_2 + f.\theta_1\theta_2] \quad (III.34)$$

( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) étant un couple de paramètres pouvant caractériser les forces moléculaires et la taille des molécules tels que ( $T_b$ ,  $SpGr$ ) ou ( $M$ ,  $SpGr$ ),...ect.

Lin et Chao (1984) ont corrélé les propriétés critiques avec la masse moléculaire, la specific-gravity et la température d'ébullition. Leur équation a été établie sur la base de la théorie de perturbation. En effet, ils proposèrent des équations donnant les propriétés des n-alkanes allant du  $C_1$  au  $C_{20}$  en fonction de la masse molaire et exprimèrent par la suite les propriétés des autres hydrocarbures sous la forme de perturbations à partir de celles des n-paraffines en faisant intervenir la température d'ébullition et la specific-gravity. Cette méthode a donné des déviations absolues moyennes de l'ordre de 0.15% pour la température critique et 1.0% pour la pression critique.

Skander et Chitour (2007) ont proposé de nouvelles méthodes basées sur les contributions de groupes.

$$(T_b/T_c) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta T_{c_i} + c \cdot (\sum n_i \cdot \Delta T_{c_i})^m \quad (III.35)$$

$$(1/P_c)^p = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta P_{c_i} + c \cdot (\sum n_i \cdot \Delta P_{c_i})^m \quad (III.36)$$

$$V_c = b \cdot \sum n_i \cdot \Delta V_{c_i} \quad (III.37)$$

$\Delta T_{c_i}$ ,  $\Delta P_{c_i}$ , et  $\Delta V_{c_i}$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  pour les propriétés critiques et  $n_i$  le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes évaluées pour chaque propriétés par la régression multilinéaires.



Récemment, Vakili-Nezhaad et Sabbaghian-Bidgoli (2011) ont établi des équations en utilisant les indices topologiques Pakmakar-Ivan (PI) qui sont déterminés par simulation numérique du mécanisme moléculaire.

### Erreurs attendues

Pour la température critique Klincewicz et Reid, Reid, Prausnitz et Poling et Joback avait fait une analyse complète sur les erreurs des différentes méthodes citées (sauf, bien sûr, celle plus récente de Skander-Chitour). En utilisant la base de données de 396 composés polaires, organiques et organométalliques développée par Ambrose, ils avaient trouvé que l'erreur moyenne obtenue en utilisant la méthode d'Ambrose était de 0,7% avec 95% des erreurs au-dessous de 3,7%. Tandis que celle de Joback était de 0,8%. La méthode de Klincewicz et Reid avait une erreur moyenne de 1,2% avec 95 % des erreurs au-dessous de 4,3%. La méthode de Lydersen présentait une erreur moyenne de 1,4% avec 95% des erreurs inférieurs à 5,1%. La méthode de Fedors a montré une erreur moyenne de 4%. La méthode de Skander et Chitour montre une déviation moyenne de 0,4%.

Pour l'estimation de la pression critique, les meilleurs résultats, mis à part la méthode de Skander et Chitour, sont obtenus par les méthodes de Klincewicz et Reid, Reid, et. col. et Joback. Reid et col. et Joback ont utilisé une base de données de 390 composés et ont trouvé une erreur moyenne de 2,1 bar ou 5,2% pour la méthode de Joback, comparée à 4,6% pour la méthode de Ambrose (95% des erreurs <13%), 8,9% pour la méthode de Lydersen (95% des erreurs <38%) et 7,8% de Klincewicz (95% des erreurs <25%). En final, la méthode simple de Klincewicz et Reid a une erreur moyenne de 12%. Pour ce qui concerne la corrélation de Skander et Chitour la déviation moyenne constatée sur 357 hydrocarbures purs est de 4,6%.

Pour le volume critique Klincewicz et Reid ont évalué trois des méthodes données ici. Utilisant la base de données de Ambrose, qui contient 200 éléments pour le volume critique, la méthode de Lydersen donne une erreur moyenne de 3,1% (95% des erreurs <10%), celle de Ambrose 2,8% (95% des erreurs <9,6%), Klincewicz et Reid 2,9% (95% des erreurs <8,5%). La méthode simple de Klincewicz et Reid donne une erreur moyenne de 5,2%. L'erreur reportée sur la méthode de Fedors (citée dans sa publication) est de 3,15% sur 160 composés. Reid et. col. et Joback ont reporté une erreur moyenne de 2,3%, pour 310 composés, sur la méthode de Joback. En ce qui concerne la méthode de Skander et Chitour, l'erreur moyenne reportée est de 1,7 %. Lors de la comparaison de cette méthode avec d'autres de contributions de groupes, elle s'avère meilleure uniquement dans le cas des paraffines branchées, pour le reste elle est soit similaire soit légèrement moins performante.

Concernant les mélanges, leurs propriétés critiques vraies sont utilisées dans la prédiction du comportement des phases des mélanges et dans les calculs de dimensionnement des équipements. Cependant, les propriétés pseudo- critiques sont souvent utilisées pour remplacer ces paramètres.

Pour les mélanges finis, Spencer, Daubert et Danner (1973) recommandent la méthode de Li (1972) pour estimer la température critique vraie des mélanges d'hydrocarbures, à l'exception des mélanges renfermant du méthane à plus de 50%.

Pour le calcul des pressions critiques vraies des mélanges simples, la méthode de Kreglewski et Kay (1969) a été démontrée comme étant la plus précise.

Le volume critique vrai des mélanges finis peut être, quand à lui, estimé correctement avec la méthode de Chueh et Prausnitz (1967).

Les propriétés pseudo- critiques sont obtenues en utilisant la règle de mélange de Kay (1936).

Celles des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières, elles peuvent être estimées en utilisant les nomogrammes établis par Winn (1957) ou encore les corrélations de Cavett (1962), de Kesler et Lee (1976) en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific- gravity.

A partir des mêmes paramètres, Twu (1984) a établi des équations pour calculer la température, la pression et le volume critique des produits pétroliers.

Par ailleurs, Watanasiri, Owens et Starling (1985) ont établi des corrélations pour estimer les propriétés critiques des hydrocarbures et de leurs mélanges connaissant la température d'ébullition, la specific- gravity et la masse molaire. Watanasiri a reporté des déviations moyennes absolues respectivement de 3,8%, 5,2% et 11,8% pour la température critique, la pression critique et le volume critique.

D'autres méthodes basées sur la composition PNA des fractions pétrolières ont été proposées par Robinson et Peng (1978) d'une part et Bergman, Tek et Katz (1977) d'autre part. Whitson (1984) a suggéré que ces deux méthodes ne sont pas très recommandées pour caractériser les fluides pétroliers contenant des hydrocarbures plus lourds que le C<sub>20</sub>.

Rowe (1978) ainsi que Standing (1977) ont proposé des méthodes de prédiction des propriétés critiques de la fraction C<sub>7</sub><sup>+</sup> des fluides pétroliers.

Enfin, des méthodes graphiques sous forme d'abaques sont proposées dans la littérature pour une estimation rapide des paramètres critiques des fractions pétrolières. Parmi ces méthodes graphiques, les abaques de Wuithier (1972) sont très utilisés dans le domaine pétrolier.

### III.1.3. Les propriétés de transport

#### III.1.3.1 Densité

La densité est un paramètre très important dans la plupart des calculs de dimensionnement des équipements tels que : capacité de stockage, hauteur des colonnes, compresseurs et dimensions des pipes. Elle intervient également dans les calculs d'équilibre liquide-vapeur et comme paramètre pour estimer d'autres propriétés physiques.

La densité d'une substance est le rapport entre sa masse volumique à une température donnée T et celle de l'eau à une température standard, généralement prise égale à 4°C. Elle est notée  $d_4^T$ . La densité standard se mesure à 20°C.

Les anglo-saxons utilisent la notion de specific gravity, notée SpGr et définie pour deux températures identiques de 60°F (15,55°C). La SpGr est reliée à la densité à 15°C par la relation suivante:

$$\text{SpGr} = 1,002 d_4^{15} \quad (\text{III.38})$$

La densité est également exprimée par l'American Petroleum Institute en degrés API

La densité API des pétroles bruts varie généralement de 47°API pour les bruts légers à 10°API pour les bruts lourds à caractère asphaltique.

Au laboratoire, la densité est mesurée par différentes méthodes normalisées :

- Mesure au moyen d'un aéromètre : normes NF T60-101, ASTM D1657, ASTM D1298;
- Mesure au moyen d'un pycnomètre : normes NF T66-007, ASTM D1217, ASTM D1480;
- Mesure au moyen d'un densimètre électronique : norme ASTM D4052

La densité à une température T et celle à 20°C sont reliées par la relation :

$$d_4^{20} = d_4^T \pm K(T - 20) \quad (\text{III.39})$$

K est une constante dont les valeurs sont tabulées en fonction de la valeur de la densité  $d_4^{20}$ . Des tables de conversion des densités à 15°C vers d'autres températures sont données par l'ASTM D1250-80.

L'effet de la pression sur la densité des liquides devient significatif aux températures élevées. Il est quantifié au moyen d'un coefficient d'expansion w défini par la relation suivante:

$$\frac{d_1}{w_1} = \frac{d}{w} \quad (\text{III.40})$$

La densité à une température et à une pression données peut être convertie à une autre température et une autre pression par une équation simple attribuée à Lu (1959) et qui utilise des facteurs correctifs fonction des paramètres réduits  $T_r$  et  $P_r$  :

$$d_{T_r, P_r} = d_{\text{ref}} \frac{C(T_r, P_r)}{C(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}})} \quad (\text{III.41})$$

Ces facteurs correctifs sont obtenus à partir d'abaques.

La densité liquide à 20°C des hydrocarbures purs a été corrélée avec d'autres propriétés physiques. Ainsi, Kitous et Chitour (1990) ont corrélé cette propriété avec la température d'ébullition des hydrocarbures purs. Riazi et El-Sahhaf (1995) ont, quant à eux, établi des corrélations en fonction de la masse molaire des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes comme suit :

$$d_{20} = a - \exp(b - c M^d) \quad (\text{III.42})$$

Les constantes a, b, c et d dépendent de la famille chimique.

D'autres corrélations faisant intervenir le nombre d'atomes de carbone ont été établies par Zidelkheir et Chitour (1993) et Skander, Souahi et Chitour (2000).

Récemment, et en adoptant la même démarche que celle utilisée dans le cas de la température d'ébullition, Wakeham, Chalakov et Stateva (2002) ont élaboré une méthode de contribution de groupes pour la prédiction de la densité à 20°C des hydrocarbures à partir de la connaissance d'un certain nombre de paramètres appelés descripteurs moléculaires. Pour élaborer leur corrélation, ces auteurs ont utilisé des descripteurs de l'atome de carbone, des indices topologiques ainsi que des descripteurs de l'énergie moléculaire. Ces derniers sont obtenus par simulation numérique du mécanisme moléculaire.

La densité des liquides saturés peut quant à elle être estimée avec une assez bonne précision en utilisant l'équation de Rackett (1970) sous sa forme originale ou encore modifiée par Spencer et Danner (1973) et donnée par la relation suivante :

$$d_s = \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) Z_{RA}^{1.0+(1.0-T_r)^{2.7}} \quad (\text{III.43})$$

Cette équation est généralement applicable entre le point triple et le point critique. Les valeurs du facteur  $Z_{RA}$  appelé facteur de Rackett, sont tabulées par les auteurs de cette équation pour un grand nombre d'hydrocarbures et d'autres composés non hydrocarbonés.

Gunn et Yamada (1973) ont proposé une équation qui permet de calculer le facteur  $Z_{RA}$  à partir du facteur acentrique.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) recommandent pour le calcul de la densité du liquide saturé la corrélation de Hankinson et Thomson (1979) ou celle de Spencer et Danner (1972), les deux méthodes ayant des précisions équivalentes. La première méthode connue sous le nom de méthode COSTALD (Corresponding States Liquid Density) ne peut être utilisée que dans un intervalle réduit de températures réduites, soit  $0,25 < T_r < 0,95$ . Au contraire, la méthode de Spencer et Danner (1972) est applicable jusqu'au point critique.

Thomson, Brobst et Hankinson (1982) ont proposé une équation généralisée qui permet, à partir de la densité liquide saturée de Hankinson et Thomson (1979), de calculer la densité à haute pression et pour des températures réduites comprises entre 0,25 et 0,95.

Plus tard, Chang et Zhao (1990) ont établi une équation pour le calcul de la densité à pression élevée en utilisant la densité saturée calculée par l'équation de Spencer et Danner (1972). Cette corrélation est valable jusqu'au point critique.

Rogalski et Neau (1990) ont exprimé le terme  $Z_{RA}$  de l'équation de Rackett (1970) en terme de contribution de groupes.

La prédiction de la densité liquide à haute pression a nettement été améliorée par la méthode de Aalto, Keskinen, Aittamaa et Liukkonen (1996) qui ont modifié l'équation de Chang et Zhao (1990) et ont utilisé la densité saturée de Hankinson et Thomson (1979). Cette méthode est, elle aussi, valable jusqu'au point critique.

Skander et Chitour (2004) ont établi une équation généralisée basée sur les contributions de groupes :

$$(M/d_{20}) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta d_{20i} \quad (\text{III.44})$$

$\Delta d_{20i}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Les paramètres  $a$  et  $b$  sont des constantes.

Pour les mélanges finis, une estimation de la densité liquide peut être obtenue en divisant la masse molaire moyenne par le volume molaire moyen du mélange. Ceci suppose donc l'idéalité du mélange. La règle d'additivité en fractions molaires est également très usitée.

À l'ébullition, la densité des mélanges peut être calculée au moyen de la méthode de Rackett modifiée sous la forme :

$$d = V_c Z_{RA}^{1.0+(1.0-T_r)^{2.7}} \quad (\text{III.45})$$

où

$$V_c = \sum_{i=1}^n x_i V_i \quad (III.46)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{mc}} \quad (III.47)$$

$$\text{et } Z_{RA} = \sum_{i=1}^n x_i Z_{RA,i} \quad (III.48)$$

$T_{mc}$  est la température critique vraie du mélange et  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

Pour les mélanges d'hydrocarbures non finis tels que les pétroles bruts et les fractions pétrolières, leur densité à la pression  $P$  et à la température  $T$  peut être estimée par le biais des équations d'état ou encore à partir des corrélations faisant intervenir d'autres propriétés.

Il est également possible d'appliquer la règle d'additivité faisant intervenir les densités et les pourcentages des fractions paraffinique, naphthénique et aromatique contenues dans le mélange.

Riazi et Daubert (1980) ont proposé une équation donnant la densité à 20°C en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity.

Riazi et Al Sahhaf (1996) ont établi une équation permettant de calculer la densité à 20°C des fractions pétrolières identifiées par leur nombre de carbone moyen et allant du  $C_6$  au  $C_{50}$ .

Enfin, la densité d'une coupe pétrolière large ou d'un brut peut également être déduite à partir des densités des fractions qui la composent en utilisant la règle de mélange suivante :

$$d = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{d_i}} \quad (III.49)$$

où  $m_i$  est la fraction massique de la fraction  $i$  et  $d_i$  sa densité.

### III.1.3.2 Masse molaire

La masse molaire est une caractéristique physico-chimique très importante. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur «moyenne» de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière.

La mesure au laboratoire s'effectue moyennant différentes méthodes : cryoscopie, ébullioscopie, osmomètre et spectrométrie de masse.

La masse moléculaire d'un corps pur est aisément calculée à partir de sa structure chimique.

La détermination de la masse moléculaire d'un mélange de corps purs est quant à elle obtenue en pondérant en moles les masses molaires des différents constituants :

$$M = \sum M_i \cdot x_i \quad (III.50)$$

$x_i$  étant la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

Lorsqu'on ne dispose pas de mesure directe, la masse molaire des fractions pétrolières peut être estimée à partir de la connaissance de la température d'ébullition et de la densité standard, ou encore à partir des viscosités à 100°F et 210°F et de la densité.

Nous disposons également de plusieurs corrélations permettant d'estimer la masse molaire moyenne des fractions pétrolières. Winn (1957) propose une méthode nomographique, alors que Lee et Kesler (1976), Penn- State (1978), Riazi et Daubert (1980, 1987), Twu (1984), Rao et Bardon (1985) et beaucoup d'autres ont établi des équations empiriques en fonction de la température d'ébullition moyenne et de la densité de la fraction.

Des méthodes graphiques sont également disponibles dans la littérature. L'abaque dite du Kuop est très utilisée dans l'industrie pétrolière. D'autres abaques donnent cette propriété en fonction de la viscosité cinématique à 100°F et 210°F.

### III.1.3.3 Volume molaire

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

$$V_M = \frac{M}{d_4^T} \quad (\text{III.51})$$

Le volume molaire à la température d'ébullition normale a été corrélé avec une méthode de contribution de groupes par Le Bas (1915) et Fedors (1974).

Schotte (1992) a proposé une autre méthode de contribution de groupes applicable aussi bien pour les hydrocarbures que les non- hydrocarbures.

Constantinou, Gani et O'Connell (1995) ont établi une méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume molaire à 298K. Leur équation est de la forme :

$$V_M = 0.01211 + \sum \Delta V_{Mi} \quad (\text{III.52})$$

Le volume au point d'ébullition peut être estimé à partir d'autres types de corrélations telles que celles proposées par Tyn et Calus (1975) qui exprime le volume molaire en fonction du volume critique.

Skander, Souahi et Chitour (2000) ont proposé une corrélation en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  pour l'estimation des volumes molaires au point d'ébullition des n- alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes :

$$V_M = a + b.N_c \quad (\text{III.53})$$

Les constantes a et b sont déterminées pour chacune des familles homologues.

Skander et Chitour (2004) ont établi une nouvelle méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume molaire des hydrocarbures purs :

$$V_M = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta V_{Mi} \quad (\text{III.54})$$

$\Delta V_{Mi}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Les paramètres  $a$  et  $b$  sont des constantes.

Le volume molaire des mélanges finis peut être calculé en première approximation en utilisant la règle de Kay (1936) en pourcentages molaires. Dans ce cas, l'idéalité du mélange est admise.

Il peut également être déduit à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité moyennes du mélange considéré.

Dans le cas des fractions pétrolières, il est possible d'estimer leur volume molaire en utilisant la corrélation de Riazi et Daubert (1980) ou encore en admettant l'additivité des volumes molaires de la paraffine, le naphène et l'aromatique hypothétiques de mêmes masses molaires ou températures d'ébullition que la fraction pétrolière.

### III.1.3.4 Tension superficielle

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

La tension superficielle  $\sigma$  représente le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide d'une unité. Elle est définie par la relation suivante :

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (\text{III.55})$$

Où,

G : énergie de Gibbs

A : surface

T : température

V : volume molaire

n : nombre de molécules

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

La mesure au laboratoire de cette propriété peut être effectuée moyennant différentes techniques dont les plus connues sont les méthodes dites de l'arrachement de l'anneau, de la goutte pendante ou encore de la goutte tombante.

La norme ASTM D971-50 décrit la mesure de cette propriété en utilisant la méthode de l'arrachement de l'anneau.

A la température réduite comprise entre 0,45 et 0,65, la tension superficielle d'un grand nombre de liquides organiques possède une valeur qui varie entre 20 et 40 dynes / cm.

Macleod (1923) a suggéré une relation entre la tension superficielle et la densité du liquide et de la vapeur :

$$\sigma = K.(d_L - d_v)^4 \quad (\text{III.56})$$

où K est une constante caractéristique de la substance et dépendant de la température.

Sugden (1924) a modifié l'équation précédente comme suit :

$$\sigma = ([P](d_L - d_v))^4 \quad (\text{III.57})$$

Sugden (1924) a appelé le terme [P] Parachor et a proposé une méthode qui permet de l'estimer à partir de la structure moléculaire. D'autres méthodes sont également disponibles dans la littérature pour le calcul du Parachor des hydrocarbures. Ali (1994) a cité dans sa revue bibliographique des méthodes de calcul du parachor les équations de Ferguson et Kennedy (1936), Nokay (1959) et Fanchi (1990).

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 :

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0,133 \alpha_c - 0,281) \cdot (1-T_r)^{11/9} \quad (\text{III.58})$$

où  $\alpha_c$  est appelé paramètre de Riedel (1954) et donné par la relation :

$$\alpha_c = 0,9076 (1 + T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br}). \quad (\text{III.59})$$

D'autres méthodes basées sur les états correspondants ont également été publiées par Miller (1963), Hakim, Steinberg et Stiel (1971), Rice et Teja (1982), Boundi (cité par Hwang et al. (1982)) ou encore Lielmezs et Herrick (1986).

Des méthodes de contribution de groupes ont également été proposées pour la prédiction de la tension superficielle. En effet, Sugden (1924) a proposé une méthode de contribution de groupes pour le calcul du parachor. Sur la base du même principe, Ma et Li (1993) et Ma et Li. (1994) ont établi des équations pour le calcul de la tension superficielle pour une grande variété de substances à la température d'ébullition et à 20°C.

Li, Ma, Dai et Cao (1996) ont combiné entre les deux principes des états correspondants et de contribution de groupes pour établir deux équations donnant la tension superficielle à différentes températures. La première équation utilise la relation de Brock et Bird (1955) combinée avec des équations de contribution de groupes pour la détermination des paramètres critiques. La deuxième équation utilise la relation d'Othmer (cité par Yaws et al., 1991) qui permet de calculer la tension superficielle à une température donnée lorsque sa valeur à une autre température est connue. La température critique qui intervient comme paramètre dans cette relation est également exprimée en termes de contribution de groupes. La tension superficielle à 20°C doit être connue dans le cas de la deuxième équation. Les auteurs de ces deux équations affirment que leurs équations sont plus efficaces que les méthodes des états correspondants conventionnelles.

Riazi et Al Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire la tension superficielle à 25°C des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction de la masse moléculaire.

Skander et Chitour (1997) ont proposé une équation pour estimer cette propriété à 20°C en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  pour les n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.



Escobedo et Mansoori (1996) ont établi une équation généralisée à partir de la relation de Macleod (1923) dans laquelle le paramètre de l'équation est exprimé sous la forme d'une équation des états correspondants.

Pelofsky (1966) et Pedersen et al. (1988) ont démontré, expérimentalement, que pour les hydrocarbures purs et les bruts à la pression atmosphérique, il existe une dépendance linéaire entre l'inverse de la viscosité et le logarithme de la tension superficielle :

$$\ln \sigma = \ln A + \frac{B}{\eta} \quad (\text{III.60})$$

Pedersen et al (1988) ont proposé des expressions donnant A et B en fonction de la masse molaire et de la composition PNA (paraffines, naphènes et aromatiques) en fractions molaires de la coupe.

Adamou, Skander et Chitour (2004) ont proposé une corrélation en fonction de contribution de groupes sous la forme suivante :

$$\text{Exp}(\sigma/p) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta \sigma_i \quad (\text{III.61})$$

$\Delta \sigma_i$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe i et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Les paramètres a et b sont des constantes.

La tension superficielle d'un mélange n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des composants vue que la composition de la surface est différente de celle à l'intérieur du liquide. Généralement, la tension superficielle d'un mélange est inférieure à celle calculée en pondérant les tensions superficielles des constituants en fractions molaires. Un calcul plus adapté consiste à utiliser la corrélation de Macleod- Sugden appliquée aux mélanges. Dans ce cas, il est recommandé d'utiliser les corrélations donnant le parachor qui peut être calculé par les équations établies par Ahmed (1989), Fanchi (1990) ou encore Katz et Firoozabadi (1978).

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

### III.1.3.5 Viscosité

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

La viscosité cinématique  $\mu$  est le rapport de la viscosité absolue à la masse volumique mesurée à la même température. Elle s'exprime en  $\text{m}^2/\text{s}$  et plus couramment en  $\text{mm}^2/\text{s}$  ou centistoke (cSt).

La viscosité a été introduite pour caractériser la résistance d'un fluide à l'écoulement. Elle constitue un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits pétroliers et définir le type d'écoulement dans les canalisations.

La détermination au laboratoire de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps d'écoulement du produit à travers un orifice calibré : cas des viscosimètres Saybolt (norme ASTM D88-56) ou Engler (norme ASTM D1665-61), ou encore à travers un tube capillaire: cas des viscosimètres Ubbelohde ou Cannon- Fenske (NFT 60-100, ASTM D445-65).

La viscosité des liquides est une des propriétés les plus difficiles à calculer avec précision. De nombreuses méthodes ont cependant été proposées dans la littérature. Certaines possèdent un fondement semi- théorique basé soit sur le principe des états correspondants, soit sur la base de la mécanique statistique. D'autres, au contraire, sont totalement empiriques.

Parmi les équations des états correspondants proposées, nous citons la méthode de Ely et Hanley (1981) qui utilise le méthane comme fluide de référence. Cette équation s'est avérée satisfaisante pour les normales paraffines uniquement.

Pour améliorer cette méthode, Ely (1982) et un peu plus tard Ely (1984), a remplacé le fluide de référence par le propane et a introduit un facteur de forme. Les résultats n'étaient pas assez probants.

Hwang et Whiting (1987) ainsi que Monnery, Mehrotra et Svrcek (1991) ont tenté à leur tour d'améliorer la méthode en modifiant le facteur de forme.

Une approche similaire a été établie par Pedersen, Fredenslund, Christensen et Thomassen (1984) pour l'estimation des viscosités des hydrocarbures et des pétroles bruts en fonction de la viscosité réduite, de la température et de la pression réduites. Ces mêmes auteurs ont introduit dans leur méthode une équation de mélange empirique pour la détermination de la masse molaire, ce qui a permis d'estimer la viscosité des composés purs et des mélanges avec une erreur ne dépassant pas les 8%.

Pedersen et Fredenslund (1986) ont effectué une extension de la méthode précédente pour des températures réduites inférieures à 0,4.

Teja et Rice (1981) ont proposé, quant à eux, une méthode des états correspondants à 3 paramètres.

Aasberg-Petersen, Knudsen et Fredenslund (1991) se sont basés sur la méthode précédente pour établir une corrélation dans laquelle la masse molaire est utilisée comme 3<sup>ème</sup> paramètre au lieu du facteur acentrique.

Enfin, une méthode des états correspondants à 4 paramètres et utilisant trois fluides de références a été proposée par Okeson et Rowley (1991).

Andrade (1934) fut l'un des premiers à proposer une corrélation empirique liant la viscosité liquide à la température :

$$\ln \eta = A + B/T \quad (\text{III.62})$$

Cette équation a subi de nombreuses modifications qui ont donné lieu à d'autres équations telles que celles établies par Thomas (1946), van Velzen (1972), Orrick et Erbar (1974), Joback (1984) et Luckas et Lucas (1986). Ces auteurs ont exprimé les constantes de l'équation d'Andrade sous forme de contribution de groupes.

Reid et al. (1987) ont testé les corrélations précédentes et ont reporté des déviations absolues moyennes de 14,8% et 10,8% respectivement pour les méthodes de Orrick et Erbar (1974) et de van Velzen (1972). Cette dernière méthode n'est pas applicable pour les premiers termes des séries homologues.

Allan et Teja (1991) ont généralisé les constantes de l'équation d'Andrade en fonction d'un nombre d'atomes de carbone équivalent. Cette dernière méthode n'est applicable que pour des nombres de carbone inférieurs à 22.

Une autre équation à deux paramètres a été proposée par l'ASTM (1981). Mehrotra (1991) a testé cette dernière méthode et a reporté une erreur de 0,8% pour les n-paraffines et jusqu'à 1,4% pour les aromatiques non condensés. Il a également établi une relation linéaire entre les deux paramètres de l'équation pour en déduire une nouvelle corrélation à un seul paramètre.

Mehrotra (1994) a établi une autre méthode en combinant entre la méthode précédente et celle d'Allan et Teja (1991). La nouvelle méthode est applicable pour des nombres de carbone supérieurs à 22.

Sastri et Rao (1992) ont proposé une corrélation donnant la viscosité absolue au point d'ébullition connaissant la structure chimique de la substance. L'extension de cette méthode aux températures basses exige la connaissance de la température d'ébullition. Son application aux températures élevées nécessite la connaissance de la température et de la pression critiques. Cette méthode présente une précision similaire à celle obtenue avec la corrélation de Van Velzen (1972) dans le domaine des basses températures.

Orbey et Sandler (1993) ont établi une méthode qui permet de calculer la viscosité absolue des hydrocarbures à différentes températures connaissant simplement la température d'ébullition.

S'agissant des mélanges, il existe deux approches différentes pour le calcul de leurs viscosités. La première connue sous le nom du modèle des fluides multiples consiste à appliquer des règles de mélanges à partir des viscosités des constituants présents dans le mélange. La deuxième, appelée approche du fluide unique traite le mélange tel un composé unique et des règles de mélanges sont alors appliquées sur les paramètres de la corrélation utilisée pour évaluer la viscosité.

Concernant la première approche, des règles de mélanges ont été proposées dans la littérature pour calculer les viscosités des mélanges de composition connue. L'équation de mélange la plus simple étant de la forme :

$$f(\eta_{\text{mél}}) = \sum x_i f(\eta_i) \quad (\text{III.63})$$

où  $f(\eta_i)$  peut prendre différentes formes :  $\eta$ ,  $\ln(\eta)$  ou  $1/\eta$ .

Pour les mélanges contenant des constituants dont les structures ne sont pas très différentes, l'équation suivante donne de meilleurs résultats :

$$\eta_{\text{mél}} = (\sum x_i \eta_i^{1/3})^3 \quad (\text{III.64})$$

Irving (1977) a présenté une revue bibliographique des différentes équations de mélanges qui existent dans la littérature pour le calcul de la viscosité. Dans son étude, il recommande l'utilisation des équations de type parabolique avec un seul paramètre d'interaction telle que celle de Grunberg et Nissan (1949) qui fait intervenir dans son modèle un terme d'interaction binaire.

Reid et al. (1987) recommandent, en plus de la méthode précédente, une autre méthode basée sur les états correspondants, celle de Teja et Rice (1981) qui utilise deux fluides de références.

Allan et Teja (1991) ont proposé une méthode de calcul de la viscosité des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières à différentes températures à partir de la connaissance de sa valeur à une température quelconque. Cette méthode utilise un nombre d'atomes de carbone effectif dont la valeur est déduite à partir d'une équation d'Andrade modifiée.

Concernant les pétroles bruts et les fractions pétrolières, de nombreuses méthodes ont été proposées pour estimer leurs viscosités.

Ainsi, Baltatu (1982) a appliqué la méthode des états correspondants d'Ely et Hanley (1981). Son équation nécessite la connaissance des paramètres pseudo-critiques, de la masse molaire et du facteur acentrique de la fraction.

De même, Johnson et al. (1987) ont modifié l'équation de Ely et Hanley (1981) et l'on appliqué à des bitumes.

Une autre méthode des états correspondants a été proposée par Pedersen et al. (1984) puis modifiée et améliorée par Pedersen et Fredenslund (1987). Les erreurs moyennes absolues sont passées de 6-14% à 3-8% pour 14 pétroles bruts et de 9-13% à 6-10% pour les fractions pétrolières.

Des corrélations empiriques liant la viscosité cinématique des pétroles bruts et des fractions pétrolières à d'autres paramètres physiques ont également été établies. Parmi elles, nous citons celle de Amin et Madox (1980) qui ont proposé une corrélation basée sur une modification de l'équation d'Eyring (1936) dans laquelle les constantes A et B sont fonction du point 50% d'ébullition et du facteur de caractérisation de Watson.

Beg, Amin et Hussain (1988) ont établi une corrélation du même type avec les constantes de l'équation fonction de la densité API et du point 50% de distillation comme ceci :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{III.65})$$

avec

$$A = -0,0339 API^{0.188} + 0,241\left(\frac{T_{mav}}{B}\right) \quad (\text{III.66})$$

$$\text{et } B = \exp(5,471 + 0,00342T_{mav}) \quad (\text{III.67})$$

Mehrotra (1995) et Svrcek et Mehrotra (1988) se sont basés sur le modèle de l'équation de l'ASTM pour établir leur modèle.

Wakabayashi (1997) a proposé une équation donnant la viscosité à 50°C.

Moharam, El-Mehaideb et Fahim (1995) ont proposé, quant à eux, une corrélation donnant la viscosité des produits pétroliers en fonction de la température et nécessitant la connaissance de la température d'ébullition uniquement.

Twu (1985) a développé une corrélation donnant la viscosité cinématique des hydrocarbures et des fractions pétrolières à 100°F et 210°F basée sur le modèle de la perturbation. Dans cette équation, les n-paraffines sont utilisées comme fluides de référence. Les erreurs enregistrées par cette méthode sont respectivement de 6.8% et 8.5% à 100°F et 210°F.

Aboul-Seoud et Moharam (1999) ont proposé quant à eux une méthode qui permet d'estimer la viscosité cinématique des fractions pétrolières en fonction de la température. Leur méthode présente une certaine flexibilité quant aux paramètres d'entrée, elle peut utiliser soit une valeur de la viscosité à une température donnée, soit uniquement la température d'ébullition et la specific-gravity, soit encore la température d'ébullition moyenne seule.

Enfin, l'API Technical Data Book (1983) propose des nomogrammes donnant la viscosité cinématique des fractions pétrolières à 100°F et 210°F à partir de la densité API et du facteur de caractérisation Kuop.

### III.1.4 Les propriétés optiques

#### III.1.4.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction.

Généralement, cet indice est mesuré par rapport à la raie D jaune du sodium de longueur d'onde 589,3 nm et à une température de 20°C. Il est alors noté :  $n_D^{20}$ .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. Cet effet de la température est traduit par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - 4 \cdot 10^{-4} (T - 20) \quad (\text{III.68})$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières. Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. Il varie dans le même sens que la densité.

L'essai de cette caractéristique fait l'objet de la norme ASTM D1218 qui utilise un réfractomètre d'ABBE.

L'indice de réfraction des hydrocarbures purs peut être calculé en utilisant différentes corrélations dont celles proposées par Lipkin et Martin ou encore Zidelkheir et Chitour (1993). Skander et Chitour (1997) ont établi des équations spécifiques à différentes familles d'hydrocarbures. Leurs expressions sont de la forme :

$$n_{20} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (\text{III.69})$$

Une autre méthode consiste à déduire l'indice de réfraction à partir de l'indice de corrélation de Huang.

Skander et Chitour (2004) ont proposé une équation en fonction de contribution de groupes et la masse molaire de la forme :

$$(M/n_{20}) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta n_{20 i} + c (\sum n_i \cdot \Delta n_{20 i})^m + d (\sum n_i \cdot \Delta n_{20 i})^n \quad (\text{III.70})$$

$\Delta n_{20 i}$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$  et  $n$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

L'indice de réfraction des mélanges simples peut être déterminé par une simple pondération molaire des indices des différents constituants.

Enfin, s'agissant des fractions pétrolières, la corrélation de Lipkin et Martin est valable. De même qu'il est possible de déterminer une valeur moyenne de cette propriété connaissant les indices de réfraction des hydrocarbures moyens représentatifs des trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques et les pourcentages de chacune des trois familles dans le mélange.

### III.1.4.2 Indice de corrélation

L'indice de corrélation  $I$ , appelé facteur de caractérisation de HUANG est défini par:

$$I = \frac{n_{20}^2 - 1}{n_{20}^2 + 2} \quad (\text{III.71})$$

Etant donné son caractère discriminant par rapport aux différentes familles d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut, ce paramètre a été introduit comme critère d'identification de la nature chimique. Les variations de cet indice à l'intérieur des trois principales familles d'hydrocarbures rencontrées dans les pétroles bruts sont les suivantes :

Paraffines :        0,267 - 0,273  
 Naphtènes :        0,278 - 0,308  
 Aromatiques :     0,298 - 0,362

Cet indice a été corrélé par Riazi et Al Sahhaf (1995) en fonction de la masse moléculaire des  $n$ -paraffines,  $n$ -alkylcyclopentanes,  $n$ -alkylhexanes et  $n$ -alkylbenzènes.

Skander et Chitour (1997) ont quant à eux proposé une équation pour estimer cette propriété en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  pour les  $n$ -alcanes, les  $n$ -alkylcyclohexanes et les  $n$ -alkylbenzènes.

Skander et Chitour (2004) ont établi une corrélation de contribution de groupes sous la forme :

$$(1/I)^p = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta I_i + c (\sum n_i \cdot \Delta I_i)^m + d (\sum n_i \cdot \Delta I_i)^n \quad (\text{III.72})$$

$\Delta I_i$  : la valeur de la contribution du groupe  $i$  ;

$n_i$  : représentent le nombre groupement  $i$  ;

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$  et  $n$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

L'indice de corrélation des mélanges simples peut être déduit, en première approximation, en admettant l'additivité en moles ou encore à partir de l'indice de réfraction moyen du mélange.

Pour les fractions pétrolières, il est possible de l'estimer à partir de la corrélation de Riazi et Daubert (1980) qui est fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity :

$$I = 0,3824 T_{mav}^{-0,02269} SpGr^{0,9182} \quad (\text{III.73})$$

## III.1.5 Les propriétés thermodynamiques

### III.1.5.1 Capacité calorifique

La capacité calorifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de cette substance pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime en  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  dans le système S.I. Elle est définie soit à pression constante  $C_p$ , soit à volume constant  $C_v$  :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.74})$$

$$\text{et } C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{III.75})$$

La capacité calorifique à pression constante  $C_p$  est la plus fréquemment utilisée, notamment à la température standard de 298 K. Les valeurs de cette dernière ont été tabulées pour un grand nombre de composés pris à l'état de gaz parfaits. Elles croissent avec le nombre d'atomes de carbone et augmentent des aromatiques aux paraffines.

Les variations de cette propriété avec la température ont été souvent exprimées sous la forme d'un polynôme de type :

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (\text{III.76})$$

A, B, C et D sont des constantes propres à chaque substance dont les valeurs sont données dans les tables.

L'effet de la pression sur la capacité calorifique des gaz est négligeable au dessous de 1 atm. A des pressions plus élevées, la chaleur spécifique  $C_p$  augmente avec la pression et atteint une valeur infinie au point critique. Au delà de la pression critique, l'effet de la pression est réduit avec l'augmentation de la température.

Les capacités calorifiques des liquides sont souvent supérieures à celles des solides et vapeurs correspondants. Elles augmentent avec la température et l'effet de la pression est assez modéré.

La méthode de Hadden (1964) est recommandée pour la prédiction de la capacité calorifique des hydrocarbures liquides à une température inférieure à leur point d'ébullition. Au delà de cette température, les méthodes des états correspondants sont recommandées telles que la méthode de Lee et Kesler (1975).

La capacité calorifique des liquides peut également être estimée à partir des méthodes de contribution de groupes de Johnson et Huang (1955), Shaw (1969), Chueh et Swanson (1973) ou encore de Missenard (1965).

Gilyazetdinov (1995) a établi une méthode de contribution de groupes pour l'estimation des capacités calorifiques des hydrocarbures liquides en fonction de la température. Il préconise d'utiliser sa méthode pour le calcul des capacités calorifiques des fractions pétrolières connaissant leur composition par familles chimiques.

La capacité calorifique des corps purs pris à l'état de gaz parfaits peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) qui exprime cette propriété sous la forme d'une fonction polynomiale de la température et dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en terme de contribution de groupes.

D'autres auteurs ont établi d'autres formes d'équations, de type exponentiel telle que celle de Yuan et Mok et citée par Duran (1976) ou encore de type hyperbolique telle que celle établie par Aly et Lee (1981). Quoique ces équations se sont avérées plus précises, elles restent néanmoins peu utilisées du fait de la complexité de l'intégration de ce type d'équations pour déduire les enthalpies et les entropies du gaz parfait.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) ont comparé quatre méthodes de contribution de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique du gaz idéal. Il s'agit des méthodes de Benson (1969), Yoneda (1979), Thinh et Trong (1976) et Joback (1984). Ils affirment que, pratiquement, les quatre méthodes permettent d'estimer ce paramètre avec la même précision. La méthode de Joback présente cependant l'avantage d'être simple et donc facile à utiliser. Son équation est de la forme :

$$C_p^\circ = \sum \Delta C_{pi}^\circ \quad (\text{III.77})$$

A l'exception de la méthode de Thinh et Trong (1976), les autres corrélations ne peuvent être appliquées en dehors de l'intervalle de température compris entre 280K et 1100K. Celle de Thinh et al. peut être utilisée dans un intervalle plus large compris entre 200K et 1500K.

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour estimer cette propriété à l'état standard en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  dans le cas des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Ces équations ont pour expression :

$$C_p^\circ = a + b.N_c + c.N_c^2 + d.N_c^3 \quad (\text{III.78})$$

Les constantes a, b, c et d dépendent de la famille d'hydrocarbures.

Coniglio et Daridon (1997) ont élaboré une méthode basée sur les contributions de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique à l'état de gaz idéal dans un large intervalle de températures (entre 150K et 3000K). Ces auteurs ont développé leur modèle sur la base de la mécanique statistique et les groupes qu'ils ont utilisés sont ceux générés par Constantinou et Gani (1994). Ils ont cependant rajouté trois autres groupements du second ordre pour différencier entre les isomères des molécules polyaromatiques. Leur méthode a enregistré des erreurs moyennes par rapport aux données de la banque TRC ne dépassant pas les 0.7% et ce, pour un grand nombre d'hydrocarbures.

Une corrélation établie par Skander et Chitour (2004) en fonction des contributions de groupes est la suivante :

$$C_p = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta C_{pi} \quad (\text{III.79})$$

$\Delta C_{pi}$ : la valeur de la contribution du groupe i ;

$n_i$  : représentent le nombre groupement i ;

a et b sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

La capacité calorifique à pression constante des mélanges suit une loi de pondération en masse.



La capacité calorifique des fractions pétrolières, généralement comprise entre 0.4 et 0.6 cal/g.K, peut être estimée par la corrélation de Watson et Nelson (1933), reprise par Johnson et Grayson (1961) et par la suite par Lee et Kesler (1975). Cette dernière présente une précision moyenne de l'ordre de 5%.

Une autre méthode consiste à utiliser la méthode des états correspondants établie par Lee et Kesler (1976) qui permet d'exprimer la capacité calorifique d'un mélange liquide à partir du mélange à l'état de gaz parfait et d'une correction réduite de la capacité calorifique.

Lee et Kesler (1976) et l'API (1983) proposent également des méthodes de calcul de la capacité calorifique isobare des fractions pétrolières pris à l'état de gaz parfaits à différentes températures.

### III.1.5.2 Enthalpie de formation

L'enthalpie d'une substance est définie comme étant la quantité de chaleur contenue dans ce système dont l'état thermodynamique est défini par une pression P et une température T données.

Les variations d'enthalpies entre deux états fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer pour passer de l'un à l'autre. L'enthalpie s'exprime en fonction de la capacité calorifique par la relation :

$$H = \int C_p . dT + \lambda \quad \text{(III.80)}$$

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

Le calcul de l'enthalpie d'une substance nécessite le choix d'un état de référence. Le plus utilisé est celui du zéro absolu et pour lequel l'enthalpie est nulle.

L'enthalpie du gaz parfait peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en termes de contribution de groupes.

Skander et Chitour (1997) ont établi des équations en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- pour les n-alcanes, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes. Dans ces équations, il n'est pas tenu compte des effets de proximité.

L'enthalpie des fractions pétrolières peut être déterminée par la méthode des états correspondants de Lee et Kesler (1975).

L'enthalpie de formation d'un corps pur est, quant à elle, définie par la quantité de chaleur nécessaire pour former ce corps à partir de ces éléments dans des conditions standards, définies normalement à 1 atmosphère et 298K. Par définition, l'enthalpie de formation des éléments est nulle.

La connaissance de ce paramètre est essentiel lors de la détermination de la variation d'enthalpie d'un système accompagnant une réaction chimique.

Les valeurs des enthalpies de formation des corps purs sont généralement déterminées à partir des valeurs expérimentales des chaleurs de combustion. Celles des hydrocarbures purs diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente et, croissent des paraffines aux aromatiques.

Des corrélations de contribution de groupes sont proposées dans la littérature pour estimer l'enthalpie de formation standard des corps purs. Nous citons les méthodes de Benson (1969), Thinh et Trong (1976), Yoneda (1979), Joback (1984), Constantinou et Gani (1994) et Marrero et Gani (2001). Ces différentes équations ont pour expression générale :

$$\Delta H_f^0 = a + \sum \Delta H_{fi}^0 \quad (\text{III.81})$$

a étant une constante définie par chacun des différents auteurs.

Reid et al. (1987) recommandent d'utiliser les méthodes de Benson (1969) ou de Yoneda (1979).

Pardillo- Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) ont proposé une corrélation faisant intervenir les contributions des interactions entre groupements chimiques pour la prédiction de l'enthalpie de formation des corps purs. Ces auteurs ont utilisé le modèle de l'équation de Joback (1984) dans le développement de leur corrélation.

Skander et Chitour (2004) ont élaboré une méthode basée sur les contributions de groupes pour l'estimation de l'enthalpie de formation des hydrocarbures purs sous la forme :

$$\Delta H_f^0 = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta (\Delta H_{fi}^0) \quad (\text{III.82})$$

$\Delta H_{fi}^0$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe i et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Les paramètres a et b sont des constantes.

### III.1.5.3 Entropie

L'entropie d'un système définie comme une mesure du désordre, est une caractéristique particulièrement importante

Par définition, l'entropie de tout corps pur, solide, cristallisé est nulle à la température zéro absolu.

Dans le cas particulier des corps pris dans leur état idéal de gaz parfaits, des entropies standards à 298K sont définies et leurs valeurs tabulées pour un grand nombre de composés chimiques. Les entropies des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone des aromatiques aux paraffines.

L'entropie du gaz parfait peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en termes de contribution de groupes.

Benson (1969), Yoneda (1979) et Thinh et al. (1976) ont proposé eux aussi des corrélations basées sur le même principe pour la prédiction de l'entropie du gaz parfait à 298K. D'après Reid et al. (1987), ces trois dernières méthodes ont des précisions presque similaires.

Différentes techniques ont été développées pour l'estimation de l'entropie de vaporisation des composés organiques à leur point d'ébullition. La première et la plus connue est la relation de Trouton (1884). Ce dernier a observé que le rapport entre l'entropie de vaporisation au point d'ébullition et la température d'ébullition est pratiquement constant et égal à 88 j/K.mol.

D'autres corrélations ont été proposées et font intervenir les propriétés critiques et la température d'ébullition normale, c'est le cas des équations de Chen (1965) et de Riedel (1954).

Hoshino et al. (1983) ont, quant à eux, établi une corrélation de contribution de groupes, et, plus récemment, Ma et Zhao (1993), ont développé le même type de corrélation à partir d'une description des groupements fonctionnels plus élaborée.

Myrdal et al. (1996) ont proposé une équation donnant l'entropie de vaporisation en fonction du nombre de liaisons hydrogène et de la flexibilité de la molécule. Cette dernière exprime l'aptitude des atomes d'une molécule à effectuer des rotations autour des liaisons simples. Elle s'exprime en fonction du nombre de liaisons de type sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> et du nombre de cycles dans la molécule.

Skander et Chitour (2004) ont établi une corrélation en fonction des contributions de groupes est la suivante :

$$\Delta S^\circ = b \cdot \sum n_i \cdot \Delta(\Delta S_i^\circ) \quad (\text{III.83})$$

$\Delta S_i^\circ$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Le paramètre  $b$  est une constante.

### III.1.5.4 Chaleur de combustion

La chaleur libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète d'un kilogramme de produit est appelée chaleur de combustion. Cette dernière conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Dans le domaine pétrolier, le terme de pouvoir calorifique est souvent utilisé pour désigner l'opposé de la chaleur de combustion. Il s'exprime en Btu/lb ou en Mega. joule/kg. On distingue entre pouvoir calorifique supérieur et pouvoir calorifique inférieur selon que l'eau formée se trouve à l'état liquide ou à l'état vapeur.

Une méthode calorimétrique décrit la mesure expérimentale du pouvoir calorifique des produits pétroliers. Elle est régie par les normes ASTM D 240-64 et NF M07-030.

Les chaleurs de combustion des corps purs peuvent être déduites directement à partir de leurs chaleurs de formation en utilisant la relation :

$$H_{\text{comb}} = H_f(\text{produits}) - H_f(\text{réactifs}) \quad (\text{III.84})$$

Cardozo (1986) a utilisé la correspondance entre la chaleur de combustion et le nombre total d'atomes de carbone dans les séries homologues, pour établir une corrélation très simple permettant de prédire cette propriété à l'état standard de 298K dans le cas des gaz, les liquides et des solides comme suit :

$$H_{\text{comb}(G)} = -198,42 - 615 \cdot N_c \quad (\text{III.85})$$

$$H_{\text{comb}(L)} = -196,98 - 610,13 N_c \quad (\text{III.86})$$

$$H_{\text{comb}(S)} = -206,21 - 606,56 N_c \quad (\text{III.87})$$

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations donnant le pouvoir calorifique supérieur des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- .

Deux corrélations établies par Skander et Chitour (2006) en fonction des contributions de groupes pour la prédiction des pouvoirs calorifiques supérieurs inférieurs sont les suivantes :

$$P_{cs} = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta P_{cs_i} + c (\sum n_i \cdot \Delta P_{cs_i})^m; \quad (\text{III.88})$$

$$P_{ci} = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta P_{ci}. \quad (\text{III.89})$$

$\Delta P_{cs_i}$  et  $\Delta P_{ci}$  : les valeurs de contribution du groupe  $i$  ;

$n_i$  : représentent le nombre groupement  $i$  ;

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire pour chaque propriété.

La chaleur de combustion des mélanges de composition finie peut être calculée en pondérant les chaleurs de combustion des constituants en pourcentages molaires.

Dans le cas des fractions pétrolières, une valeur estimée de cette propriété peut être obtenue par la méthode d'additivité des chaleurs de combustion des pseudocomposants, ou en utilisant les corrélations établies par Merghache et Chitour (1995).

Armstrong, Fano, Jessup, Marantz, Mears et Walker (1962) ont corrélé la chaleur de combustion des coupes pétrolières de type kerosène avec le point d'aniline et la densité API.

Enfin, Maxwell (1961) et Wuithier (1972) proposent dans leurs ouvrages respectifs des abaques qui permettent d'estimer cette propriété.

## III.1.6 Les propriétés spécifiques au pétrole brut

### III.1.6.1 Facteur de caractérisation de Watson

Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P (Universal Oil Products) ont introduit la notion de facteur de caractérisation Kuop pour discriminer entre les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Ce facteur est donné par la relation suivante :

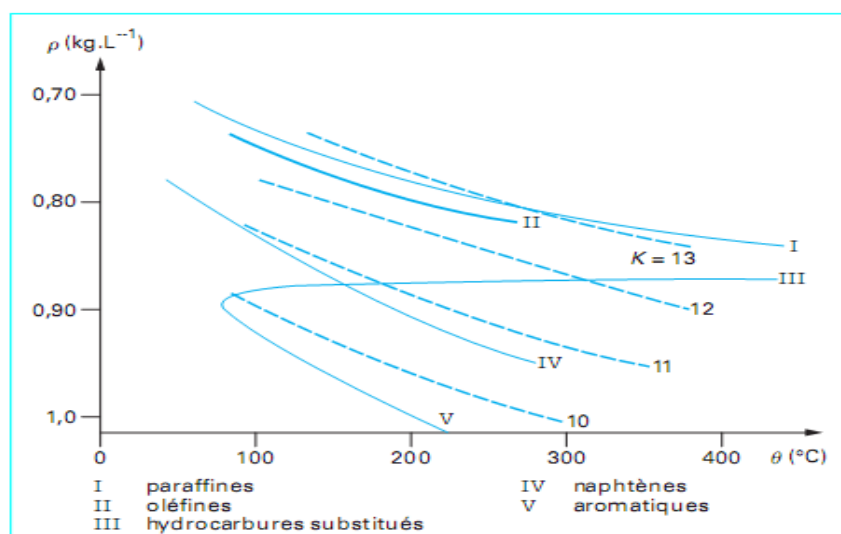
$$Kuop = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr} \quad (III.90)$$

Où  $T_b$  (°R) et SpGr sont respectivement la température d'ébullition et la specific gravity à 60°F. Ce paramètre intervient comme paramètre intermédiaire dans de nombreuses méthodes de calcul d'autres propriétés.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

- Paraffines : 13,1- 13,5
- Naphtènes : 10,5- 13,2
- Aromatiques : 9,5- 12,5

La Figure III.1 montre un mode de représentation des différentes familles classiques d'hydrocarbures en portant en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée – du haut vers le bas – la masse volumique à 15 °C. Dans un tel système d'axes, les membres d'une même famille chimique se distribuent régulièrement le long de courbes caractéristiques. Les produits mixtes comportant, par exemple, un cycle saturé ou aromatique substitué par une chaîne paraffinique se rangent sur des lignes intermédiaires. Pour les hydrocarbures à longue chaîne, la masse volumique tend vers une valeur asymptotique  $r = 0,856 \text{ kg.L}^{-1}$  qui est celle du maillon -  $\text{CH}_2$ - reproduit un très grand nombre de fois. Les informations apportées par la Figure III.1 sont logiques dans la mesure où les variations choisies reflètent deux propriétés structurales essentielles : la masse volumique est liée au rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre d'atomes de carbone  $N_H/N_C$  et la température d'ébullition dépend principalement du nombre d'atomes de carbone de la molécule.



**Figure III.1** Relations entre la masse volumique  $\rho$  à 15 °C et la température d'ébullition  $\theta$  : définition du facteur de caractérisation K ou Kuop

La Figure III.1 montre que  $K$  est proche de 13 pour les paraffines, de 12 pour les hydrocarbures substitués (chaînes greffées sur un noyau saturé ou aromatique), de 11 et 10 respectivement pour les naphthènes et les aromatiques.

Kitous et Chitour (1990) d'une part et, Bouamra et Chitour (1991) d'autre part, ont établi des corrélations permettant de prédire ce facteur connaissant la température d'ébullition et la densité à 20°C des paraffines, naphthènes et aromatiques.

Skander et Chitour (1997) ont corrélé ce paramètre en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$ .

Skander et Chitour (2004) ont établi une nouvelle méthode de contribution de groupes pour l'estimation du facteur  $Kuop$  des hydrocarbures purs :

$$Kuop = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta Kuop_i + c (\sum n_i \cdot \Delta Kuop_i)^m \quad (III.91)$$

$\Delta Kuop_i$  et  $n_i$  représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe  $i$  et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée. Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes.

Le  $Kuop$  n'étant pas une propriété additive, il est possible d'estimer cette propriété dans le cas des mélanges simples et des fractions pétrolières à partir de la température d'ébullition et de la densité moyennes du mélange.

Whitson (1983) a proposé une corrélation qui relie le facteur  $Kuop$  à la masse molaire et à la specific-gravity.

$$Kuop = 4,5579 \cdot M^{0.15178} \cdot SpGr^{0.84573} \quad (III.92)$$

### III.1.6.2 Point d'aniline

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net. Ce point qui est en relation avec l'aromaticité du produit, entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés.

La mesure du point d'aniline peut se faire au laboratoire en utilisant les normes ASTM D611-64 ou AFNOR NF M 07-021.

Les valeurs des points d'aniline sont élevées autour de 70-80°C pour les hydrocarbures paraffiniques, elles sont très basses pour les hydrocarbures aromatiques.

Leurs valeurs obtenues avant et après l'élimination des aromatiques peuvent servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière.

Pour estimer ce paramètre, nous pouvons utiliser les corrélations établies par Kitous et Chitour (1990) en fonction de la température d'ébullition, ou celles de Bouamra et Chitour (1991) en fonction de la densité et de la température d'ébullition.

Skander et Chitour (1997) ont corrélié le point d'aniline des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- comme ceci :

$$PA = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (III.93)$$

Dans cette équation, les constantes a, b, c et d dépendent de la famille d'hydrocarbures.

Le point d'aniline est une propriété non additive. On peut cependant l'estimer dans le cas des mélanges en appliquant en première approximation la règle de Kay (1936) en pourcentages molaires.

S'agissant des fractions pétrolières, nous pouvons utiliser la corrélation de Robert (citée par Chitour, 1983) ou encore celle établie par Walsh et Mortimer (1971). Cette dernière est fonction de la densité à 20°C et du nombre d'atomes de carbone de la paraffine à 50% de distillation, comme ceci :

$$PA = 68,25 - 1,498.N_{c50\%} + \frac{100,5.N_{c50\%}^{1/3}}{d_{20}} \quad (III.94)$$

### III.1.6.3 Paramètre I/d

Ce nouveau facteur a été défini par Vakili-Nezhaad et Madarress (2002) pour caractériser les fractions d'hydrocarbures et les pétroles bruts, au même titre que le facteur de caractérisation de Watson ou le facteur de Huang. Sur la base de la relation de Lorentz-Lorenz et de la nature additive de la réfraction molaire, ces auteurs ont proposé ce nouveau facteur comme suit :

$$R_f / M = I / d \quad (III.95)$$

Où R<sub>f</sub> est la réfraction molaire, M la masse moléculaire, I l'indice de corrélation de Huang et d la densité du produit mesurée à la même température que l'indice de réfraction.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines : 0,333-0,410  
Naphènes : 0,329- 0,331  
Aromatiques : 0,278- 0,324

Contrairement aux autres facteurs de caractérisation, le nouveau paramètre I/d permet de délimiter avec précision les plages de valeurs correspondant aux différentes séries homologues d'hydrocarbures telles que les paraffines, les naphènes et les aromatiques et ce, sans chevauchement entre les domaines des trois familles.

Skander et Chitour (2004) ont proposé une corrélation en fonction des contributions de groupes et la masse molaire pour la prédiction du paramètre I/d des hydrocarbures purs sous la forme:

$$(M/(I/d)) = a + b \cdot \sum n_i \cdot \Delta(I/d)_i + c (\sum n_i \cdot \Delta(I/d)_i)^m + d (\sum n_i \cdot \Delta(I/d)_i)^n \quad (\text{III.96})$$

$\Delta(I/d)_i$  : la valeur de contribution du groupe  $i$  ;

$n_i$  : représentent le nombre groupement  $i$  ;

$a, b, c, m, d$  et  $n$  sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

Les auteurs de ce facteur ont proposé une règle de mélange pour ce paramètre à partir d'une base théorique, ce qui n'est pas le cas des autres facteurs pour lesquels on applique souvent la règle de Kay en première approximation. Cette dernière ne possédant pas de fondement théorique.

La règle de mélange qu'ils proposent est la suivante :

$$\left(\frac{I}{d}\right)_{\text{mél}} = \frac{1}{M_{\text{mél}}} \sum_I \left(\frac{I}{d}\right)_I M_I v_I \quad (\text{III.97})$$

où  $v_I$  est la fraction volumique du constituant  $I$  dans le mélange;

Pour les fractions pétrolières, il suffit d'utiliser la relation donnant ce facteur avec les valeurs de la densité et de l'indice de corrélation moyens de la fraction.



## *CHAPITRE IV*

---

---

*NOUVELLES CORRÉLATIONS DE  
CONTRIBUTION DE GROUPES AVEC  
INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES  
POUR L'ÉSTIMATION  
DES PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES  
PURS*

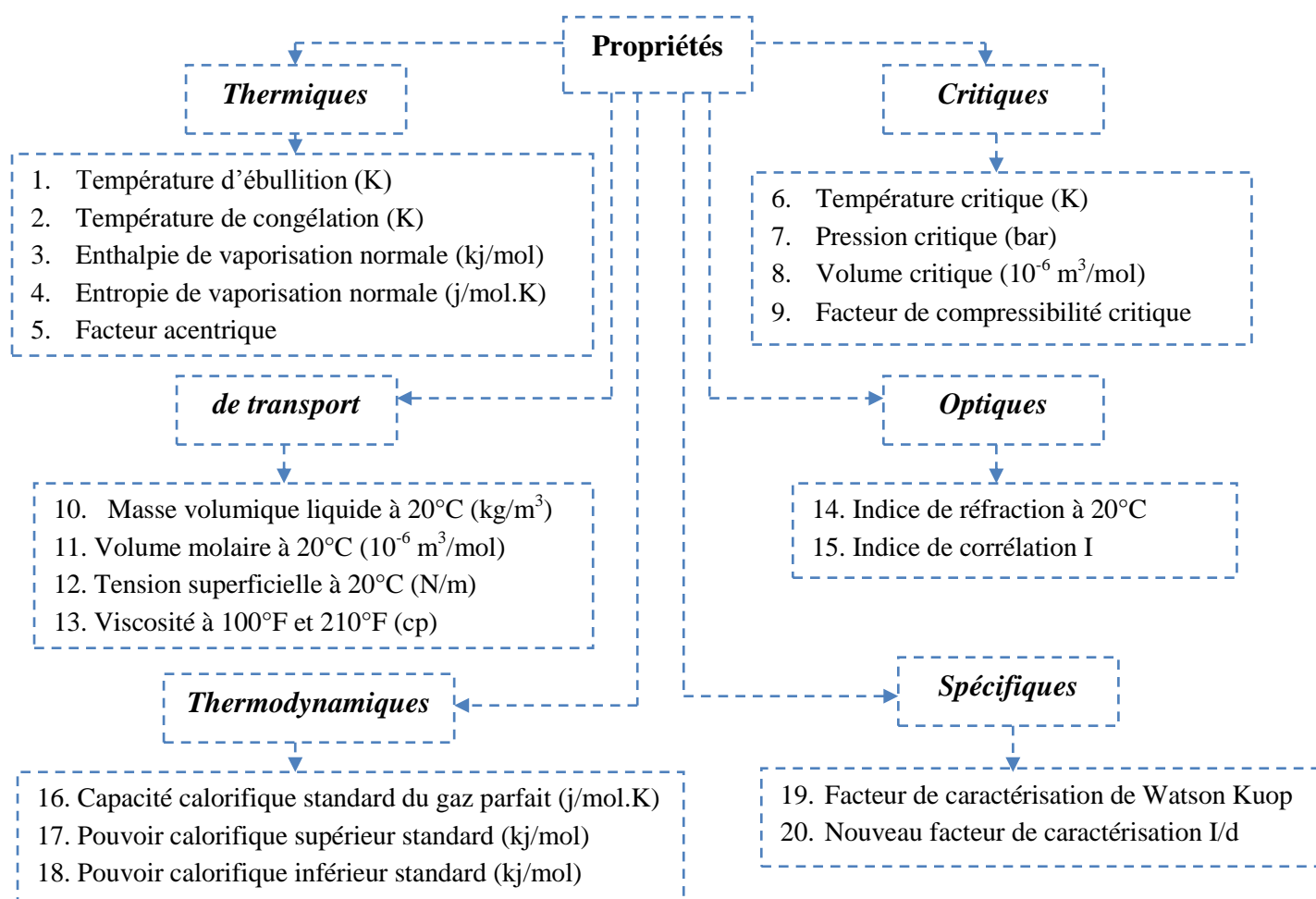
## *NOUVELLES CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES AVEC INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES POUR L'ÉSTIMATION DES PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES PURS*

*Dans ce chapitre IV, On décrit la méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction d'une vingtaine de propriétés (thermiques, critiques, optiques, de transport, thermodynamiques et spécifiques) des hydrocarbures purs et tous les résultats trouvés sont présentés ainsi que des discussions. Une comparaison des performances du modèle appliqué dans ce travail, aux autres modèles thermodynamiques existants dans la littérature est rapportée*

### IV.1 INTRODUCTION

Les méthodes de contribution de groupes ont largement été utilisées pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs depuis plus d'un demi-siècle.

Cependant, la plupart des corrélations existantes ont des difficultés à distinguer entre les différents isomères d'une part et, d'autre part à prédire correctement les propriétés des composés lourds à nombres d'atomes de carbone élevés. Les propriétés étudiées sont regroupées dans le diagramme suivant :



L'objectif principal de notre étude est de comparer la nouvelle méthode de contribution de groupes par rapport à la méthode de contribution de groupe proposés par Skander et Chitour (2004), en prenant en considération les différentes remarques qui ont amenés à des écarts élevés obtenus dans le cas de certains hydrocarbures sont les suivantes:

- Dans l'évaluation des contributions des différents groupements tels que les groupements  $-CH_3$ ,  $-CH_2-$ ,  $>CH-$  et  $>C<$ , ils ont attribué à chacun d'eux la même contribution indépendamment de la nature chimique de la molécule dans laquelle il se trouve. Ainsi, la même contribution est assignée au groupement  $-CH_2-$  qu'il soit présent dans une paraffine, une oléfine, un alcyne, un naphène ou un aromatique.
- Les contributions établies sont indépendantes de l'état physique de la molécule. En effet, la même contribution est attribuée à un groupement lorsqu'il est présent dans une molécule se trouvant à l'état gazeux, liquide ou solide à la température considérée pour étudier la propriété;
- Les interactions moléculaires sont négligeables.

Dans un tel contexte, pour remédier à ces insuffisances nous avons établi une nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions moléculaires. La méthodologie est la suivante :

### IV.2 Méthodologie

#### *Démarche Suivie*

La démarche suivie pour l'élaboration des nouvelles corrélations a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs des propriétés des hydrocarbures purs puis, en l'identification des groupements structuraux présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après :

#### **1<sup>ère</sup> 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 des différentes propriétés pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques: n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

## 2<sup>ème</sup> 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 (voir Tableau IV.1.a).

**Tableau IV.1.a** Différents groupements structuraux

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

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 naphthènes.

## 3<sup>ème</sup> Etape : Définition des groupements principaux d'interactions

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 (à titre d'exemple, normale paraffine C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) et leurs groupements.
  - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH<sub>3</sub>- et -CH<sub>2</sub>-, dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]
  - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B- et -B-B-B- 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.

Nous avons sélectionné dans les Tableaux IV.1.b et IV.1.c, Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques

**Tableau IV.1.b** Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines et alcynes

| <b>Groupements principaux d'interactions</b>  |  |   |  |
|---|--|---|--|
| <b>n-paraffines</b>   | <b>Isoparaffines</b>   | <b>Oléfines</b>   | <b>Alcynes</b>   |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>3</sub> ...-CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub><br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-<br>CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-<br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C-<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-<br>CH <sub>3</sub> -CH-CH-<br>CH <sub>3</sub> -C-CH-<br>-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH-C-<br>-CH-CH <sub>2</sub> -C-<br>-CH-CH-C- | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=<br>-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub><br>CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=<br>-CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub><br>-CH <sub>2</sub> -CH=CH-<br>CH <sub>3</sub> -CH=CH-<br>CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> -C=CH- | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡<br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>CH≡C-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-C≡C-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡<br>-C≡C-CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -<br>CH <sub>3</sub> -CH-C≡<br>-C≡C-CH-<br>CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub><br>-CH-CH <sub>2</sub> -C≡<br>CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- |

**Tableau IV.1.c** Les différents groupements principaux d'interactions des naphténes et des aromatiques

|  |                    | <b>Cycles</b>  | <b>Ramifications</b>  | <b>Cycles-Ramifications</b>   |
|--|--------------------|--|---|---|
|  |                    | <b>Groupements principaux d'interactions</b>   | <b>Naphténes</b>  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-<br>-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH-CH-<br>-CH-CH-CH-<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-<br>-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -C-CH-<br>-CH <sub>2</sub> -CH-C-<br>-CH-CH <sub>2</sub> -CH-<br>-C-CH <sub>2</sub> -CH-<br>-C-CH <sub>2</sub> -C- |
|  | <b>Aromatiques</b> | =CH-CH=CH-<br>=CH-CH=C-<br>-CH=CH-C=<br>-CH=C-CH=<br>-C=CH-C=<br>-C=C-CH=<br>=C-C=CH-<br>-C-C=C- | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -CH <sub>2R</sub> -C-CH=<br>-CH <sub>2R</sub> -C=CH-<br>-CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=<br>CH <sub>3R</sub> -C=CH-<br>CH <sub>3R</sub> -C-CH=<br>CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C=<br>CH <sub>3R</sub> -C=C=<br>-CH <sub>R</sub> -C-C=  |

**R** : ramification;

**c** : cycle.

Exemple de groupements structuraux et d'interactions de Propylcyclohexane

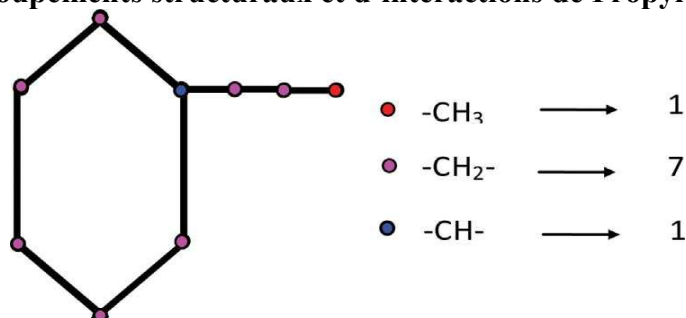
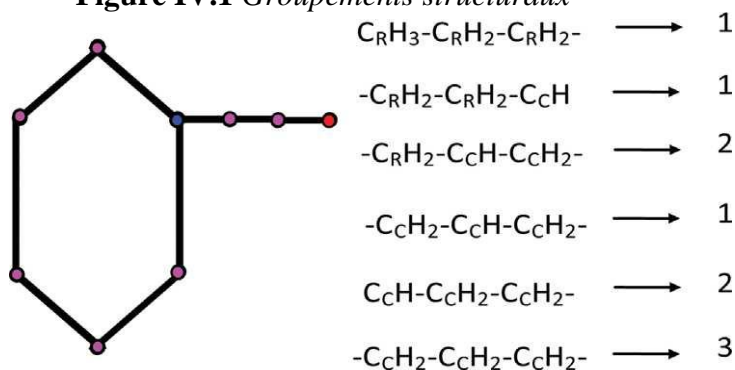


Figure IV.1 Groupements structuraux



R : Ramification ; C : Cycle.

Figure IV.2 Groupements structuraux d'interactions

4<sup>ème</sup> Etape : Etablissement de 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  $\theta$  et les contributions  $\Delta\theta_i$  et  $\Delta\theta_j$  des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type  $i$  et  $j$  respectivement, tel que le montre l'équation (IV) suivante:

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

$F$  est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le Tableau IV.2. 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.

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 déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

**Tableau IV.2** Différentes formes de l'équation F ( $\theta$ )

|  |                  |
|--|------------------|
| $\theta = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.1)  |
| $\text{Exp}(\theta/p) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.2)  |
| $(1/\theta)^p = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.3)  |
| $(M/\theta) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.4)  |
| $(T_b/\theta) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.5)  |
| $\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.6)  |
| $\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.7)  |
| $(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.8)  |
| $(M/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.9)  |
| $(T_b/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$   | Equation (IV.10) |
| $\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$   | Equation (IV.11) |
| $\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$   | Equation (IV.12) |
| $(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$   | Equation (IV.13) |
| $(M/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$   | Equation (IV.14) |
| $(T_b/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$   | Equation (IV.15) |
| $\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$               | Equation (IV.16) |
| $\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$ | Equation (IV.17) |
| $(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$         | Equation (IV.18) |
| $(M/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$           | Equation (IV.19) |
| $(T_b/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$         | Equation (IV.20) |

### 5<sup>ème</sup> 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 amenés à prendre comme références des corrélations de la littérature, celles qui permettent d'estimer correctement les propriétés des hydrocarbures lourds.

### 6<sup>ème</sup> Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes

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

## IV.3 Les propriétés thermiques

Nous avons étudiés cinq propriétés thermiques telles que les températures d'ébullition, les températures de congélation, les enthalpies de vaporisation et les entropies de vaporisation pour la prédiction des hydrocarbures purs.

La collecte de ces valeurs a été effectuée à partir des banques de données TRC et DPPR, nous avons recueilli 712 hydrocarbures pour les températures d'ébullition, 484 hydrocarbures pour les températures de congélation, 489 hydrocarbures pour les enthalpies de vaporisation, 491 hydrocarbures pour les entropies de vaporisation et 328 hydrocarbures pour les facteurs acentriques.

L'évaluation des propriétés thermiques en fonction du nombre d'atomes de carbone à partir des banques de données est la suivante :

- Les températures d'ébullitions des hydrocarbures normaux augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, ceci résulte de l'augmentation des forces intermoléculaires lorsque la longueur de la chaîne augmente, l'introduction de ramification sur le squelette de la chaîne carbonée principale réduit le point d'ébullition, car la présence de chaînes latérales éloigne les chaîne principales et diminue donc les forces d'attraction entre elles, ainsi le pentane boue à 36°C, l'iso pentane à 28°C, et le néo pentane à 9,5°C. Pour ce qui est des naphènes, les tensions du cycle engendrent un point d'ébullition supérieur à celui des paraffines pour un même nombre d'atomes de carbone. Il en est de même pour les aromatiques.  
La température d'ébullition des hydrocarbures purs augmente avec la masse molaire et, à nombre de carbone égal, elle croit des paraffines aux aromatiques.
- 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 naphènes ont, quant à eux, des températures intermédiaires.
- Les enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes augmentent des n-paraffines aux aromatiques, à nombre de carbone constant.
- Les entropies de vaporisation des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone des aromatiques aux paraffines.
- Les facteurs acentriques des séries homologues augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les aromatiques possèdent quant à eux, des facteurs intermédiaires.

L'analyse de ces données par la régression multilinéaire décrite précédemment, a permis de dresser les Tableaux IV.3, IV.6, IV.9, IV.12 et IV.15 pour les propriétés thermiques étudiées suivants lesquels nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par rapport à la référence par les différentes formes d'équations de contributions de groupes avec interactions (CGAI).

Pour étudier la fiabilité de nos corrélations, nous avons procédé à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes recommandées dans la littérature.

Les valeurs des contributions  $\Delta T_{bi}$ ,  $\Delta T_{cgi}$ ,  $\Delta H_{vi}$ ,  $\Delta S_{vi}$  et  $\Delta \omega_i$  sont données en annexe (Annexe I).



## IV.3.1 Température d'ébullition

**Tableau IV.3** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la température d'ébullition

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 72                              | 296                             | 103                             | 50                              | 120                             | 71                              | 712     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>80</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 7,3                             | 0,5                             | 4,1                             | 3,1                             | 4,9                             | 2,0                             | 2,8     |
| Eq IV.2    | 0,8                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,8                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.3    | 1,6                             | 0,5                             | 0,5                             | 0,5                             | 1,4                             | 0,3                             | 0,7     |
| Eq IV.4    | 1,2                             | 0,3                             | 1,1                             | 1,3                             | 4,1                             | 0,6                             | 1,2     |
| Eq IV.5*   | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -       |
| Eq IV.6    | 7,3                             | 0,6                             | 4,1                             | 3,1                             | 2,9                             | 2,0                             | 2,5     |
| Eq IV.7    | 0,8                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,3     |
| Eq IV.8    | 1,6                             | 0,6                             | 0,5                             | 0,5                             | 0,7                             | 0,3                             | 0,6     |
| Eq IV.9    | 1,2                             | 0,3                             | 1,1                             | 1,3                             | 0,6                             | 0,6                             | 0,7     |
| Eq IV.10*  | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -       |
| Eq IV.11   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.12   | 0,9                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.13   | 4,8                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,7     |
| Eq IV.14   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.15*  | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -       |
| Eq IV.16   | 0,1                             | 0,3                             | 0,5                             | 0,6                             | 0,6                             | 0,3                             | 0,4     |
| Eq IV.17   | 0,4                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,3     |
| Eq IV.18   | 2,4                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,5     |
| Eq IV.19   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,5                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.20*  | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -       |

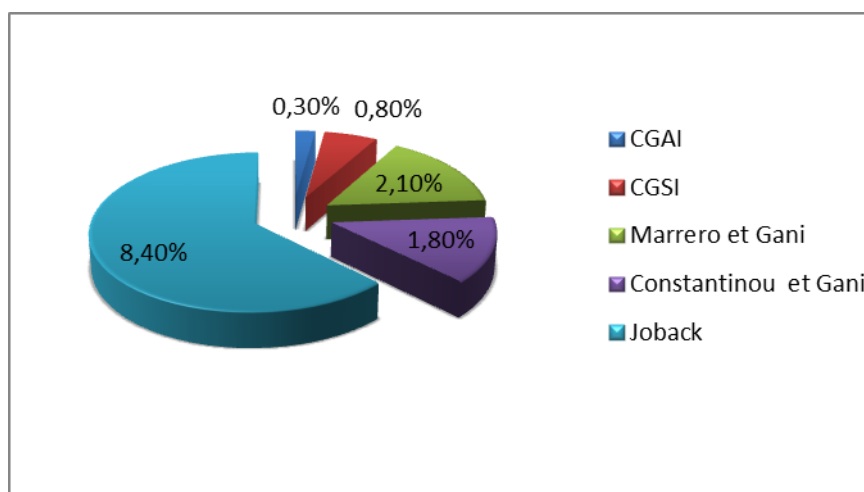
\*Il est à noter que les équations IV.5, IV.10, IV.15 et IV.20 n'ont pas été prises en considération dans le cas de cette propriété, car elle intervient comme paramètre dans ces équations

Les résultats du Tableau montrent que les équations IV.7, IV.11, IV.17 et IV.19 sont celles qui ont donné relativement les plus faibles écarts. Par la suite, nous avons comparé leur pouvoir d'extrapolation pour la prédiction de cette propriété dans le cas des hydrocarbures à nombres d'atomes de carbone élevés. En prenant comme référence la corrélation de Riazi -Al Sahhaf (1995) qui relie la température d'ébullition des hydrocarbures à leur masse moléculaire, nous avons déduit que l'équation IV.14 est celle qui satisfait au mieux les deux critères donc on la retient pour l'estimation de la température d'ébullition des hydrocarbures purs.

Dans le Tableau IV.4 nous avons comparé la corrélation de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction de la température d'ébullition établie avec d'autres corrélations de la littérature.

**Tableau IV.4** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température d'ébullition

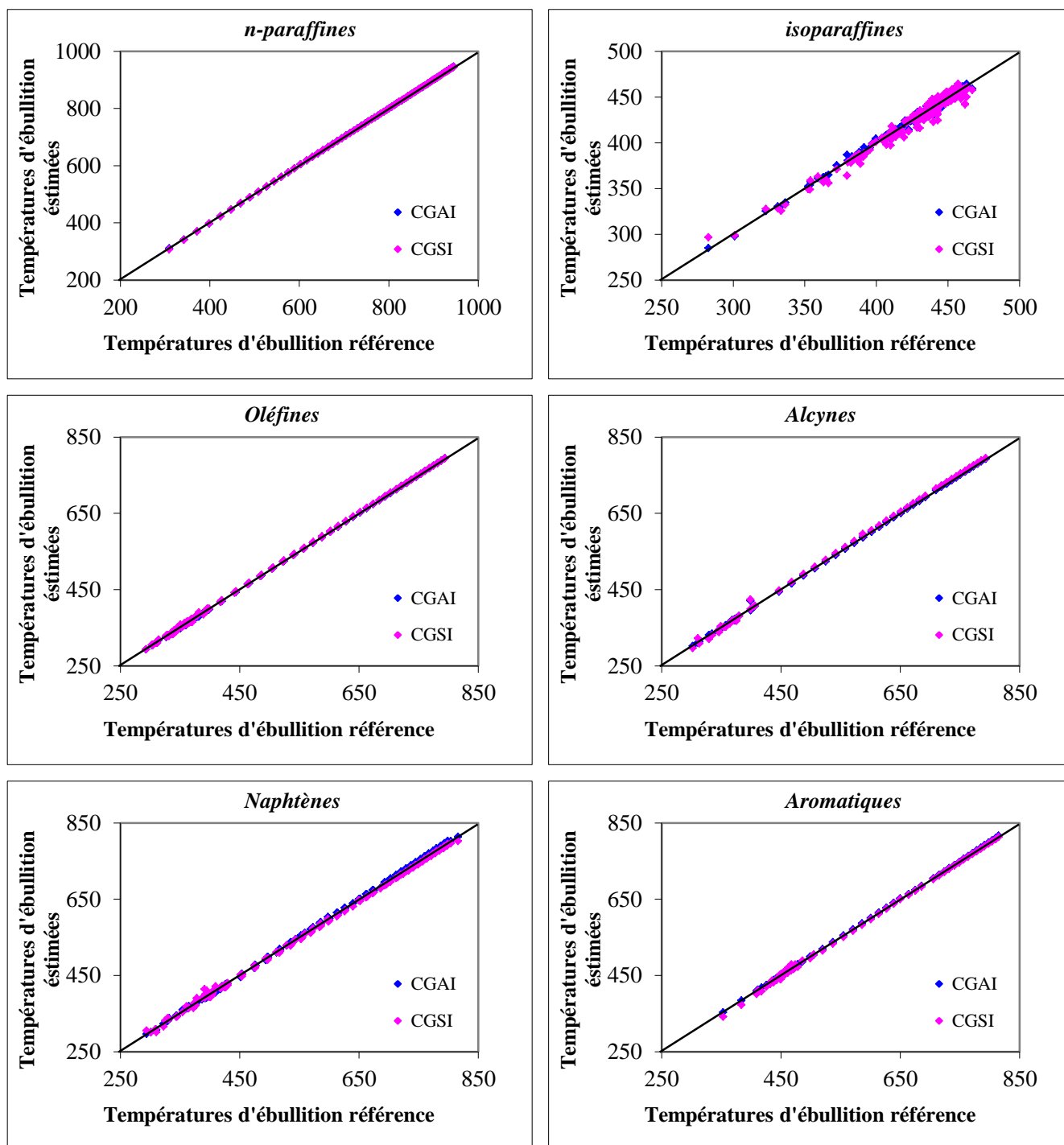
| Familles                              | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)    |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Intervalles                           | C <sub>5</sub> -C <sub>80</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -          |
| <b>Equation IV.14 (GCAI)</b>          | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,1                             | <b>0,3</b> |
| <b>Skander et al (CGSI 2004)</b>      | 0,1                             | 0,9                             | 0,5                             | 0,9                             | 1,0                             | 0,7                             | <b>0,8</b> |
| <b>Marrero et Gani (2001)</b>         | 4,7                             | 1,4                             | 1,9                             | 2,4                             | 1,9                             | 2,8                             | <b>2,1</b> |
| <b>Riazi et Al Sahhaf (1995)</b>      | 0,2                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -          |
| <b>Constantinou et Gani (1994)</b>    | 5,6                             | 1,4                             | 0,5                             | 0,9                             | 1,9                             | 1,7                             | <b>1,8</b> |
| <b>Joback (1984)</b>                  | 47,7                            | 1,5                             | 6,1                             | 11,9                            | 1,9                             | 9,4                             | <b>8,4</b> |
| <b>Kreglewski et Zwolinsky (1961)</b> | 0,2                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -          |



**Figure IV.3** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la température d'ébullition pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

D'après le Tableau IV.4 et la Figure IV.3, nous remarquons que les corrélations proposées donnent de meilleurs résultats pour les différentes familles chimiques comparativement aux corrélations de contribution de groupes de Skander et Chitour (2004), de Marrero et Gani (2001), Constantinou et Gani (1994) et Joback (1984). Les déviations enregistrées par les équations proposées sont nettement plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes. Pour la famille des n-paraffines, nous remarquons que la corrélation de contribution de groupes sans interactions (Skander et Chitour (2004)), de Riazi- Al Sahhaf (1995) et de Kreglewski et Zwolinsky (1961), ont donné des déviations similaires à celles enregistrées par notre méthode.

Une comparaison entre les températures d'ébullition expérimentales et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques est regroupée dans la Figure IV.4.



**Figure IV.4** Comparaison entre les températures d'ébullition référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions intramoléculaires des hydrocarbures purs

## ✚ Exemple d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des températures d'ébullition d'un naphène (n-heptylcyclohexane) et d'une paraffine (n-eicosane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5** Exemples d'application du calcul de la température d'ébullition

| <i>1-Les Groupements</i>   |            |              |                                       |            |              |  |
|--|------------|--------------|---------------------------------------|------------|--------------|--|
| n-heptylcyclohexane  |            |              | n-eicosane                            |            |              |  |
| Groupement   | Nombre     | Contribution | Groupement                            | Nombre     | Contribution |  |
| a  | -          | 1,2301E-01   | a                                     | -          | 2,75095E-02  |  |
| b  | -          | 8,6774E-02   | b                                     | -          | 2,00378E-02  |  |
| c  | -          | -5,0479E-02  | c                                     | -          | 1,76328E-01  |  |
| m  | -          | 1,0593E+00   | m                                     | -          | 1,27231E-01  |  |
| -CH <sub>3</sub>   | 1          | 1,9318E+00   | -CH <sub>3</sub>                      | 2          | 3,50066E-01  |  |
| -CH <sub>2</sub> -   | 11         | 5,9875E-01   | -CH<                                  | 6          | 2,72534E-01  |  |
| -CH<   | 1          | -6,5876E-01  | CH <sub>3</sub> - CH- CH <sub>3</sub> | 2          | 3,50066E-01  |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -               | 3          | -2,8312E-02  | CH <sub>3</sub> - CH- CH-             | 4          | 2,94054E-01  |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                              | 2          | 2,6391E-01   | CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>  | 1          | -1,31338E+00 |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                             | 1          | -3,4166E-01  | -                                     | -          | -            |  |
| (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -) <sub>R</sub> | 1          | 6,6806E-02   | -                                     | -          | -            |  |
| (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 4          | -6,6826E-02  | -                                     | -          | -            |  |
| -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -             | 2          | -1,9579E-02  | -                                     | -          | -            |  |
| -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -             | 1          | -2,8749E-02  | -                                     | -          | -            |  |
| <i>2-Estimation de la température d'ébullition</i>                 |            |              |                                       |            |              |  |
|  | Teb [K]    |              |                                       | Teb[K]     |              |  |
| Référence  | 518        |              |                                       | 616,9      |              |  |
| Calculé  | 517,7      |              |                                       | 617,9      |              |  |
| AAD(%)   | <b>0,1</b> |              |                                       | <b>0,2</b> |              |  |

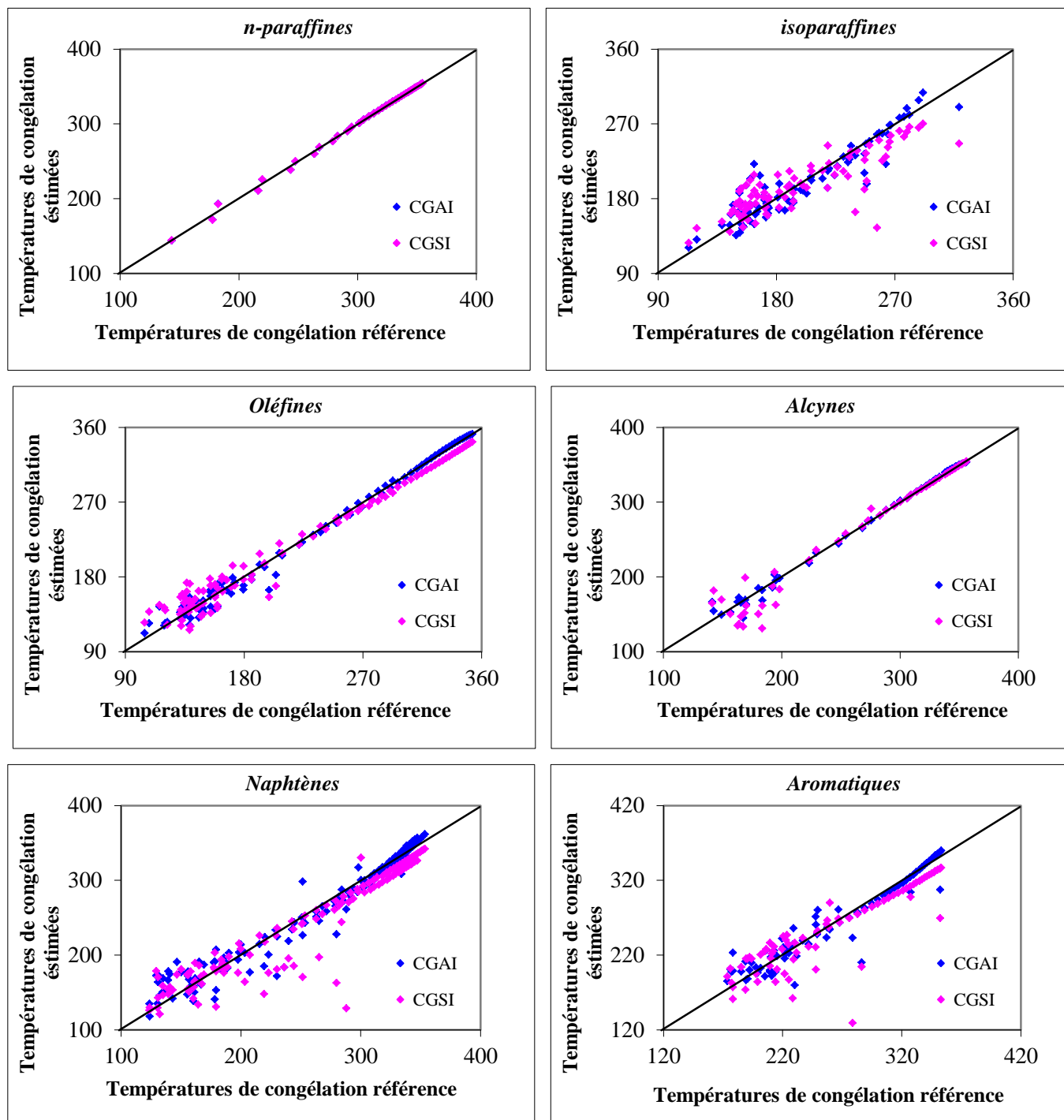
## IV.3.2 Température de congélation

**Tableau IV.6** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la température de congélation

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 36                              | 87                              | 104                             | 50                              | 129                             | 78                              | 484     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 6,3                             | 7,4                             | 8,9                             | 5,4                             | 9,2                             | 6,4                             | 7,8     |
| Eq IV.2    | 1,2                             | 7                               | 3,9                             | 2,3                             | 6,5                             | 4,4                             | 4,9     |
| Eq IV.3    | 1,7                             | 6,9                             | 4,2                             | 2,6                             | 7,4                             | 4,7                             | 5,3     |
| Eq IV.4    | 1,5                             | 6,5                             | 4,5                             | 2                               | 7,2                             | 4,5                             | 5,1     |
| Eq IV.5    | 1,6                             | 6,7                             | 5,3                             | 2,3                             | 11,3                            | 4,9                             | 6,5     |
| Eq IV.6    | 6,3                             | 7,4                             | 9,1                             | 5,4                             | 8,8                             | 6,5                             | 7,7     |
| Eq IV.7    | 1,3                             | 6,9                             | 3,9                             | 2,3                             | 6,7                             | 4,9                             | 5,0     |
| Eq IV.8    | 1,7                             | 7,3                             | 4,2                             | 2,6                             | 7,3                             | 5,1                             | 5,4     |
| Eq IV.9    | 1,5                             | 6,4                             | 4,5                             | 2                               | 5,9                             | 4,5                             | 4,7     |
| Eq IV.10   | 1,6                             | 6,7                             | 5,3                             | 2,3                             | 6,4                             | 4,9                             | 5,2     |
| Eq IV.11   | 0,6                             | 7,4                             | 9,8                             | 2                               | 5,8                             | 4,6                             | 6,0     |
| Eq IV.12   | 0,7                             | 6,5                             | 3,8                             | 1,8                             | 5,9                             | 4,6                             | 4,5     |
| Eq IV.13   | 0,7                             | 7,4                             | 4,2                             | 2                               | 5,9                             | 4,7                             | 4,8     |
| Eq IV.14   | 0,6                             | 6,8                             | 3,8                             | 1,8                             | 6                               | 4,9                             | 4,7     |
| Eq IV.15   | 0,8                             | 6,4                             | 4,5                             | 2,4                             | 7,7                             | 5,4                             | 5,3     |
| Eq IV.16   | 0,7                             | 7,5                             | 3,6                             | 2                               | 6,4                             | 5                               | 4,9     |
| Eq IV.17   | 0,7                             | 7,4                             | 3,9                             | 1,8                             | 7,8                             | 4,5                             | 5,2     |
| Eq IV.18   | 0,7                             | 7,5                             | 4,1                             | 2                               | 7,4                             | 5                               | 5,3     |
| Eq IV.19   | 0,6                             | 6,5                             | 3,8                             | 1,8                             | 7,1                             | 5                               | 4,9     |
| Eq IV.20   | 0,7                             | 6,6                             | 4,7                             | 2,4                             | 9                               | 4,1                             | 5,6     |

Le Tableau IV.6 montre que les plus faibles déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont les équations IV.9, IV.12, IV.13 et IV.14. De la même manière que précédemment, nous avons pris la corrélation de Riazi-Al Sahhaf (1995) comme référence pour tester les corrélations présélectionnées quand le nombre de carbone augmente, nous avons retenu l'équation IV.14 comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la température de congélation.

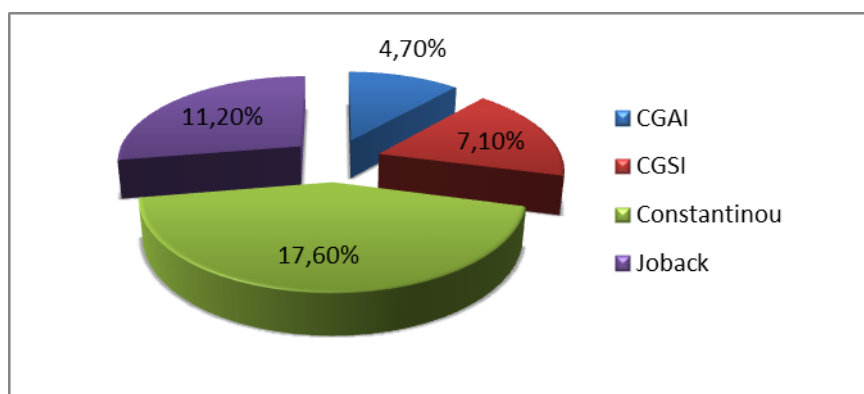
La comparaison entre les deux méthodes (CGAI et CGSI) et la référence est illustrée graphiquement sur la Figure IV.5.



**Figure IV.5** Comparaison entre les températures de congélation référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

**Tableau IV.7** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température de congélation

| Familles                  | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAAD(%)     |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Intervalles               | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -           |
| Méthode de CGAI           | 0,6                             | 6,8                             | 3,8                             | 1,8                             | 6                               | 4,9                             | <b>4,7</b>  |
| Méthode de CGSI           | 0,7                             | 9,5                             | 6,6                             | 5,4                             | 8,1                             | 7,7                             | <b>7,1</b>  |
| Joback (1984)             | 18,2                            | 10,1                            | 11,9                            | 29,1                            | 20,8                            | 20,6                            | <b>17,6</b> |
| Constantinou (1994)       | 7,4                             | 14,5                            | 6,3                             | 13,4                            | 10,7                            | 15,1                            | <b>11,2</b> |
| Riazi et Al Sahhaf (1995) | 2,3                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -           |



**Figure IV.6** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la température de congélation pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

Les écarts enregistrés par les corrélations établies (4,7%), restent les plus faibles comparativement aux autres méthodes de la littérature, qui ont fourni des déviations assez élevés. Nous remarquons également que pour les normales paraffines, l'amélioration est pratiquement insignifiante, ce qui explique que les termes d'interactions entre groupements sont faibles pour cette famille chimique.

## ✚ Exemple d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés 2,3,4 triméthylpentane et n-pentylcyclohexane dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8** Exemples d'application du calcul de la température de congélation

| <i>1-Les Groupements</i>                             |            |              |  |            |              |  |
|--|------------|--------------|--|------------|--------------|--|
| 2, 3, 4 triméthylpentane                             |            |              | n-pentylcyclohexane  |            |              |  |
| Groupement   | Nombre     | Contribution | Groupement   | Nombre     | Contribution |  |
| a  | -          | 3,9169E-02   | a  | -          | -4,3010E-01  |  |
| b  | -          | -2,0332E-01  | b  | -          | 9,7910E-02   |  |
| c  | -          | 9,3889E-01   | c  | -          | 6,2700E-01   |  |
| m  | -          | -3,7790E-03  | m  | -          | 3,3707E-02   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 6          | 1,1890E+00   | -CH <sub>3</sub>   | 1          | 3,1326E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 1          | -1,0126E-01  | -CH <sub>2</sub> -   | 14         | 1,5909E+00   |  |
| -CH<   | 0          | -2,1046E+00  | -CH<   | 1          | -1,4089E+00  |  |
| >C<  | 2          | -4,3474E+00  | >C<  | 0          | -4,3366E+00  |  |
| CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 4          | 5,0015E-01   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -               | 3          | -1,3157E+00  |  |
| CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | 6          | 5,6872E-02   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                              | 2          | -7,9242E-01  |  |
| -  | -          | -            | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                             | 1          | -1,1452E+00  |  |
| -  | -          | -            | (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub>  | 7          | -6,1721E-02  |  |
| -  | -          | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 1          | -1,2990E+00  |  |
| -  | -          | -            | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -             | 1          | -1,7268E+00  |  |
| <i>2-Estimation de la température de congélation</i> |            |              |  |            |              |  |
|  | Tcg [K]    |              |  | Tcg [K]    |              |  |
| Référence  | 206,64     |              |  | 271,424    |              |  |
| Calculé  | 202,09     |              |  | 258,60     |              |  |
| AAD(%)   | <b>2,2</b> |              |  | <b>4,7</b> |              |  |



## IV.3.3 Enthalpie de vaporisation normale

**Tableau IV.9** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale

| Famille    | n-paraffines                     | i-paraffines                     | oléfines                         | alcynes* | naphthènes                       | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 16                               | 296                              | 71                               | -        | 60                               | 48                              | 491     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> - C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | -        | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 3,6                              | 0,7                              | 1,6                              | -        | 6,2                              | 0,9                             | 1,6     |
| Eq IV.2    | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 1,1                              | 0,9                             | 0,8     |
| Eq IV.3    | 0,3                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 0,9                             | 0,8     |
| Eq IV.4    | 1,3                              | 0,8                              | 1,1                              | -        | 5,7                              | 1,2                             | 1,5     |
| Eq IV.5    | 0,8                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 12,8                             | 0,8                             | 2,2     |
| Eq IV.6    | 3,6                              | 0,8                              | 1,6                              | -        | 1,7                              | 1,0                             | 1,1     |
| Eq IV.7    | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,1                             | 0,8     |
| Eq IV.8    | 0,3                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,1                             | 0,8     |
| Eq IV.9    | 1,3                              | 0,8                              | 1,1                              | -        | 0,6                              | 1,2                             | 0,9     |
| Eq IV.10   | 0,8                              | 0,8                              | 0,9                              | -        | 0,5                              | 0,8                             | 0,7     |
| Eq IV.11   | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,0                             | 0,8     |
| Eq IV.12   | 0,1                              | 0,7                              | 0,8                              | -        | 0,7                              | 1,2                             | 0,8     |
| Eq IV.13   | 0,1                              | 0,8                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,1                             | 0,8     |
| Eq IV.14   | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,5                              | 1,0                             | 0,7     |
| Eq IV.15   | 0,2                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | 0,7                              | 0,8                             | 0,7     |
| Eq IV.16   | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,1                             | 0,8     |
| Eq IV.17   | 0,2                              | 0,7                              | 0,8                              | -        | 0,7                              | 1,2                             | 0,8     |
| Eq IV.18   | 0,1                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,8                              | 1,2                             | 0,8     |
| Eq IV.19   | 0,2                              | 0,7                              | 0,9                              | -        | 0,5                              | 1,1                             | 0,7     |
| Eq IV.20   | 0,2                              | 0,8                              | 0,7                              | -        | 0,6                              | 0,8                             | 0,7     |

\*Il est à noter que pour la famille chimique alcynes, les valeurs de références n'existent pas dans les banques de données utilisées

Le Tableau IV.9 montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont acceptables pour toutes les familles.

Nous avons sélectionné les équations qui ont fourni, relativement, les plus faibles écarts, à savoir les équations IV 10, 14, 15, 19 et 20. Nous nous sommes par la suite basés sur le pouvoir d'extrapolation (2<sup>ème</sup> critère de sélection) à des hydrocarbures de haut poids moléculaires des équations présélectionnées en prenant la corrélation de Riazi-Daubert (1987), comme référence.

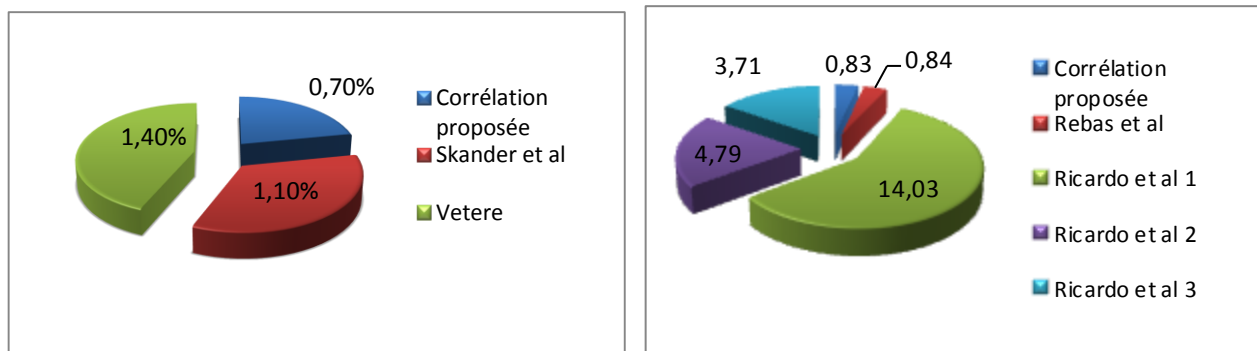
Nous avons retenu l'équation IV.15, comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation normale des hydrocarbures purs pour chaque famille d'hydrocarbures.

La comparaison entre les valeurs de références de l'enthalpie de vaporisation normale et celles obtenues par les modèles CGSI et CGAI est donnée graphiquement dans la Figure IV.8.

Pour étudier la fiabilité de la corrélation sélectionnée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation et ceux obtenus par d'autres corrélations de la littérature. Le Tableau résume les déviations absolues moyennes AAD(%) enregistrées par les différentes méthodes de calcul par rapport aux données des tables.

**Tableau IV.10** AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale

| Familles                          | n-paraffines                     | i-paraffines                     | oléfines                         | naphtènes                        | aromatiques                      | AAD (%)      |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>22</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 16                               | 138                              | 36                               | 50                               | 48                               | 288          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,2                              | 1,0                              | 0,5                              | 0,8                              | 0,8                              | <b>0,9</b>   |
| <b>Reidel (1954)</b>              | 3,7                              | 1,4                              | 2,1                              | 2,1                              | 3,1                              | <b>2,0</b>   |
| <b>Liu (1996)</b>                 | 4,0                              | 1,1                              | 1,7                              | 3,2                              | 2,7                              | <b>2,0</b>   |
| <b>Basarova et Svoboda (1996)</b> | 5,2                              | 2,2                              | 1,7                              | 3,4                              | 3,5                              | <b>2,7</b>   |
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>22</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 14                               | 296                              | 71                               | 60                               | 48                               | 489          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,2                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,8                              | <b>0,7</b>   |
| <b>Ma-Zhao(1993)</b>              | 3,7                              | 2,9                              | 2,1                              | 2,6                              | 1,9                              | <b>2,7</b>   |
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>22</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 16                               | 296                              | 71                               | 60                               | 48                               | 491          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,2                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,8                              | <b>0,7</b>   |
| <b>Skander et al (2004)</b>       | 0,3                              | 1,0                              | 1,3                              | 0,8                              | 1,9                              | <b>1,1</b>   |
| <b>Vetere (1973)</b>              | 3,0                              | 1,2                              | 1,2                              | 2,1                              | 1,9                              | <b>1,4</b>   |
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>22</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 15                               | 294                              | 71                               | 60                               | 48                               | 488          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,2                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,7                              | 0,8                              | <b>0,7</b>   |
| <b>Riazi-Daubert (1987)</b>       | 0,8                              | 1,8                              | 1,1                              | 3,3                              | 2,2                              | <b>1,9</b>   |
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>16</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>24</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 15                               | 35                               | 25                               | 18                               | 35                               | 128          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,16                             | 1,14                             | 0,50                             | 1,08                             | 0,83                             | <b>0,81</b>  |
| <b>Rebas et al (2011)</b>         | 0,69                             | 0,86                             | 0,40                             | 0,52                             | 1,28                             | <b>0,82</b>  |
| <b>Pitzer (1955)</b>              | 5,57                             | 3,04                             | 4,62                             | 5,78                             | 4,33                             | <b>4,38</b>  |
| <b>Basarova et Svoboda(1995)</b>  | 3,08                             | 1,76                             | 1,58                             | 1,42                             | 4,94                             | <b>2,70</b>  |
| <b>Vetere (1973)</b>              | 2,44                             | 1,23                             | 0,90                             | 1,72                             | 1,94                             | <b>1,57</b>  |
| <b>Intervalles</b>                | C <sub>5</sub> - C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>16</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>24</sub> | -            |
| <b>N. points</b>                  | 15                               | 27                               | 25                               | 17                               | 35                               | 119          |
| <b>Corrélation proposée</b>       | 0,69                             | 1,02                             | 0,4                              | 1,26                             | 0,83                             | <b>0,83</b>  |
| <b>Rebas et al (2011)</b>         | 0,16                             | 1,03                             | 0,50                             | 1,13                             | 0,83                             | <b>0,84</b>  |
| <b>Ricardo et al (2005):</b>      |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |              |
| <b>Z<sub>c1</sub>=0,292</b>       | 16,12                            | 11,72                            | 15,22                            | 11,73                            | 15,51                            | <b>14,03</b> |
| <b>Z<sub>c2</sub>=0,27</b>        | 6,87                             | 3,97                             | 4,32                             | 3,06                             | 5,81                             | <b>4,79</b>  |
| <b>Z<sub>c3</sub></b>             | 2,01                             | 3,68                             | 3,95                             | 4,01                             | 4,27                             | <b>3,71</b>  |



**Figure IV.7** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de l'enthalpie de vaporisation normale pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

D'après le Tableau IV.10 et la Figure IV.7, nous remarquons que la corrélation choisie a donné de faibles écarts par rapport à la référence comparativement aux autres corrélations de la littérature (Reidel (1954), Liu (1996), Basarova-Svoboda (1995), Ma-Zhao (1993), Vetere, Pitzer (1955), Riazi-Daubert (1987) et Ricardo et al (2005)) et cela pour toutes les familles d'hydrocarbures étudiées et nous remarquons que la corrélation établie et la corrélation que nous avons proposée et parue dans le *Journal of Petroleum and Gas Engineering* (Rebas et al 2011) sont de même l'ordre, cela signifie la validité de notre méthode de contribution de groupes avec interactions.

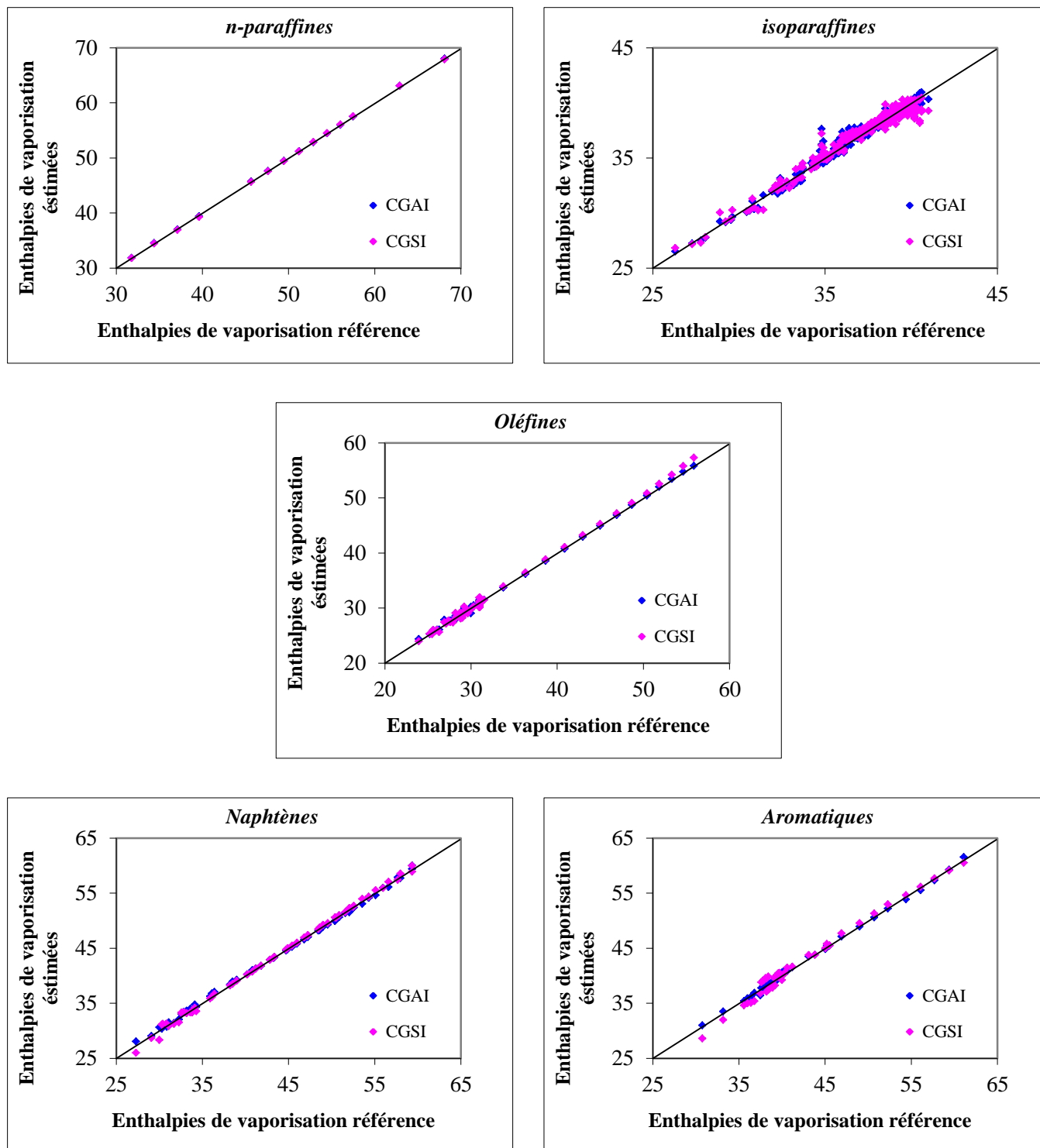
La comparaison entre la méthode de contribution de groupes avec et sans interaction, a montré que, la méthode de CGAI donne de meilleurs résultats par rapport à la méthode de CGSI, cela signifie que les groupements principaux d'interactions jouent un rôle important pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale.

### Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des enthalpies de vaporisation normales d'un naphène (n-pentylcyclohexane) et d'une isoparaffine (2,3,4 triméthylpentane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.11.

**Tableau IV.11** Exemples d'application du calcul de l'enthalpie de vaporisation

| <i>1-Les Groupements</i>   |              |              |                                       |              |               |
|--|--------------|--------------|---------------------------------------|--------------|---------------|
| n-pentylcyclohexane  |              |              | 2, 3, 4 triméthylpentane              |              |               |
| Groupement   | Nombre       | Contribution | Groupement                            | Nombre       | Contribution  |
| a  | -            | 9,7149 E+00  | a                                     | -            | -54,6937 E+00 |
| b  | -            | -0,2709 E+00 | b                                     | -            | 86,6126 E+00  |
| c  | -            | 1,6662 E+00  | c                                     | -            | -38,8244 E+00 |
| m  | -            | 0,4588 E+00  | m                                     | -            | 1,4726 E+00   |
| -CH <sub>3</sub>   | 1            | 0,5749 E+00  | -CH <sub>3</sub>                      | 5            | 1,2280 E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -   | 9            | 0,4087 E+00  | -CH<                                  | 3            | -1,3040 E+00  |
| -CH<   | 1            | 0,5483 E+00  | CH <sub>3</sub> - CH- CH <sub>3</sub> | 2            | -0,0022 E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -               | 3            | 0,0123 E+00  | CH <sub>3</sub> - CH- CH-             | 6            | 0,0007 E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                              | 2            | 0,5541 E+00  | -                                     | -            | -             |
| -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                             | 1            | -1,1583 E+00 | -                                     | -            | -             |
| (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -) <sub>R</sub> | 1            | -0,6411 E+00 | -                                     | -            | -             |
| (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 2            | -0,5961 E+00 | -                                     | -            | -             |
| -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -             | 2            | 0,2564 E+00  | -                                     | -            | -             |
| -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -             | 1            | -0,6411 E+00 | -                                     | -            | -             |
| <i>2-Estimation de l'enthalpie de vaporisation</i>                 |              |              |                                       |              |               |
|  | Hv [kJ/mole] |              |                                       | Hv [kJ/mole] |               |
| Référence  | 40,8         |              |                                       | 32,4         |               |
| Calculé  | 41,8         |              |                                       | 32,3         |               |
| AAD(%)   | <b>0,5</b>   |              |                                       | <b>0,3</b>   |               |



**Figure IV.8** Comparaison entre les enthalpies de vaporisation référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.3.4 Entropie de vaporisation normale

**Tableau IV.12** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de l'entropie de vaporisation normale

| Famille    | n-paraffines                     | i-paraffines                     | oléfines                         | alcynes* | naphthènes                       | aromatiques                      | AAD (%) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| Nb. Points | 14                               | 296                              | 71                               | -        | 60                               | 48                               | 489     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | -        | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>22</sub> | -       |
| Eq IV.1*   | 0,5                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | -                                | 0,9                              | -       |
| Eq IV.2*   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | -                                | 0,9                              | -       |
| Eq IV.3*   | 0,3                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | -                                | 0,9                              | -       |
| Eq IV.4    | 0,4                              | 0,8                              | 0,7                              | -        | 0,4                              | 1,1                              | 0,7     |
| Eq IV.5*   | 2,2                              | 1,12                             | 1,1                              | -        | -                                | 1,5                              | -       |
| Eq IV.6    | 0,5                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | 0,4                              | 0,9                              | 0,7     |
| Eq IV.7    | 0,1                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | 0,4                              | 1,0                              | 0,7     |
| Eq IV.8    | 0,4                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | 0,4                              | 1,0                              | 0,7     |
| Eq IV.9    | 0,5                              | 0,8                              | 0,7                              | -        | 0,4                              | 1,1                              | 0,7     |
| Eq IV.10   | 2,2                              | 1,13                             | 1,1                              | -        | 1,9                              | 1,5                              | 1,3     |
| Eq IV.11   | 0,1                              | 0,7                              | 0,7                              | -        | 0,5                              | 1,0                              | 0,7     |
| Eq IV.12   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 1,0                              | 0,7     |
| Eq IV.13   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 0,98                             | 0,7     |
| Eq IV.14   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 0,99                             | 0,6     |
| Eq IV.15   | 0,1                              | 0,8                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 0,9                              | 0,7     |
| Eq IV.16   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 0,9                              | 0,7     |
| Eq IV.17   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 1,1                              | 0,7     |
| Eq IV.18   | 0,1                              | 0,72                             | 0,7                              | -        | 0,5                              | 1,1                              | 0,7     |
| Eq IV.19   | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 1,1                              | 0,7     |
| Eq IV.20   | 0,1                              | 0,8                              | 0,6                              | -        | 0,5                              | 1,0                              | 0,7     |

\*Il est à noter que pour la famille chimique alcynes, les valeurs de références n'existent pas dans les banques de données utilisées. Quant aux équations IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4, leurs résultats n'ont pas été présentés du fait de la divergence de l'algorithme.

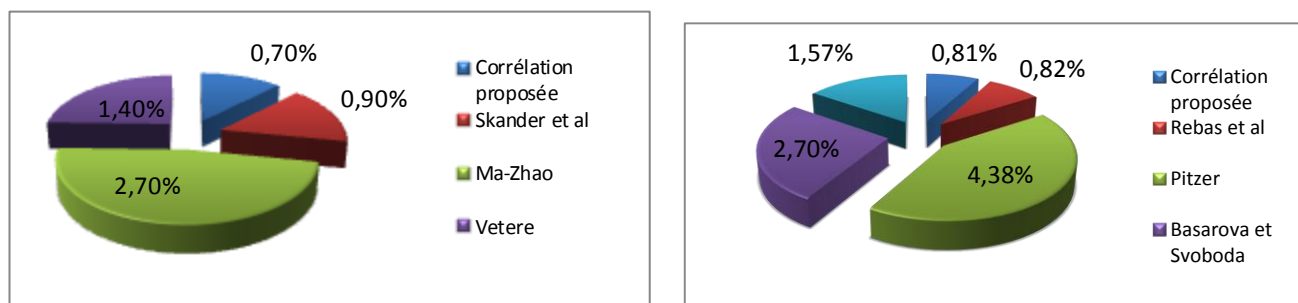
Le Tableau IV.12 montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont faibles et de même ordre de grandeur pour toutes les équations. Donc la sélection de la meilleure corrélation est basée sur le 2<sup>ème</sup> critère, nous avons comparé leur aptitude à estimer correctement l'entropie de vaporisation des n-paraffines à nombres d'atomes de carbone élevé. Pour cela, nous avons pris comme référence la corrélation de Riazi-Daubert (1987), et nous avons trouvé que l'équation IV.13 est celle qui convient le mieux pour la prédiction de l'entropie de vaporisation normale des corps purs.

Pour étudier la fiabilité de la corrélation sélectionnée, nous avons procédé à une comparaison des AAD (%) enregistrés par notre corrélation et ceux obtenus par d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.13.

D'après le Tableau IV.13, nous remarquons que la méthode de contribution de groupes avec interactions donne de meilleurs résultats pour les différentes familles comparativement aux corrélations de la littérature. Les AAD(%) enregistrées par l'équation proposée sont plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes.

**Tableau IV.13** AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature pour l'entropie de vaporisation normale

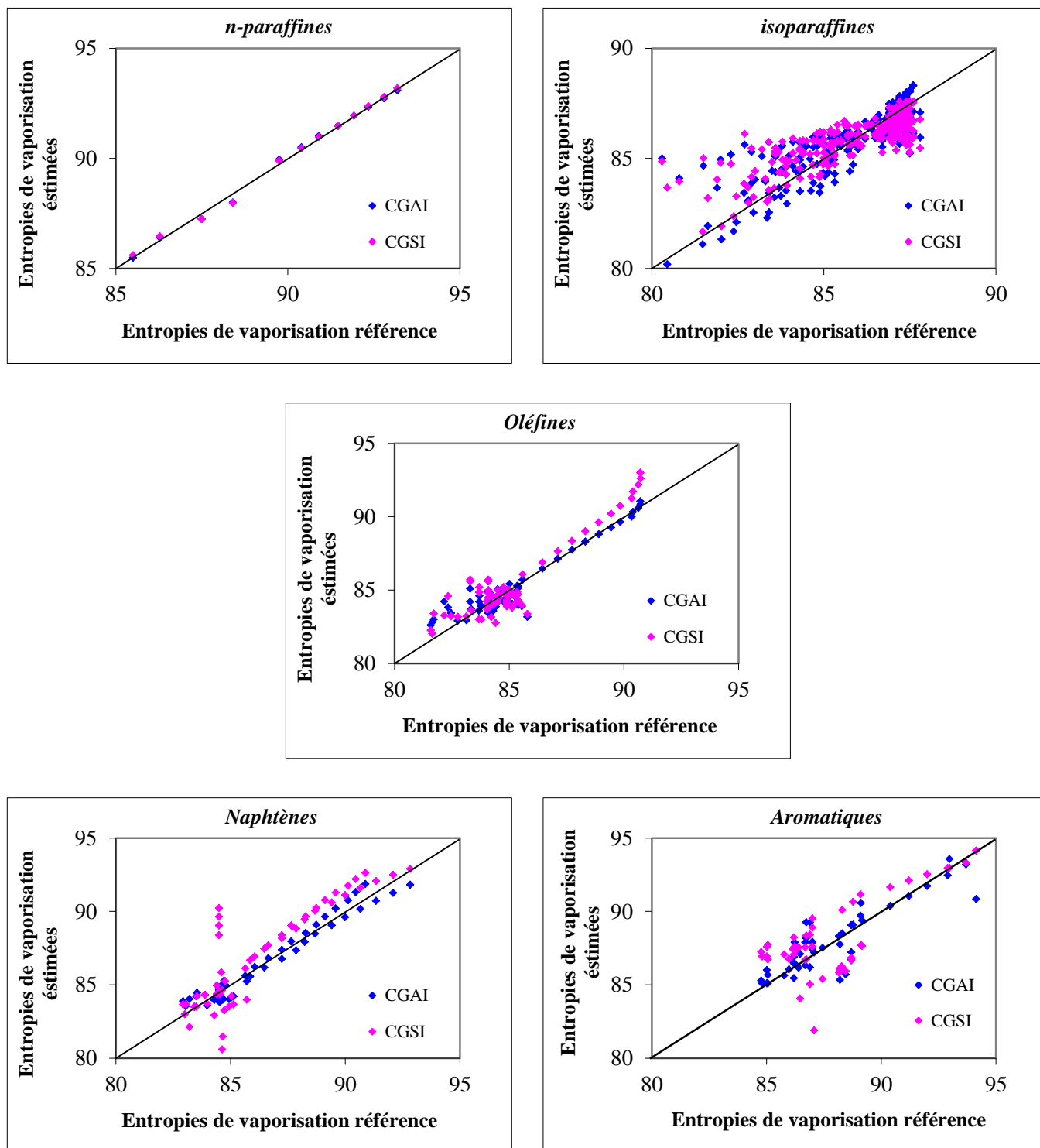
| Famille                    | n-paraffines                     | i-paraffines                     | Oléfines                         | Naphtènes                        | Aromatiques                     | AAD (%)     |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------|
| <b>Intervalle</b>          | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> |             |
| N. points                  | 14                               | 138                              | 36                               | 50                               | 48                              | 286         |
| Corrélation proposée       | 0,1                              | 0,9                              | 0,4                              | 0,6                              | 1,0                             | <b>0,8</b>  |
| Reidel (1954)              | 1,1                              | 1,4                              | 2,1                              | 2,0                              | 3,2                             | <b>1,9</b>  |
| Liu (1996)                 | 4,1                              | 1,1                              | 1,7                              | 3,2                              | 2,7                             | <b>1,9</b>  |
| Basarova et Svoboda (1995) | 3,7                              | 2,2                              | 1,7                              | 3,4                              | 3,5                             | <b>2,7</b>  |
| <b>Intervalle</b>          | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>  | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -           |
| N. points                  | 14                               | 296                              | 71                               | 60                               | 48                              | 489         |
| Corrélation proposée       | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | 0,5                              | 1,0                             | <b>0,7</b>  |
| Skander et al. (2004)      | 0,3                              | 0,8                              | 1,0                              | 0,9                              | 1,8                             | <b>0,9</b>  |
| Ma-Zhao(1993)              | 3,7                              | 2,9                              | 2,2                              | 2,6                              | 1,9                             | <b>2,7</b>  |
| Vetere (1993)              | 2,4                              | 1,2                              | 1,0                              | 2,1                              | 1,9                             | <b>1,4</b>  |
| <b>Intervalle</b>          | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>  | C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -           |
| N. points                  | 13                               | 294                              | 71                               | 60                               | 48                              | 486         |
| Corrélation proposée       | 0,1                              | 0,7                              | 0,6                              | 0,5                              | 1,0                             | <b>0,7</b>  |
| Riazi-Daubert (1987)       | 0,5                              | 1,7                              | 1,0                              | 3,3                              | 2,3                             | <b>1,8</b>  |
| <b>Intervalle</b>          | C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub>  | C <sub>5</sub> - C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub> | C <sub>6</sub> - C <sub>16</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub> | -           |
| N. points                  | 15                               | 35                               | 25                               | 18                               | 35                              | 128         |
| Corrélation proposée       | 0,16                             | 1,14                             | 0,50                             | 1,08                             | 0,83                            | <b>0,81</b> |
| Rebas et al. (2011)        | 0,69                             | 0,86                             | 0,40                             | 0,52                             | 1,28                            | <b>0,82</b> |
| Pitzer                     | 5,57                             | 3,04                             | 4,62                             | 5,78                             | 4,33                            | <b>4,38</b> |
| Basarova et Svoboda (1995) | 3,08                             | 1,76                             | 1,58                             | 1,42                             | 4,94                            | <b>2,70</b> |
| Vetere (1973)              | 2,44                             | 1,23                             | 0,90                             | 1,72                             | 1,94                            | <b>1,57</b> |



**Figure IV.9** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de l'entropie de vaporisation normale pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

D'après le Tableau IV.13 et la Figure IV.9, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour les différentes familles comparativement aux corrélations de la littérature. Les AAD enregistrées par l'équation proposée sont plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes.

La comparaison des valeurs des tables celles enregistrée par les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires pour la prédiction d'entropie de vaporisation est illustrée graphiquement sur Figures IV. 10.



**Figure IV.10** Comparaison entre les entropies de vaporisation référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des entropies de vaporisation normales d'un aromatique (Ethylbenzene) et d'une paraffine (n-Décane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.14.

**Tableau IV.14** Exemples d'application du calcul de l'entropie de vaporisation

| <i>1-Les Groupements</i>                          |            |                |   |            |              |  |
|---|------------|----------------|---|------------|--------------|--|
| Ethylbenzene                                      |            |                | n-Décane  |            |              |  |
| Groupement  | Nombre     | Contribution   | Groupement  | Nombre     | Contribution |  |
| p   | -          | -1,8077 E+00   | p   | -          | -0,9975 E+00 |  |
| a   | -          | 3091,4483 E+00 | a   | -          | 73,0005 E+00 |  |
| b   | -          | -4,7185 E+00   | b   | -          | -1,2788 E+00 |  |
| c   | -          | 1,8471 E+00    | c   | -          | 4,0057 E+00  |  |
| m   | -          | 1,2985 E+00    | m   | -          | 0,7829 E+00  |  |
| -CH <sub>3</sub>                                  | 1          | 17,9615 E+00   | -CH <sub>3</sub>                                      | 2          | -0,0169 E+00 |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                | 1          | -17,7592 E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                    | 8          | -0,2261 E+00 |  |
| =CH-  | 5          | 6,7993 E+00    | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 2          | 2,9863 E+00  |  |
| =C<   | 1          | 22,1083 E+00   | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 6          | 1,7514 E+00  |  |
| -CH-CH=CH-  | 3          | 4,8561 E+00    | -   | -          | -            |  |
| -CH-CH=C-   | 1          | -5,4899 E+00   | -   | -          | -            |  |
| -CH=CH-C=   | 1          | -9,1680 E+00   | -   | -          | -            |  |
| -CH=C-CH=   | 1          | -5,8053 E+00   | -   | -          | -            |  |
| <i>2-Estimation de l'entropie de vaporisation</i> |            |                |   |            |              |  |
| Sv [J/mol.K]                                      |            |                | Sv[J/mol.K]   |            |              |  |
| Référence   | 86,9       |                |   | 88,4       |              |  |
| Calculé   | 86,1       |                |   | 88,01      |              |  |
| AAD(%)  | <b>0,9</b> |                |   | <b>0,4</b> |              |  |



## IV.3.5 Facteur acentrique

**Tableau IV.15** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas du facteur acentrique

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 44                              | 135                             | 35                              | 17                              | 51                              | 46                              | 328     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>90</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>7</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 12,0                            | 2,4                             | 7,4                             | 3,3                             | 9,1                             | 4,4                             | 5,7     |
| Eq IV.2    | 3,1                             | 2,4                             | 7,8                             | 1,4                             | 13,6                            | 5,3                             | 5,2     |
| Eq IV.3    | 3,5                             | 2,4                             | 9,0                             | 1,3                             | 5,9                             | 5,2                             | 4,3     |
| Eq IV.4    | 4,3                             | 2,5                             | 7,8                             | 3,0                             | 6,8                             | 4,6                             | 4,4     |
| Eq IV.5    | 14,8                            | 2,8                             | 7,9                             | 6,9                             | 10,3                            | 5,5                             | 6,8     |
| Eq IV.6    | 12,0                            | 2,4                             | 7,4                             | 3,3                             | 6,4                             | 5,3                             | 5,4     |
| Eq IV.7    | 3,1                             | 2,5                             | 7,2                             | 1,4                             | 5,4                             | 5,2                             | 3,9     |
| Eq IV.8    | 3,5                             | 2,4                             | 9,2                             | 1,3                             | 5,5                             | 5,2                             | 4,2     |
| Eq IV.9    | 4,3                             | 2,5                             | 8,5                             | 2,7                             | 6,1                             | 5,0                             | 4,4     |
| Eq IV.10   | 14,7                            | 2,8                             | 9,5                             | 6,9                             | 6,9                             | 6,2                             | 6,6     |
| Eq IV.11   | 3,4                             | 2,4                             | 7,3                             | 1,0                             | 5,3                             | 5,0                             | 4,0     |
| Eq IV.12   | 1,9                             | 2,4                             | 1,6                             | 1,4                             | 5,2                             | 4,9                             | 3,0     |
| Eq IV.13   | 3,4                             | 2,6                             | 7,1                             | 0,9                             | 5,8                             | 5,1                             | 4,0     |
| Eq IV.14   | 3,6                             | 2,4                             | 6,5                             | 0,8                             | 6,2                             | 4,6                             | 3,8     |
| Eq IV.15   | 3,8                             | 2,6                             | 7,8                             | 1,2                             | 7,1                             | 4,9                             | 4,4     |
| Eq IV.16   | 3,4                             | 2,4                             | 7,5                             | 1,3                             | 5,2                             | 5,1                             | 4,0     |
| Eq IV.17   | 3,1                             | 2,5                             | 7,4                             | 1,4                             | 5,5                             | 4,7                             | 4,0     |
| Eq IV.18   | 3,2                             | 2,4                             | 7,6                             | 0,9                             | 5,4                             | 5,2                             | 4,0     |
| Eq IV.19   | 3,9                             | 2,5                             | 8,4                             | 0,3                             | 6,5                             | 5,1                             | 4,3     |
| Eq IV.20   | 4,2                             | 3,5                             | 7,8                             | 0,9                             | 6,7                             | 6,3                             | 4,9     |

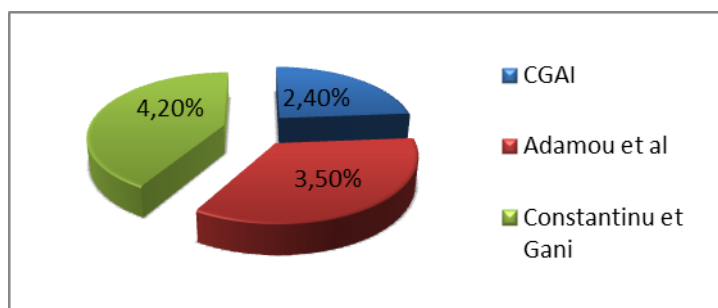
Les résultats du Tableau IV.15, montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables de références, restent inférieure à 5% à l'exception des équations IV.1, IV.2, IV.5 et IV.10. Nous avons sélectionné l'équation IV.12 comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures purs car elle donne de faibles écarts pour la majorité des familles chimiques étudiées d'une part et respecte le 2ème critère de sectionnement en prenant en considération comme référence la corrélation de Riazi- Al Sahhaf (1995) d'autre part.

La comparaison de l'allure de l'équation IV.12 estimée et la corrélation de contribution de groupes sans interaction avec les données de références pour les différentes familles chimiques, pour le facteur acentrique sont représentées sur les graphes IV.12.

Dans le Tableau IV.16, nous avons comparé la corrélation établie avec les méthodes de contribution de groupes proposées par Adamou et al (2004), Constantinou et Gani (1995) et Riazi et Al Sahhaf (1995). Nous remarquons que l'équation proposée a amélioré la prédiction du facteur acentrique des hydrocarbures des différentes familles. La corrélation établie par Riazi et Al Sahhaf (1995) pour les n-paraffines a enregistré une déviation moyenne pratiquement identique à celle fournie par l'équation IV.12 établie et aussi par rapport à l'équation de Adamou et al (2004).

**Tableau IV.16** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du facteur acentrique

| Familles                          | n-paraffines                        | i-paraffines                        | oléfines                            | alcynes                             | naphthènes                          | aromatiques                         | AAD (%)    |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| <b>Intervalle</b>                 | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>90</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>Nb. Points</b>                 | <b>44</b>                           | <b>135</b>                          | <b>35</b>                           | <b>17</b>                           | <b>51</b>                           | <b>46</b>                           | <b>328</b> |
| <b>CGAI</b>                       | 1,9                                 | 2,4                                 | 1,6                                 | 1,4                                 | 5,2                                 | 4,9                                 | <b>3,0</b> |
| <b>Lee –Kesler(1958)</b>          | 6,2                                 | 1,9                                 | 4,6                                 | 14,8                                | 5,5                                 | 4,0                                 | <b>4,3</b> |
| <b>Edmister (1975)</b>            | 3,0                                 | 1,8                                 | 5,1                                 | 12,9                                | 4,9                                 | 3,5                                 | <b>3,6</b> |
| <b>Intervalle</b>                 | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub></b> |            |
| <b>Nb. Points</b>                 | <b>20</b>                           | <b>37</b>                           | <b>35</b>                           | <b>-</b>                            | <b>17</b>                           | <b>36</b>                           | <b>145</b> |
| <b>CGAI</b>                       | 1,0                                 | 1,4                                 | 1,6                                 | -                                   | 4,5                                 | 4,0                                 | <b>2,4</b> |
| <b>Adamou et al (2004)</b>        | 1,3                                 | 1,8                                 | 4,4                                 | -                                   | 6,9                                 | 4,0                                 | <b>3,5</b> |
| <b>Constantinu et Gani (1995)</b> | 2,6                                 | 2,8                                 | 5,6                                 | -                                   | 5,0                                 | 4,9                                 | <b>4,2</b> |
| <b>Riazi et Al Sahhaf (1995)</b>  | 1,2                                 | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -          |



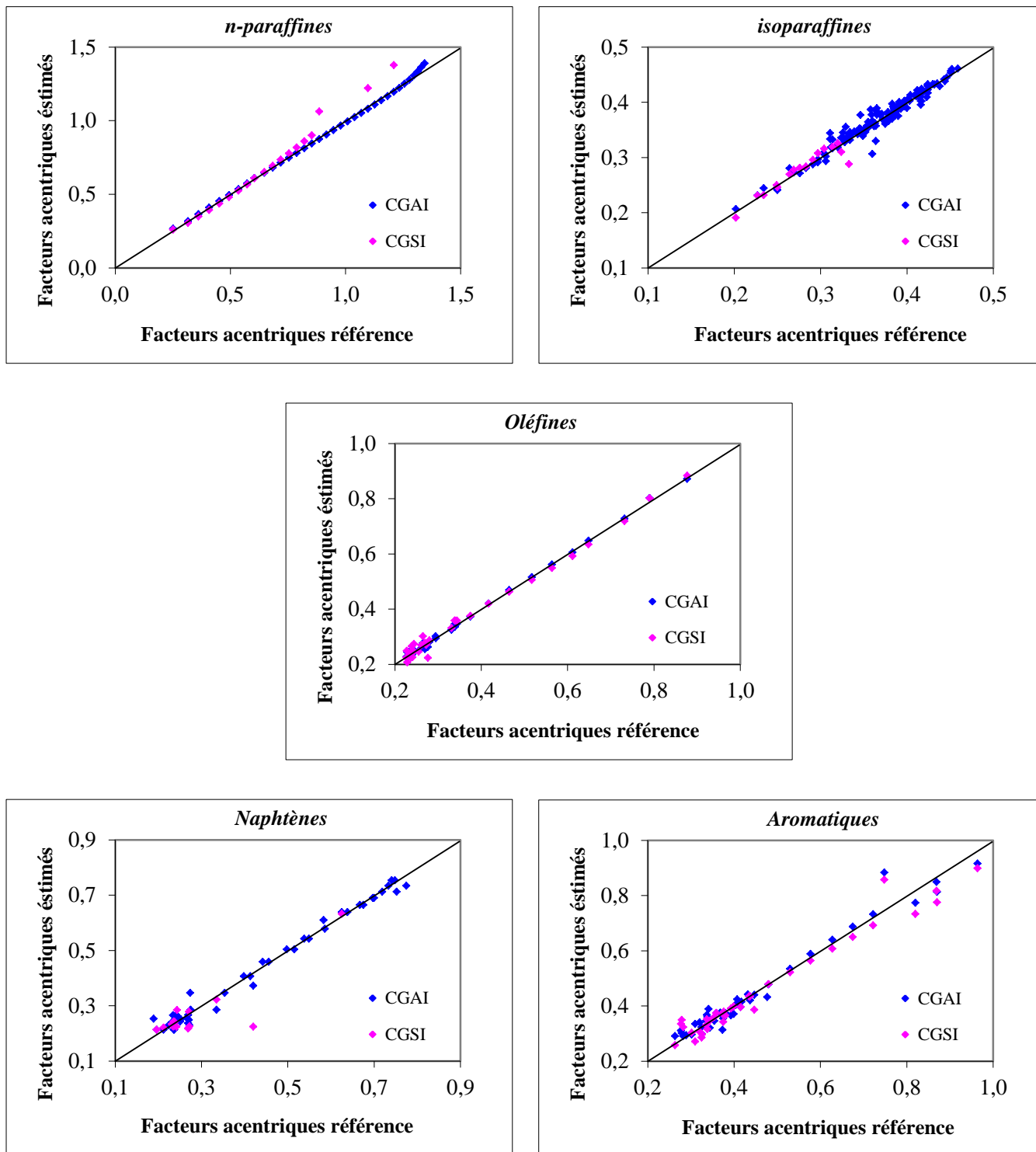
**Figure IV.11** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) du facteur acentrique pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

## ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des facteurs acentriques d'un isoparaffine (4-methyloctane) et d'une oléfine (1-hexene) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.17.

**Tableau IV.17** Exemples d'application du calcul du facteur acentrique

| <i>1-Les Groupements</i>                          |            |              |   |            |              |  |
|---|------------|--------------|---|------------|--------------|--|
| 4-methyloctane                                    |            |              | 1-hexene  |            |              |  |
| Groupement  | Nombre     | Contribution | Groupement  | Nombre     | Contribution |  |
| p   | -          | 4,3695E-01   | p   | -          | 8,3658E-01   |  |
| a   | -          | 2,1035E+00   | a   | -          | 3,2874E-01   |  |
| b   | -          | 8,6213E-01   | b   | -          | 5,2903E-01   |  |
| c   | -          | -1,4144E+00  | c   | -          | 5,1419E-01   |  |
| m   | -          | 7,1075E-01   | m   | -          | -4,9329E-01  |  |
| -CH <sub>3</sub>                                  | 3          | 5,5847E-01   | -CH <sub>3</sub>                                  | 1          | 8,0773E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                | 5          | 1,0123E+00   | -CH <sub>2</sub> -                                | 3          | 9,8030E-02   |  |
| -CH<  | 1          | 6,7177E-01   | =CH <sub>2</sub>                                  | 1          | 3,0813E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2          | 6,6583E-02   | =CH-  | 1          | -5,5561E-02  |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2          | -1,6913E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1          | -1,2864E-01  |  |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2          | -6,2086E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 1          | -2,1308E-02  |  |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1          | -1,4056E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1          | 1,2861E-01   |  |
| -   | -          | -            | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 1          | -2,4190E-01  |  |
| <i>2-Estimation du facteur acentrique</i>         |            |              |   |            |              |  |
|   | $\omega$   |              |   | $\omega$   |              |  |
| Référence   | 0,416      |              |   | 0,28       |              |  |
| Calculé   | 0,415      |              |   | 0,281      |              |  |
| AAD(%)  | <b>0,3</b> |              |   | <b>0,2</b> |              |  |



**Figure IV.12** Comparaison entre les facteurs acentriques référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.4 Les propriétés critiques

En adaptant la démarche décrite précédemment dans le paragraphe IV.2, 1263 hydrocarbures purs appartenant aux six familles ont été recueillies à partir de la banque TRC pour la prédiction des propriétés critiques telles que les températures critiques, les pressions critiques, les volumes critiques et les facteurs de compressibilité critiques.

L'évaluation des propriétés critiques en fonction du nombre d'atomes de carbone à partir des banques de données est la suivante :

- Les variations des températures, pressions et volumes critiques des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone des séries homologues montrent que les températures et les volumes critiques augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que les pressions critiques diminuent au fur et à mesure que les molécules s'alourdissent.
- Les facteurs de compressibilité critiques des séries homologues augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les aromatiques possèdent quant à eux, des facteurs intermédiaires.

Nous avons testé vingt équations pour les six familles d'hydrocarbures et enregistré les déviations absolues moyennes ainsi que les erreurs absolues moyennes qui sont présentées dans les Tableaux IV.18, IV.22, IV.26 et IV.29.

Pour sélectionner les meilleures corrélations, il faut tenir compte les deux critères ; il faut fixer celles qui ont donné relativement les plus faibles écarts. Par la suite, comparer leur pouvoir d'extrapolation pour la prédiction de ces propriétés dans le cas des hydrocarbures à nombres d'atomes de carbone élevés. En prenant comme référence la corrélation de Riazi - Al Sahaif (1995) qui relie la température d'ébullition des hydrocarbures à leur masse moléculaire.

Une fois les corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction des propriétés critiques établies, nous les avons comparées à d'autres corrélations de la littérature.

Les valeurs des contributions  $\Delta T_{ci}$ ,  $\Delta P_{ci}$ ,  $\Delta V_{ci}$  et  $\Delta Z_{ci}$  sont données en annexe (Annexe I).

## IV.4.1 Température critique

**Tableau IV.18** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la température critique

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 22                              | 137                             | 35                              | 16                              | 49                              | 47                              | 306     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 1,8                             | 0,7                             | 1,12                            | 1,58                            | 4,5                             | 0,4                             | 1,45    |
| Eq IV.2    | 0,3                             | 0,6                             | 0,10                            | 0,05                            | 0,5                             | 0,1                             | 0,41    |
| Eq IV.3    | 1,3                             | 0,8                             | 1,23                            | 0,95                            | 0,8                             | 0,4                             | 0,81    |
| Eq IV.4    | 0,5                             | 0,6                             | 0,29                            | 0,65                            | 3                               | 0,2                             | 0,89    |
| Eq IV.5    | 0,6                             | 0,3                             | 0,31                            | 0,83                            | 7                               | 0,3                             | 1,40    |
| Eq IV.6    | 1,8                             | 0,8                             | 1,12                            | 1,58                            | 1,1                             | 0,5                             | 0,93    |
| Eq IV.7    | 0,3                             | 0,7                             | 0,10                            | 0,05                            | 0,4                             | 0,5                             | 0,47    |
| Eq IV.8    | 1,3                             | 0,9                             | 1,11                            | 0,12                            | 0,7                             | 0,2                             | 0,77    |
| Eq IV.9    | 0,6                             | 0,6                             | 0,29                            | 0,65                            | 0,3                             | 0,3                             | 0,49    |
| Eq IV.10   | 0,5                             | 0,3                             | 0,31                            | 0,83                            | 0,3                             | 0,1                             | 0,29    |
| Eq IV.11   | 0,1                             | 0,7                             | 0,05                            | 0,01                            | 0,4                             | 0,1                             | 0,39    |
| Eq IV.12   | 0,2                             | 0,7                             | 0,06                            | 0,05                            | 0,4                             | 0,1                             | 0,40    |
| Eq IV.13   | 0,1                             | 0,7                             | 0,05                            | 0,01                            | 0,7                             | 0,1                             | 0,44    |
| Eq IV.14   | 0,1                             | 0,7                             | 0,05                            | 0,02                            | 0,2                             | 0,1                             | 0,37    |
| Eq IV.15   | 0,1                             | 0,2                             | 0,07                            | 0,64                            | 0,1                             | 0,1                             | 0,19    |
| Eq IV.16   | 0,1                             | 0,7                             | 0,05                            | 0,01                            | 0,4                             | 0,1                             | 0,39    |
| Eq IV.17   | 0,2                             | 0,7                             | 0,10                            | 0,02                            | 0,4                             | 0,1                             | 0,41    |
| Eq IV.18   | 0,1                             | 0,7                             | 0,09                            | 0,01                            | 0,4                             | 0,1                             | 0,40    |
| Eq IV.19   | 0,1                             | 0,7                             | 0,06                            | 0,16                            | 0,2                             | 0,2                             | 0,39    |
| Eq IV.20   | 0,1                             | 0,3                             | 0,06                            | 0,64                            | 0,1                             | 0,1                             | 0,20    |

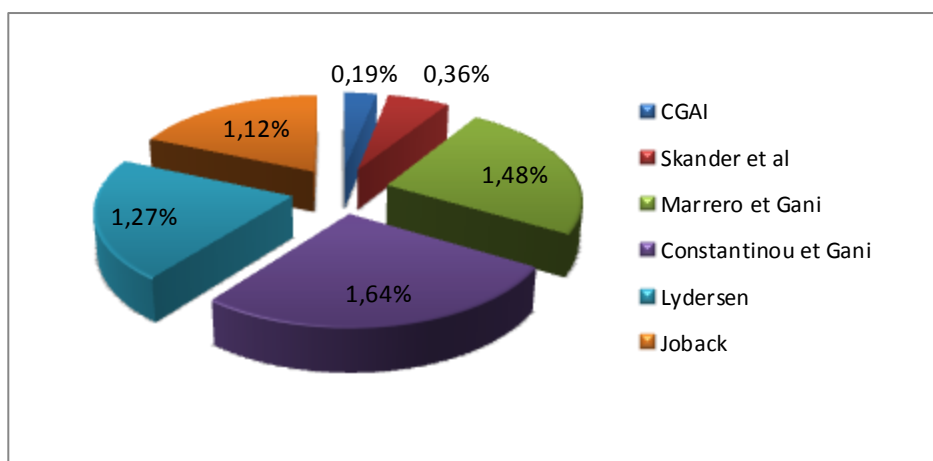
D'après le Tableau IV.18 nous avons retenu de très faibles écarts pour la plupart des familles chimiques; les équations IV.10, IV.14, IV.15, IV.20 ont enregistré de plus faibles erreurs; excepté les équations IV.1 et IV.5 qui sont relativement élevées. Cependant nous avons retenu l'équation IV.15 comme étant la corrélation la plus performante pour la prédiction de la température critique des hydrocarbures purs.

La comparaison entre les valeurs de références de l'enthalpie de vaporisation normale et celles obtenues par les modèles CGSI et CGAI est donnée graphiquement dans la Figure IV.14.

Pour tester la précision de la corrélation proposée; nous avons comparé sa déviation moyenne absolue enregistrée à d'autres méthodes qui existent dans la littérature et qui utilisent la structure chimique pour prédire la propriété étudiée. Les résultats sont donnés par le Tableau IV.19.

**Tableau IV.19** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température critique

| Famille                            | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)     |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Intervalle                         | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -           |
| <b>CGAI</b>                        | 0,10                            | 0,24                            | 0,07                            | 0,64                            | 0,10                            | 0,10                            | <b>0,19</b> |
| <b>Skander et al. (2004)</b>       | 0,20                            | 0,30                            | 0,30                            | 0,80                            | 0,40                            | 0,40                            | <b>0,36</b> |
| <b>Marrero et Gani (2001)</b>      | 1,10                            | 1,56                            | 1,08                            | 1,05                            | 2,32                            | 1,0                             | <b>1,48</b> |
| <b>Constantinou et Gani (1995)</b> | 0,88                            | 1,72                            | 1,84                            | 3,15                            | 1,61                            | 1,1                             | <b>1,64</b> |
| <b>Riazi et Al Sakhaf (1995)</b>   | 0,2                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -           |
| <b>Lydersen (1955)</b>             | 2,00                            | 0,67                            | 0,88                            | 1,68                            | 2,32                            | 1,74                            | <b>1,27</b> |
| <b>Joback (1984)</b>               | 1,83                            | 0,52                            | 0,98                            | 1,88                            | 3,01                            | 0,44                            | <b>1,12</b> |



**Figure IV.13** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la température critique pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

D'après le Tableau IV.19 et la Figure IV.13, nous remarquons que la nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions a donné les plus faibles écarts comparativement aux méthodes de Skander et al (2007), Marrero et Gani (2001), Constantinou et Gani (1994) et de Joback (1984) et ce, quel que soit le type d'hydrocarbure.

La corrélation proposée par Riazi et Al Sakhaf (1995) a enregistré, quant à elle, une déviation similaire s'agissant des n-paraffines.

Les températures critiques enregistrées par les deux méthodes CGAI et CGSI sont représentées sur les graphiques de la Figure IV.14 pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

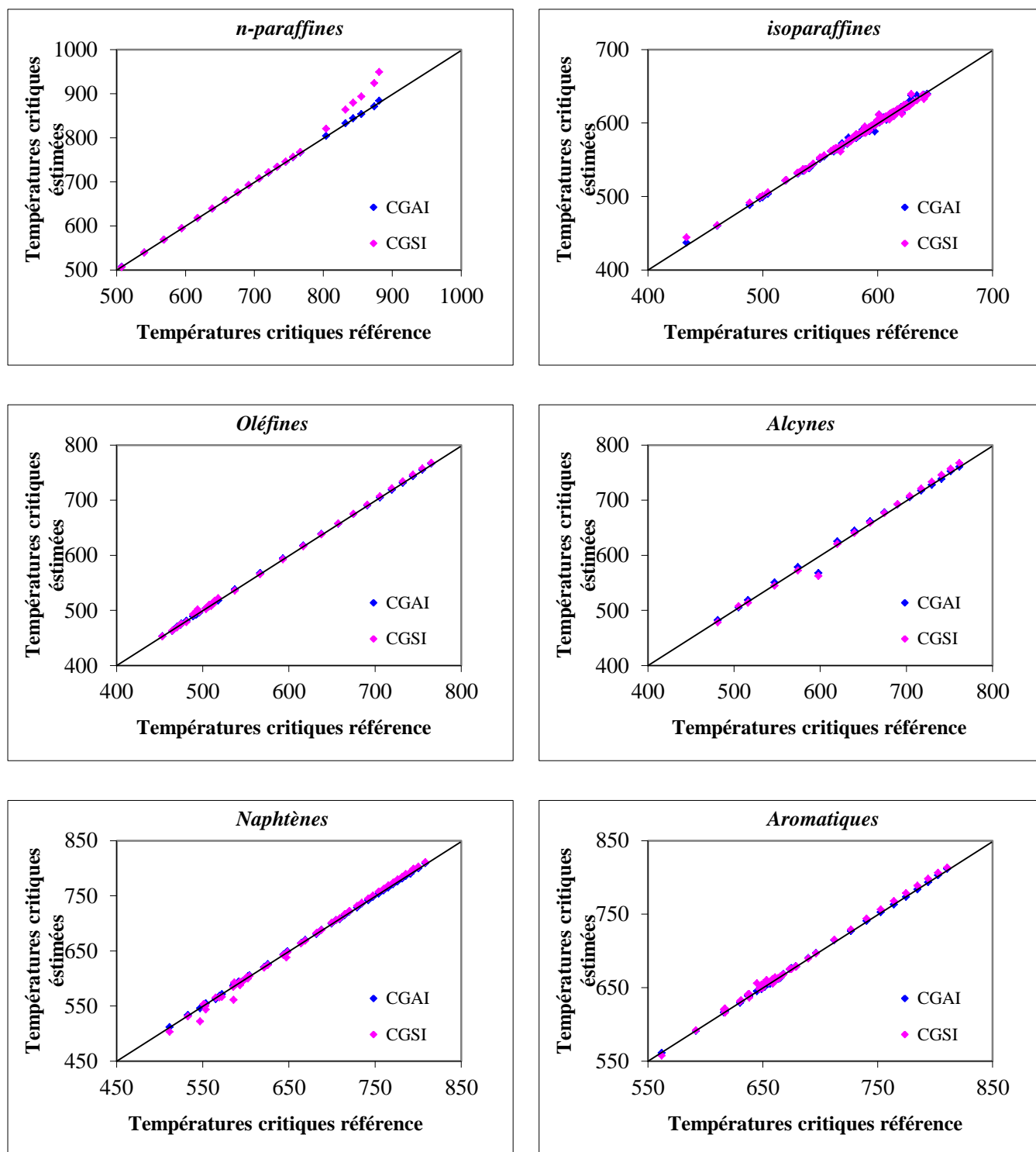
## ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des températures critiques d'une paraffine (n-hexane) et d'un alcyne (1-tetradécyne) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.20.

**Tableau IV.20** Exemples d'application du calcul de la température critique

| <i>1-Les Groupements</i>                               |            |              |  |            |              |  |
|--|------------|--------------|--|------------|--------------|--|
| n-hexane   |            |              | 1-tetradécyne  |            |              |  |
| Groupement   | Nombre     | Contribution | Groupement   | Nombre     | Contribution |  |
| a  | -          | -8,7100E-02  | a  | -          | 1,7900E-02   |  |
| b  | -          | 9,2900E-02   | b  | -          | 1,0007E+00   |  |
| c  | -          | 9,0020E-01   | c  | -          | -2,8200E-02  |  |
| m  | -          | 9,5600E-02   | m  | -          | -1,2732E+01  |  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 2          | -1,5300E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 1          | 9,7300E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 4          | 5,1317E-03   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 11         | 5,3282E-03   |  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 2          | -1,5300E-01  | ≡CH  | 1          | -2,6400E-02  |  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 2          | 2,1100E-02   | ≡C-  | 1          | -2,6900E-02  |  |
| CH <sub>3</sub> ,... CH <sub>3</sub>                   | 1          | 6,9300E-01   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 1          | -2,6400E-02  |  |
|  |            |              | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1          | -2,6400E-02  |  |
|  |            |              | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 1          | -2,6400E-02  |  |
|  |            |              | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 9          | -1,9894E-03  |  |
|  |            |              |  |            |              |  |
|  |            |              |  |            |              |  |
| <i>2-Estimation de la température critique</i>         |            |              |  |            |              |  |
|  | Tc [K]     |              |  | Tc [K]     |              |  |
| Référence  | 507,5      |              |  | 689,9      |              |  |
| Calculé  | 507,2      |              |  | 692,3      |              |  |
| AAD(%)   | <b>0,1</b> |              |  | <b>0,3</b> |              |  |





**Figure IV.14** Comparaison entre les Températures critiques référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

Dans le Tableau IV.21 nous avons comparé notre méthode de contribution de groupes avec interactions avec d'autres méthodes de la littérature mais cette fois-ci sauf pour la famille chimique n-paraffine. Nous remarquons que notre corrélation donne un écart faible par rapport à d'autres corrélations.

**Tableau IV.21** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température critique pour la famille n-paraffines

| Component   |             | Tsonopolous et Tan (1993) | Magoulas et Tassios (1990) | Teja et al(1990) | Morgan et Kobayashi (1990) | H u et al (1993) | Elhassan et al (1993) | Constantinou et Gani (1995) | V-Nezhaad et S-Bidgoli (2011) | MCGI        |
|-------------|-------------|---------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------|
| pentane     | 469,7±0,2   | 468,67                    | 468,67                     | 469,58           | 470,39                     | 469,1            | 469,95                | 464,91                      | 468,91                        | 470,43      |
| Hexane      | 507,6± 0,2  | 506,4                     | 506,4                      | 507,38           | 507,25                     | 507              | 507,7                 | 507,62                      | 506,81                        | 507,19      |
| heptane     | 540,2 ±0,3  | 539,41                    | 539,41                     | 540,11           | 539,65                     | 540              | 540,25                | 542,34                      | 539,83                        | 539,59      |
| octane      | 568,7±0,3   | 568,65                    | 568,65                     | 568,94           | 568,48                     | 569              | 568,86                | 571,61                      | 568,96                        | 568,51      |
| nonane      | 594,6±0,6   | 594,77                    | 594,77                     | 594,66           | 594,35                     | 594,9            | 594,39                | 596,89                      | 594,93                        | 594,39      |
| Decane      | 617,7±0,6   | 618,29                    | 618,29                     | 617,85           | 617,75                     | 618,2            | 617,45                | 619,16                      | 618,29                        | 617,75      |
| Undecane    | 639±1       | 639,6                     | 639,6                      | 638,94           | 639,04                     | 639,3            | 638,49                | 639,05                      | 639,44                        | 638,96      |
| Dodecane    | 658± 1      | 659                       | 659                        | 658,24           | 658,49                     | 658,5            | 657,85                | 657,01                      | 658,71                        | 658,30      |
| Tridecane   | 675±1       | 676,74                    | 676,74                     | 676,02           | 676,36                     | 676,2            | 675,79                | 673,4                       | 676,35                        | 675,98      |
| Tetradecane | 693± 2      | 693,02                    | 693,02                     | 692,47           | 692,81                     | 692,5            | 692,51                | 688,47                      | 692,57                        | 692,29      |
| Pentadecane | 708±2       | 708,02                    | 708,02                     | 707,77           | 708,03                     | 707,6            | 708,18                | 702,41                      | 707,54                        | 707,30      |
| Hexadecane  | 723±2       | 721,87                    | 721,87                     | 722,04           | 722,13                     | 721,7            | 722,93                | 715,37                      | 721,41                        | 721,12      |
| Heptadecane | 736±2       | 734,7                     | 734,7                      | 735,4            | 735,23                     | 734,8            | 736,87                | 727,5                       | 734,3                         | 733,65      |
| Octadecane  | 747±3       | 746,6                     | 746,6                      | 747,94           | 747,44                     | 747,1            | 750,08                | 738,88                      | 746,3                         | 745,02      |
| Nonadecane  | 758±8       | 757,68                    | 757,68                     | 759,76           | 758,84                     | 758,7            | 762,65                | 749,61                      | 757,5                         | 755,62      |
| Eicosane    | 768±8       | 768                       | 768                        | 770,9            | 769,49                     | 769,6            | 774,64                | 759,76                      | 767,99                        | 766,61      |
|             | <b>AAD%</b> | <b>0,15</b>               | <b>0,15</b>                | <b>0,14</b>      | <b>0,15</b>                | <b>0,13</b>      | <b>0,25</b>           | <b>0,52</b>                 | <b>0,11</b>                   | <b>0,05</b> |

## IV.4.2 Pression critique

**Tableau IV.22** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la pression critique

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| Nb. Points | 22                              | 137                             | 35                              | 16                              | 49                              | 47                              | 306      |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -        |
| Eq IV.1    | 7,8                             | 1,45                            | 4,2                             | 7,7                             | 17,2                            | 3,9                             | 5,45     |
| Eq IV.2    | 7,8                             | 1,52                            | 0,8                             | 0,3                             | 1,7                             | 0,9                             | 1,76     |
| Eq IV.3    | 2,6                             | 1,3                             | 1,8                             | 0,6                             | 4,3                             | 1,3                             | 1,89     |
| Eq IV.4    | 5,9                             | 2,02                            | 7,5                             | 13,4                            | 8,8                             | 5,7                             | 5,17     |
| Eq IV.5    | 12,5                            | 1,19                            | 3,5                             | 6,6                             | 4,7                             | 3,3                             | 3,44     |
| Eq IV.6    | 7,8                             | 1,45                            | 4,2                             | 7,7                             | 4,5                             | 3,9                             | 3,41     |
| Eq IV.7    | 7,9                             | 1,29                            | 0,8                             | 0,3                             | 1,4                             | 0,9                             | 1,62     |
| Eq IV.8    | 2,6                             | 1,3                             | 2,5                             | 0,6                             | 0,9                             | 0,7                             | 1,33     |
| Eq IV.9    | 5,9                             | 2,05                            | 7,6                             | 13,4                            | 7,9                             | 5,7                             | 5,05     |
| Eq IV.10   | 12,5                            | 1,19                            | 3,5                             | 6,6                             | 4,3                             | 3,3                             | 3,38     |
| Eq IV.11   | 0,8                             | 1,46                            | 1,5                             | 0,2                             | 1,3                             | 1,6                             | 1,35     |
| Eq IV.12   | 7,9                             | 1,3                             | 1,3                             | 0,2                             | 1,1                             | 0,8                             | 1,61     |
| Eq IV.13   | 0,8                             | 1,31                            | 0,8                             | 0,6                             | 0,7                             | 0,8                             | 1,01     |
| Eq IV.14   | 1,8                             | 1,33                            | 1,7                             | 0,7                             | 0,6                             | 1,6                             | 1,29     |
| Eq IV.15*  | 0,9                             | 1,11                            | 1,5                             | 1,1                             | 0,6                             | 1,2                             | 1,07     |
| Eq IV.16   | 0,8                             | 1,32                            | 1,6                             | 0,2                             | 1,3                             | 1,9                             | 1,34     |
| Eq IV.17   | 0,8                             | 1,33                            | 0,6                             | 0,2                             | 1,1                             | 1                               | 1,06     |
| Eq IV.18   | 0,8                             | 1,33                            | 0,6                             | 0,6                             | 0,7                             | 0,9                             | 1,01     |
| Eq IV.19   | 0,9                             | 1,33                            | 1,5                             | 0,8                             | 0,6                             | 1,6                             | 1,21     |
| Eq IV.20   | 0,7                             | 1,12                            | 1,1                             | 0,9                             | 0,6                             | 1                               | 0,97     |

D'après le Tableau IV.22 nous avons enregistré plus aux moins de faibles écarts, cependant nous avons retenu l'équation IV. 20 qui présente le plus faible écart par rapport à la référence pour l'estimation des pressions critiques des hydrocarbures purs.

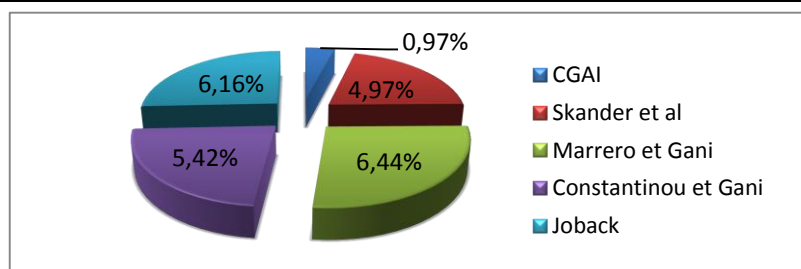
L'équation sélectionnée est comparée à d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Notre corrélation présente une moyenne d'erreurs très faibles de l'ordre de 0,97% comparées aux autres corrélations (Marrero et Gani (2001), Constantinou et Gani (1994) et Joback (1984)).

Les résultats du Tableau IV.23 et de la Figure IV.15 démontrent bien la différence entre les deux méthodes, les contributions de groupes avec interactions et celles sans interactions (Skander et al 2007) qui sont très élevées, nous remarquons que pour les isoparaffines et les naphthènes les écarts sont les plus faibles par rapport aux autres familles, la nouvelle méthode présente une fiabilité pour le calcul des paramètres critiques de la pression critique.

Les pressions critiques enregistrées par les deux méthodes CGAI et CGSI sont représentées sur les graphiques de la Figure IV.16 pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

**Tableau IV.23** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la pression critique

| Famille                     | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)     |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Intervalle                  | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -           |
| CGAI                        | 0,7                             | 1,12                            | 1,1                             | 0,9                             | 0,6                             | 1,0                             | <b>0,97</b> |
| Skander et al (2004)        | 7,20                            | 1,9                             | 3,7                             | 7,1                             | 11,3                            | 6,5                             | <b>4,97</b> |
| Marrero et Gani (2001)      | 11,3                            | 4,0                             | 5,7                             | 7,3                             | 12,3                            | 5,4                             | <b>6,44</b> |
| Riazi- Al Sahhaf (1995)     | 7,4                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -           |
| Constantinou et Gani (1994) | 6,9                             | 4,8                             | 5,2                             | 4,9                             | 7,2                             | 5,0                             | <b>5,42</b> |
| Joback (1984)               | 8,5                             | 5,6                             | 3,6                             | 5,0                             | 5,9                             | 9,3                             | <b>6,16</b> |



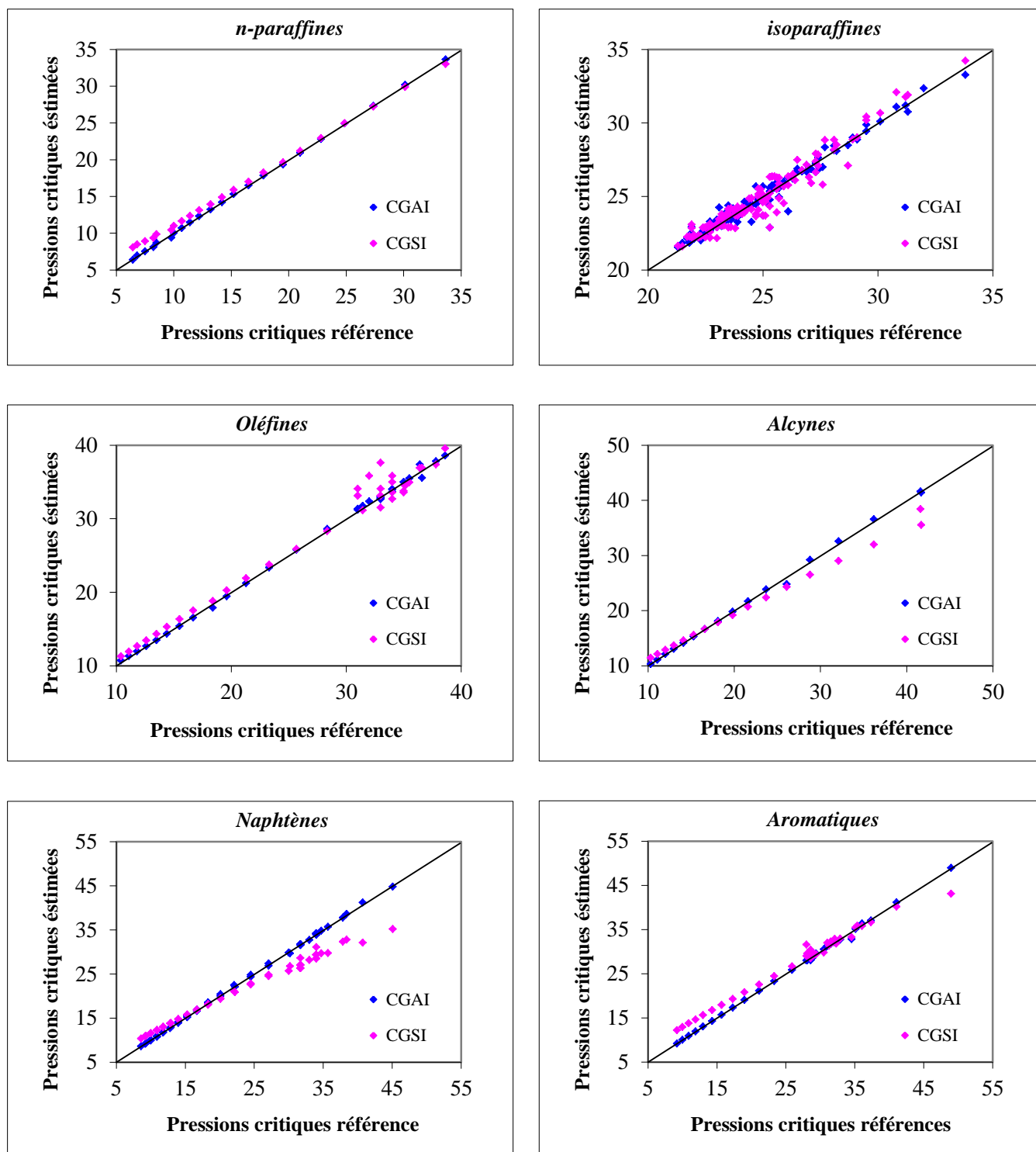
**Figure IV.15** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la pression critique pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

### ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des pressions critiques d'un naphthène (1,cis-2-dimethylcyclopentane) et d'une isoparaffine (4-methylnonane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.24.

**Tableau IV.24** Exemples d'application du calcul de pression critique

| <i>1-Les Groupements</i>                          |            |              |   |            |              |  |
|---|------------|--------------|---|------------|--------------|--|
| 4-methylnonane                                    |            |              | 1,cis-2-dimethylcyclopentane                                      |            |              |  |
| Groupement  | Nombre     | Contribution | Groupement  | Nombre     | Contribution |  |
| a   | -          | -1,1749E+00  | a   | -          | 1,9595E+00   |  |
| b   | -          | 1,1242E+00   | b   | -          | 9,0210E-01   |  |
| c   | -          | 3,1912E+01   | c   | -          | 8,3924E-03   |  |
| m   | -          | -1,9730E+00  | m   | -          | 2,5452E+00   |  |
| d   | -          | 3,1911E+01   | d   | -          | 8,3924E-03   |  |
| n   | -          | -1,9730E+00  | n   | -          | 2,5452E+00   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                  | 3          | 1,3035E+00   | -CH <sub>3</sub>  | 2          | 9,8910E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                | 6          | 1,9781E+00   | CH <sub>2</sub>   | 3          | 8,4900E-01   |  |
| -CH<  | 1          | 2,1358E+00   | -CH<  | 2          | -7,5800E-02  |  |
| >C<   | 0          | 2,0605E+00   | cis   | 1          | -3,5000E-01  |  |
| CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2          | 8,5600E-02   | (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub> | 1          | 1,1070E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 0          | 9,9900E-02   | (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH) <sub>C</sub>               | 2          | 7,0900E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2          | -7,1600E-02  | (CH <sub>2</sub> -CH-CH) <sub>C</sub>                             | 2          | 4,8740E-01   |  |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2          | 1,3240E-01   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>               | 2          | -1,8260E-01  |  |
| CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 1          | 5,8000E-02   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>                | 2          | 4,8740E-01   |  |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2          | 2,3560E-01   | -   | -          | -            |  |
| <i>2-Estimation de la pression critique</i>       |            |              |   |            |              |  |
|   | Pc [bar]   |              |   | Pc [bar]   |              |  |
| Référence   | 21,80      |              |   | 34         |              |  |
| Calculé   | 21,85      |              |   | 34,2       |              |  |
| AAD(%)  | <b>0,2</b> |              |   | <b>0,6</b> |              |  |



**Figure IV.16** Comparaison entre les pressions critiques référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

De même que la température critique pour la famille chimique n-paraffine, nous constatons que pour la pression critique de notre corrélation est fiable par rapport aux corrélations en fonction de nombre de carbone d'une part (Magoulas et Tassios (1990), Teja et al (1990), Morgan et Kobayashi (1990), Elhassan et al. (1992), Hu et al (1993), Tsonopolous et Tan (1993) et Constantinou et Gani (1995)) et d'autre part par rapport à la corrélation proposée par Vakili-Nezhaad et Sabbaghian-Bidgoli (2011), en utilisant les indices topologiques Pakmakar-Ivan (PI) qui sont déterminés par simulation numérique du mécanisme moléculaire.

**Tableau IV.25** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la pression critique pour la famille n-paraffines

| Component   |             | Tsonopolous et Tan (1993) | Magoulas et Tassios (1990) | Teja et al(1990) | Morgan et Kobayashi (1990) | Hu et al (1993) | Elhassan et al (1993) | Constantinou et Gani (1995) | V-Nezhaad et S-Bidgoli (2011) | MCGI        |
|-------------|-------------|---------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------|
| pentane     | 3,37±0,02   | 3,37                      | 3,33                       | 2,38             | 6,55                       | 4,17            | 3,38                  | 3,43                        | 3,35                          | 3,37        |
| Hexane      | 3,025±0,02  | 3,04                      | 3,03                       | 2,06             | 6,48                       | 3,50            | 3,03                  | 3,10                        | 3,02                          | 3,02        |
| heptane     | 2,74 ±0,03  | 2,76                      | 2,76                       | 1,81             | 6,42                       | 3,02            | 2,74                  | 2,81                        | 2,74                          | 2,74        |
| octane      | 2,49±0,03   | 2,51                      | 2,54                       | 1,62             | 6,36                       | 2,66            | 2,49                  | 2,56                        | 2,51                          | 2,50        |
| nonane      | 2,29 ±0,05  | 2,29                      | 2,34                       | 1,46             | 6,31                       | 2,37            | 2,28                  | 2,34                        | 2,30                          | 2,29        |
| Decane      | 2,11 ±0,05  | 2,11                      | 2,16                       | 1,34             | 6,26                       | 2,14            | 2,10                  | 2,15                        | 2,13                          | 2,11        |
| Undecane    | 1,95 ± 0,1  | 1,94                      | 2,01                       | 1,24             | 6,21                       | 1,95            | 1,94                  | 1,98                        | 1,97                          | 1,95        |
| Dodecane    | 1,82 ± 0,1  | 1,79                      | 1,87                       | 1,17             | 6,16                       | 1,79            | 1,80                  | 1,83                        | 1,83                          | 1,81        |
| Tridecane   | 1,68 ± 0,1  | 1,65                      | 1,74                       | 1,10             | 6,12                       | 1,65            | 1,68                  | 1,70                        | 1,71                          | 1,69        |
| Tetradecane | 1,57± 0,2   | 1,53                      | 1,63                       | 1,05             | 6,07                       | 1,54            | 1,58                  | 1,58                        | 1,59                          | 1,58        |
| Pentadecane | 1,48 ±0,2   | 1,42                      | 1,52                       | 1,01             | 6,03                       | 1,43            | 1,48                  | 1,47                        | 1,49                          | 1,48        |
| Hexadecane  | 1,4 ± 0,2   | 1,32                      | 1,43                       | 0,98             | 5,99                       | 1,35            | 1,40                  | 1,37                        | 1,40                          | 1,39        |
| Heptadecane | 1,34± 0,2   | 1,23                      | 1,34                       | 0,96             | 5,95                       | 1,27            | 1,32                  | 1,29                        | 1,31                          | 1,31        |
| Octadecane  | 1,29± 0,2   | 1,14                      | 1,26                       | 0,93             | 5,91                       | 1,20            | 1,25                  | 1,21                        | 1,23                          | 1,24        |
| Nonadecane  | 1,16 ±0,2   | 1,07                      | 1,19                       | 0,92             | 5,87                       | 1,14            | 1,19                  | 1,13                        | 1,16                          | 1,17        |
| Eicosane    | 1,07 ± 0,2  | 1,00                      | 1,12                       | 0,90             | 5,83                       | 1,08            | 1,14                  | 1,07                        | 1,10                          | 1,11        |
|             | <b>AAD%</b> | <b>3,42</b>               | <b>2,29</b>                | <b>1,31</b>      | <b>6,16</b>                | <b>5,63</b>     | <b>1,07</b>           | <b>2,1</b>                  | <b>1,05</b>                   | <b>0,89</b> |

## IV.4.3 Volume critique

**Tableau IV.26** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas du volume critique

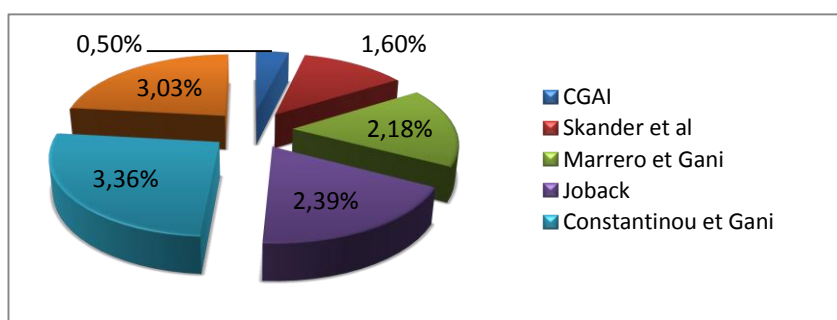
| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 22                              | 137                             | 35                              | 16                              | 49                              | 47                              | 306     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 1,13                            | 0,76                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,55                            | 0,34                            | 0,56    |
| Eq IV.2    | 0,88                            | 0,79                            | 0,28                            | 28,42                           | 4,82                            | 0,35                            | 2,76    |
| Eq IV.3    | 0,90                            | 0,76                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,30                            | 0,34                            | 0,51    |
| Eq IV.4    | 1,10                            | 0,77                            | 0,20                            | 0,17                            | 7,50                            | 0,43                            | 1,72    |
| Eq IV.5    | 3,15                            | 1,12                            | 1,54                            | 3,60                            | 11,09                           | 1,77                            | 3,14    |
| Eq IV.6    | 1,13                            | 0,76                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,32                            | 0,35                            | 0,53    |
| Eq IV.7    | 0,88                            | 0,76                            | 0,65                            | 17,74                           | 0,58                            | 0,54                            | 1,58    |
| Eq IV.8    | 0,90                            | 0,80                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,30                            | 0,34                            | 0,52    |
| Eq IV.9    | 1,10                            | 0,77                            | 0,20                            | 0,17                            | 0,36                            | 0,44                            | 0,58    |
| Eq IV.10   | 3,15                            | 1,12                            | 1,54                            | 3,60                            | 2,06                            | 1,84                            | 1,70    |
| Eq IV.11   | 0,88                            | 0,76                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,41                            | 0,38                            | 0,53    |
| Eq IV.12   | 0,93                            | 0,73                            | 0,04                            | 0,03                            | 0,22                            | 0,74                            | 0,55    |
| Eq IV.13   | 0,87                            | 0,77                            | 0,02                            | 0,01                            | 0,23                            | 0,37                            | 0,50    |
| Eq IV.14   | 1,10                            | 0,78                            | 0,20                            | 0,08                            | 0,36                            | 0,48                            | 0,59    |
| Eq IV.15   | 1,10                            | 1,13                            | 0,40                            | 1,81                            | 0,26                            | 0,82                            | 0,89    |
| Eq IV.16   | 0,91                            | 0,77                            | 0,01                            | 0,00                            | 0,31                            | 0,37                            | 0,52    |
| Eq IV.17   | 0,92                            | 0,80                            | 0,13                            | 0,17                            | 0,22                            | 0,51                            | 0,56    |
| Eq IV.18   | 0,88                            | 0,79                            | 0,66                            | 0,00                            | 0,29                            | 0,35                            | 0,59    |
| Eq IV.19   | 1,13                            | 0,78                            | 0,21                            | 0,34                            | 0,36                            | 0,47                            | 0,60    |
| Eq IV.20   | 1,10                            | 1,09                            | 0,08                            | 1,79                            | 0,62                            | 0,86                            | 0,90    |

Les résultats du Tableau IV.26 montrent qu'en général les écarts enregistrés par les différentes équations sont satisfaisants, et prenant en considération le critère d'extrapolation; comme référence la corrélation de Riazi et Al Sahhaf (1995), nous avons trouvé que l'équation IV.13 est la mieux adaptée pour prédire le volume critique des hydrocarbures purs pour les différentes familles.

La Figure IV.18, montre que notre corrélation s'avère très performante par rapport aux corrélations de Skander et al. (2007) pour toutes les familles d'hydrocarbures purs, cela signifie que la méthode de contribution de groupes avec interactions c'est la plus adaptée pour la prédiction de volume critique des n-paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

**Tableau IV.27** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du volume critique

| Famille                     | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)     |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Intervalle                  | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>28</sub> | -           |
| CGAI                        | 0,87                            | 0,77                            | 0,02                            | 0,01                            | 0,23                            | 0,37                            | <b>0,50</b> |
| Skander et al (2004)        | 1,60                            | 0,90                            | 1,70                            | 2,60                            | 1,80                            | 3,00                            | <b>1,60</b> |
| Marrero et Gani (2001)      | 1,3                             | 1,8                             | 2,5                             | 1,6                             | 3,7                             | 2,1                             | <b>2,18</b> |
| Riazi- et Al Sahhaf (1995)  | 2,6                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -           |
| Constantinou et Gani (1994) | 1,33                            | 1,8                             | 2,2                             | 1,4                             | 3,6                             | 3,8                             | <b>2,39</b> |
| Joback (1984)               | 1,46                            | 2,84                            | 3,26                            | 1,03                            | 6,96                            | 2,9                             | <b>3,36</b> |
| Lydersen (1955)             | 5,78                            | 2,74                            | 0,51                            | 0,04                            | 4,34                            | 4,34                            | <b>3,03</b> |



**Figure IV.17** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) du volume critique pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

### ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des volumes critiques d'une paraffine (n-Octadécane) et d'une isoparaffine (2,3-dimethylhexane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.28.

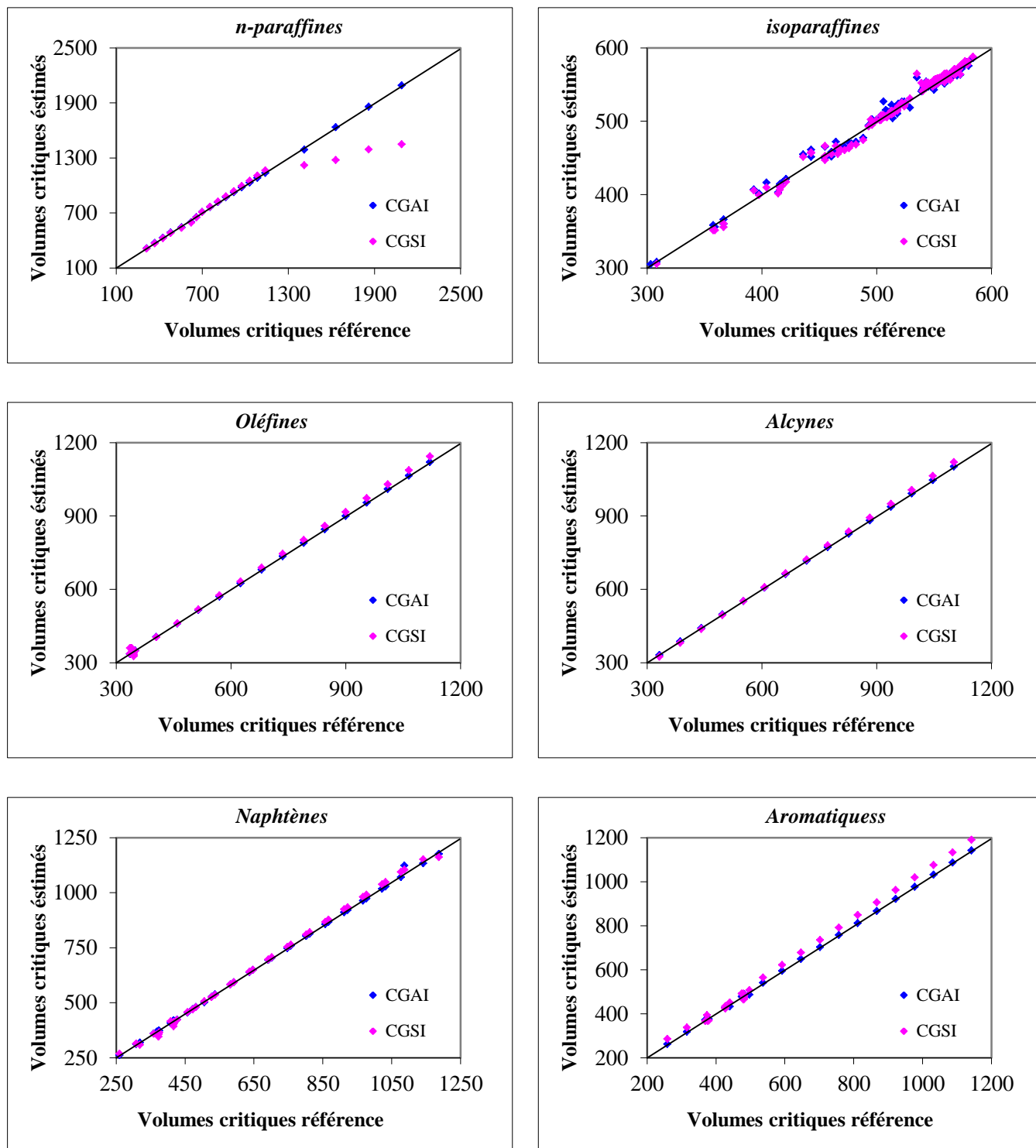
**Tableau IV.28** Exemples d'application du calcul du volume critique

| <i>1-Les Groupements</i>                          |        |              |   |        |              |
|---|--------|--------------|---|--------|--------------|
| n-Octadécane                                      |        |              | 2,3-dimethylhexane                                |        |              |
| Groupement  | Nombre | Contribution | Groupement  | Nombre | Contribution |
| p   | -      | -8,6280E-01  | p   | -      | -9,0390E-01  |
| a   | -      | -1,8221E+02  | a   | -      | -2,3059E+01  |
| b   | -      | -1,0505E+00  | b   | -      | 2,1708E+00   |
| c   | -      | 1,8336E+01   | c   | -      | 4,5667E+01   |
| m   | -      | 7,5100E-01   | m   | -      | 3,0690E-01   |
| -CH <sub>3</sub>                                  | 2      | 9,4761E+00   | -CH <sub>3</sub>                                  | 4      | 3,1170E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -                                | 16     | -1,9718E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 2      | 8,7425E+00   |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2      | 9,4761E+00   | -CH<  | 2      | 1,2745E+01   |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 14     | 7,7195E+00   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 1      | 2,4130E-01   |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                | 1      | 1,7952E+01   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1      | -1,4290E-01  |
| -   | -      | -            | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 1      | 2,0870E-01   |
| -   | -      | -            | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 3      | 1,2010E-01   |
| -   | -      | -            | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 1      | 7,3592E-03   |

| <i>2-Estimation du volume critique</i> |   |  |  |   |  |
|--|---|--|--|---|--|
|  | Vc [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol] |  |  | Vc [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol] |  |
| Référence                              | 1030                                      |  |  | 468,2                                     |  |
| Calculé                                | 1031                                      |  |  | 461,7                                     |  |
| AAD(%)                                 | <b>0,1</b>                                |  |  | <b>1,4</b>                                |  |





**Figure IV.18** Comparaison entre les volumes critiques référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

IV.4.4 Facteur de compressibilité critique  $Z_c$ 

**Tableau IV.29** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas du facteur de compressibilité critique

| Famille    | n-paraffines | i-paraffines | oléfines     | alcynes      | naphthènes   | aromatiques  | AAD (%) |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| Nb. Points | 46           | 135          | 47           | 17           | 53           | 47           | 345     |
| Intervalle | $C_5-C_{90}$ | $C_5-C_{10}$ | $C_5-C_{20}$ | $C_5-C_{20}$ | $C_5-C_{22}$ | $C_6-C_{22}$ | -       |
| Eq IV.1    | 3,4          | 1,6          | 1,2          | 1,3          | 7,9          | 1,2          | 2,7     |
| Eq IV.2    | 3,3          | 1,4          | 1,3          | 1,3          | 1,3          | 1,2          | 1,6     |
| Eq IV.3    | 3,4          | 1,4          | 1,3          | 0,9          | 1,3          | 1,3          | 1,6     |
| Eq IV.4    | 4,5          | 2,0          | 1,3          | 2,1          | 1,4          | 1,2          | 2,0     |
| Eq IV.5    | 8,8          | 1,8          | 1,4          | 1,6          | 3,5          | 1,4          | 2,9     |
| Eq IV.6    | 3,4          | 1,6          | 1,3          | 1,3          | 1,5          | 1,2          | 1,7     |
| Eq IV.7    | 3,3          | 1,4          | 1,3          | 1,3          | 1,5          | 1,3          | 1,6     |
| Eq IV.8    | 3,4          | 1,4          | 1,3          | 0,9          | 1,4          | 1,2          | 1,6     |
| Eq IV.9    | 4,5          | 2,0          | 1,5          | 2,1          | 1,3          | 1,2          | 2,0     |
| Eq IV.10   | 8,8          | 1,7          | 1,5          | 1,6          | 1,8          | 1,4          | 2,6     |
| Eq IV.11   | 3,3          | 1,4          | 1,3          | 0,7          | 1,5          | 1,2          | 1,6     |
| Eq IV.12   | 1,6          | 1,3          | 1,3          | 0,6          | 1,3          | 1,2          | 1,3     |
| Eq IV.13   | 3,1          | 1,4          | 1,3          | 0,8          | 1,4          | 1,3          | 1,6     |
| Eq IV.14   | 2,4          | 1,4          | 1,3          | 0,6          | 1,4          | 1,3          | 1,5     |
| Eq IV.15   | 1,8          | 1,6          | 1,3          | 1,4          | 1,4          | 1,3          | 1,5     |
| Eq IV.16   | 3,4          | 1,6          | 1,3          | 0,8          | 1,4          | 1,3          | 1,7     |
| Eq IV.17   | 1,2          | 1,4          | 1,4          | 0,8          | 1,4          | 1,3          | 1,4     |
| Eq IV.18   | 1,2          | 2,5          | 1,4          | 0,8          | 1,4          | 1,3          | 1,8     |
| Eq IV.19   | 2,0          | 1,5          | 1,4          | 0,7          | 1,4          | 1,3          | 1,5     |
| Eq IV.20   | 1,8          | 1,6          | 1,5          | 1,3          | 1,4          | 1,4          | 1,5     |

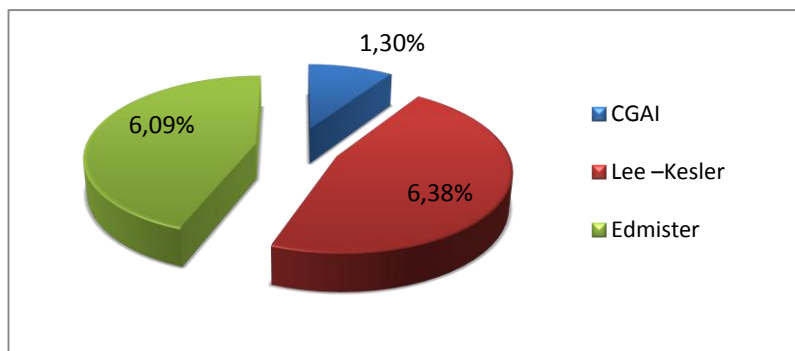
Dans le cas du facteur de compressibilité critiques  $Z_c$ , les résultats du Tableau IV.29 montrent qu'en général les écarts enregistrés par les différentes équations sont satisfaisantes (< 2%). Cependant nous avons sélectionné l'équation IV.12 comme étant la corrélation la plus appropriée pour l'estimation du facteur de compressibilité critique des hydrocarbures purs.

La comparaison entre les valeurs de références du facteur de compressibilité critique et celles obtenues par les modèles CGSI et CGAI est donnée graphiquement dans la Figure IV.20.

Dans le Tableau IV.30 et la Figure IV.19, nous avons comparé l'équation sélectionnée avec d'autres méthodes de contribution de groupes proposées par Admister (1975) et Lee Kesler (1958) d'une part, et Riazi et Al Sahhaf (1995) et la méthode de contribution de groupes sans interactions d'autre part. Notre corrélation s'avère meilleure uniquement dans le cas des paraffines branchées. Pour le reste des familles, elle est soit similaire, soit légèrement moins performante que les autres méthodes.

**Tableau IV.30** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du facteur de compressibilité critique

| Familles                         | n-paraffines                        | i-paraffines                        | oléfines                            | alcynes                             | naphthènes                          | aromatiques                         | AAD (%)    |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| <b>Intervalle</b>                | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>90</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>Nb. Points</b>                | <b>46</b>                           | <b>135</b>                          | <b>47</b>                           | <b>17</b>                           | <b>53</b>                           | <b>47</b>                           | <b>345</b> |
| <b>CGAI</b>                      | 1,6                                 | 1,3                                 | 1,3                                 | 0,6                                 | 1,3                                 | 1,2                                 | <b>1,3</b> |
| <b>Lee –Kesler</b>               | 24                                  | 5,1                                 | 2,3                                 | 2,2                                 | 2,7                                 | 2,5                                 | <b>6,4</b> |
| <b>Edmister</b>                  | 21,4                                | 5,1                                 | 2,3                                 | 2,9                                 | 3,1                                 | 2,3                                 | <b>6,1</b> |
| <b>Intervalle</b>                | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>Nb. Points</b>                | <b>20</b>                           | <b>37</b>                           | <b>35</b>                           | <b>-</b>                            | <b>17</b>                           | <b>36</b>                           | <b>145</b> |
| <b>CGAI</b>                      | 1,1                                 | 1,4                                 | 0,5                                 | -                                   | 1,4                                 | 1,2                                 | <b>1,1</b> |
| <b>Adamou et al. (2004)</b>      | 8,8                                 | 2,0                                 | 1,8                                 | -                                   | 1,7                                 | 1,9                                 | <b>2,8</b> |
| <b>Riazi et Al Sahhaf (1995)</b> | 1,2                                 | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -          |



**Figure IV.19** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) du facteur de compressibilité critique pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

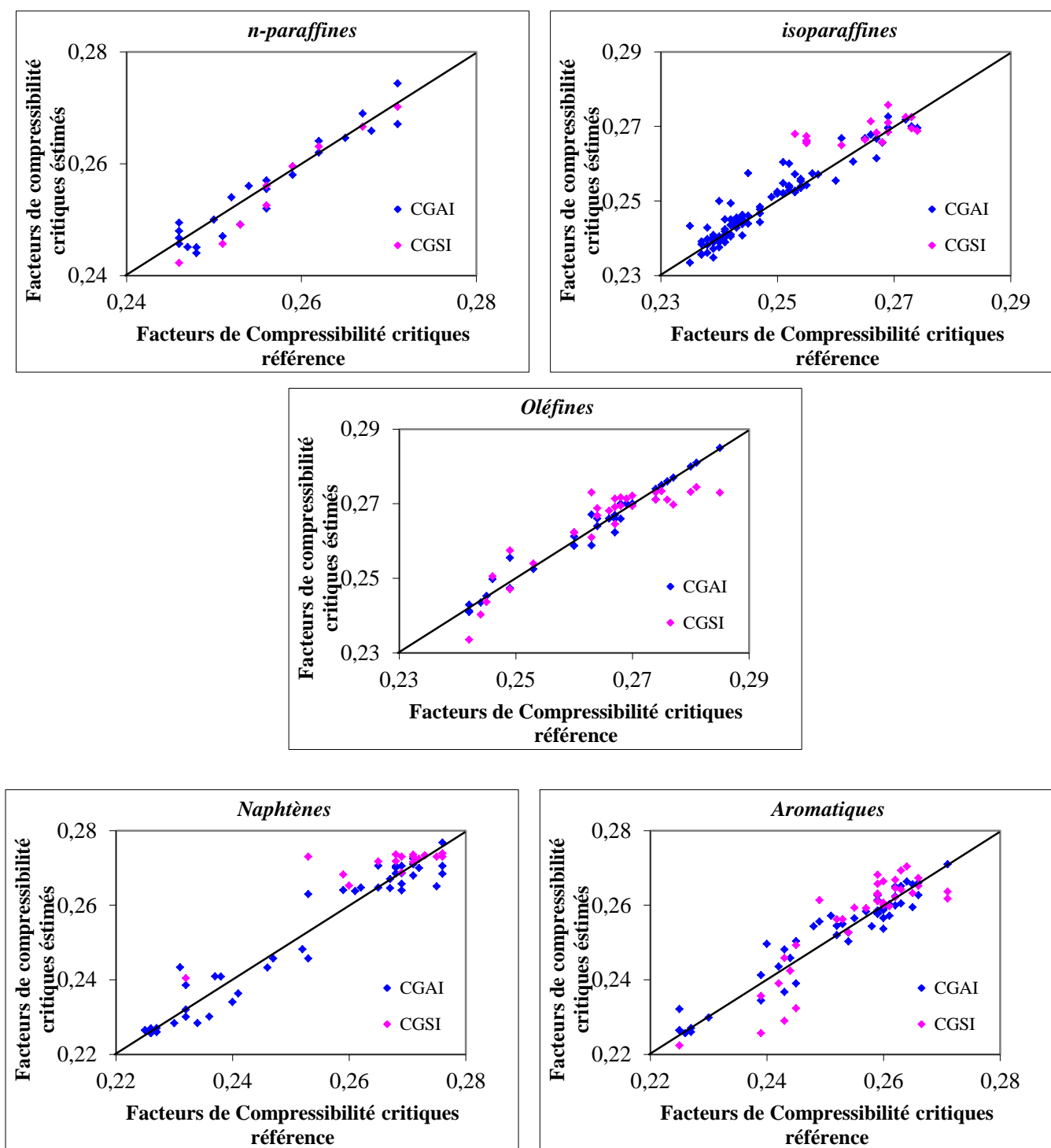
Cette comparaison nous a amené à confirmer que la corrélation proposée est la plus adaptée pour l'estimation du facteur de compressibilité critique  $Z_c$  des corps purs.

## ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des enthalpies facteurs de compressibilités critiques d'un naphène (tétradécylcyclohexane) et d'une aromatique (Toluène) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.31.

**Tableau IV.31** Exemples d'application du calcul du facteur de compressibilité critique

| <i>1-Les Groupements</i>  |                |              |                        |                |              |
|---|----------------|--------------|------------------------|----------------|--------------|
| tétradécylcyclohexane   |                |              | Toluène                |                |              |
| Groupement  | Nombre         | Contribution | Groupement             | Nombre         | Contribution |
| p   | -              | 1,7028E-01   | p                      | -              | 4,9543E-01   |
| a   | -              | 1,1715E+00   | a                      | -              | -3,3945E-02  |
| b   | -              | 9,1479E-01   | b                      | -              | 5,4862E-01   |
| c   | -              | 1,9440E+00   | c                      | -              | 7,0680E-01   |
| m   | -              | -1,4866E-01  | m                      | -              | -7,8980E-01  |
| -CH <sub>3</sub>  | 1              | 1,4027E-01   | -CH <sub>3</sub>       | 1              | 8,1314E-01   |
| -CH <sub>2</sub> -  | 18             | -4,3477E-03  | =CH-                   | 5              | 8,2861E-01   |
| -CH<  | 1              | -1,9450E-01  | =C<                    | 1              | -1,9274E-01  |
| (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub> | 3              | 6,1937E-03   | CH-CH=CH-              | 3              | -3,9094E-01  |
| (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH) <sub>C</sub>               | 2              | 6,1210E-01   | CH-CH=C-               | 1              | -3,6316E-01  |
| (CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub>               | 1              | 9,9557E-01   | CH=CH-C=               | 1              | -4,0902E-01  |
| (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 1              | -2,7634E-01  | CH=C-CH=               | 1              | -3,2212E-01  |
| (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 11             | -8,1822E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH= | 1              | -7,8946E-03  |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>               | 2              | -2,7634E-01  | -                      | -              | -            |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>               | 1              | -1,0515E-01  | -                      | -              | -            |
| <i>2-Estimation du facteur de compressibilité critique</i>        |                |              |                        |                |              |
|   | Z <sub>c</sub> |              |                        | Z <sub>c</sub> |              |
| Référence   | 0,227          |              |                        | 0,264          |              |
| Calculé   | 0,226          |              |                        | 0,266          |              |
| AAD(%)  | <b>0,5</b>     |              |                        | <b>0,9</b>     |              |



**Figure IV.20** Comparaison entre les facteurs de compressibilité critiques référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

### IV.5 Les propriétés de transports

Les propriétés de transports corrélées sont les masses volumiques, les volumes molaires, les tensions superficielles et les viscosités à 100°F et 210°F. Les données relatives aux propriétés étudiées des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir des banques de données TRC et DIPPR.

L'évaluation des propriétés de transports en fonction du nombre d'atomes de carbone à partir des banques de données est la suivante :

- La densité ou la masse volumique à 20°C des hydrocarbures purs croit des paraffines aux aromatiques, les naphènes ont des densités intermédiaires entre les deux. Elle est directement proportionnelle au nombre de carbone pour les familles des paraffines et des naphènes, mais inversement proportionnelle à ce dernier concernant les aromatiques. Les densités des trois familles tendent vers une valeur limite qui correspond à la densité du groupement  $-CH_2-$  qui a été fixée à 0,856.
- Le volume molaire des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone et, à même nombre de carbone, il diminue des paraffines aux aromatiques, les naphéniques possédant des volumes intermédiaires.
- La tension superficielle des hydrocarbures purs croit 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.
- les viscosités des hydrocarbures liquides augmentent des oléfines aux naphènes, à nombre d'atomes de carbone constant. De plus, l'écart entre les différentes familles s'accroît au fur et à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

L'analyse des données par régression multilinéaire a permis de dresser les Tableaux suivant IV.32, IV.35, IV.38, IV.41, IV.44 dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes formes d'équations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires.

Les performances des corrélations établies pour la prédiction de ces propriétés ont ensuite été évaluées en comparant les écarts fournis par ces équations par rapport aux valeurs de corrélations données par la littérature.

Les valeurs des contributions  $\Delta d_{20i}$ ,  $\Delta V_{Mi}$ ,  $\Delta \sigma_i$ ,  $\Delta v_{100^\circ F}$  et  $\Delta v_{210^\circ F}$  sont données dans l'Annexe I.

## IV.5.1 Masse volumique liquide à 20°C

**Tableau IV.32** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la masse volumique liquide à 20°C

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 35                              | 294                             | 103                             | 50                              | 119                             | 72                              | 673     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 2,4                             | 0,5                             | 2,0                             | 1,2                             | 6,6                             | 0,2                             | 1,9     |
| Eq IV.2    | 0,5                             | 0,4                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,9                             | 0,2                             | 0,5     |
| Eq IV.3    | 2,3                             | 0,5                             | 1,7                             | 1,2                             | 1,2                             | 0,2                             | 0,9     |
| Eq IV.4    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 1,2                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.5    | 3,0                             | 0,3                             | 2,4                             | 2,3                             | 6,0                             | 1,9                             | 2,1     |
| Eq IV.6    | 2,4                             | 0,5                             | 2,0                             | 1,2                             | 1,5                             | 0,2                             | 1,0     |
| Eq IV.7    | 0,5                             | 0,4                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.8    | 2,3                             | 0,6                             | 2,0                             | 1,2                             | 1,5                             | 0,2                             | 1,0     |
| Eq IV.9    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.10   | 3,0                             | 0,3                             | 2,5                             | 2,3                             | 2,0                             | 1,9                             | 1,4     |
| Eq IV.11   | 0,1                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.12   | 0,8                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.13   | 0,1                             | 0,6                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.14   | 0,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.15   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,4                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3     |
| Eq IV.16   | 0,1                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.17   | 0,0                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.18   | 0,1                             | 0,5                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.19   | 0,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,8                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.20   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3     |

D'après les résultats du Tableau IV.32 montrent que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport au données des tables très faibles (écarts <1%) et ceci pour pratiquement toutes les familles chimiques, à l'exception les équations IV.1, IV.5 et IV.10.

Pour choisir la meilleure corrélation pour la prédiction de la masse volumique liquide des hydrocarbures à 20°C, nous avons dans une première étape, sélectionné les équations qui donnent relativement les plus faibles écarts. Il s'agit dans ce cas des équations IV.1., IV.14, IV.15, IV.19, et IV.20. Concernant le deuxième critère de sélection, nous avons pris comme référence la valeur de la masse volumique de 856 Kg/m<sup>3</sup>, valeur donnée par Whuitier (1972) et correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les densités ou masses volumiques des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées. En se basant sur ce deuxième critère, nous avons choisi l'équation IV.9.

La comparaison des valeurs des tables celles enregistrée par les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la masse volumique est illustrée graphiquement sur Figures IV.21.

Dans le Tableau IV.33, nous avons comparé la corrélation établie avec les corrélations de Skander et al (2004) et Riazi et Al-Sahhaf (1995). Nous remarquons que pour la famille des n-paraffines les deux méthodes de contributions de groupes sans interactions (CGSI) et avec interactions sont de même ordre et pour autres familles notre équation établie reste la meilleure.

**Tableau IV.33** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la masse volumique liquide à 20°C

| Familles                  | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)    |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Intervalle                | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -          |
| Nb. Points                | <b>35</b>                       | <b>294</b>                      | <b>103</b>                      | <b>50</b>                       | <b>119</b>                      | <b>72</b>                       | <b>673</b> |
| CGAI                      | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,1                             | <b>0,3</b> |
| Skander et al. (2004)     | 0,2                             | 0,9                             | 3,0                             | 0,8                             | 2,3                             | 1,2                             | <b>1,5</b> |
| Riazi et Al Sahhaf (1995) | 0,5                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -          |

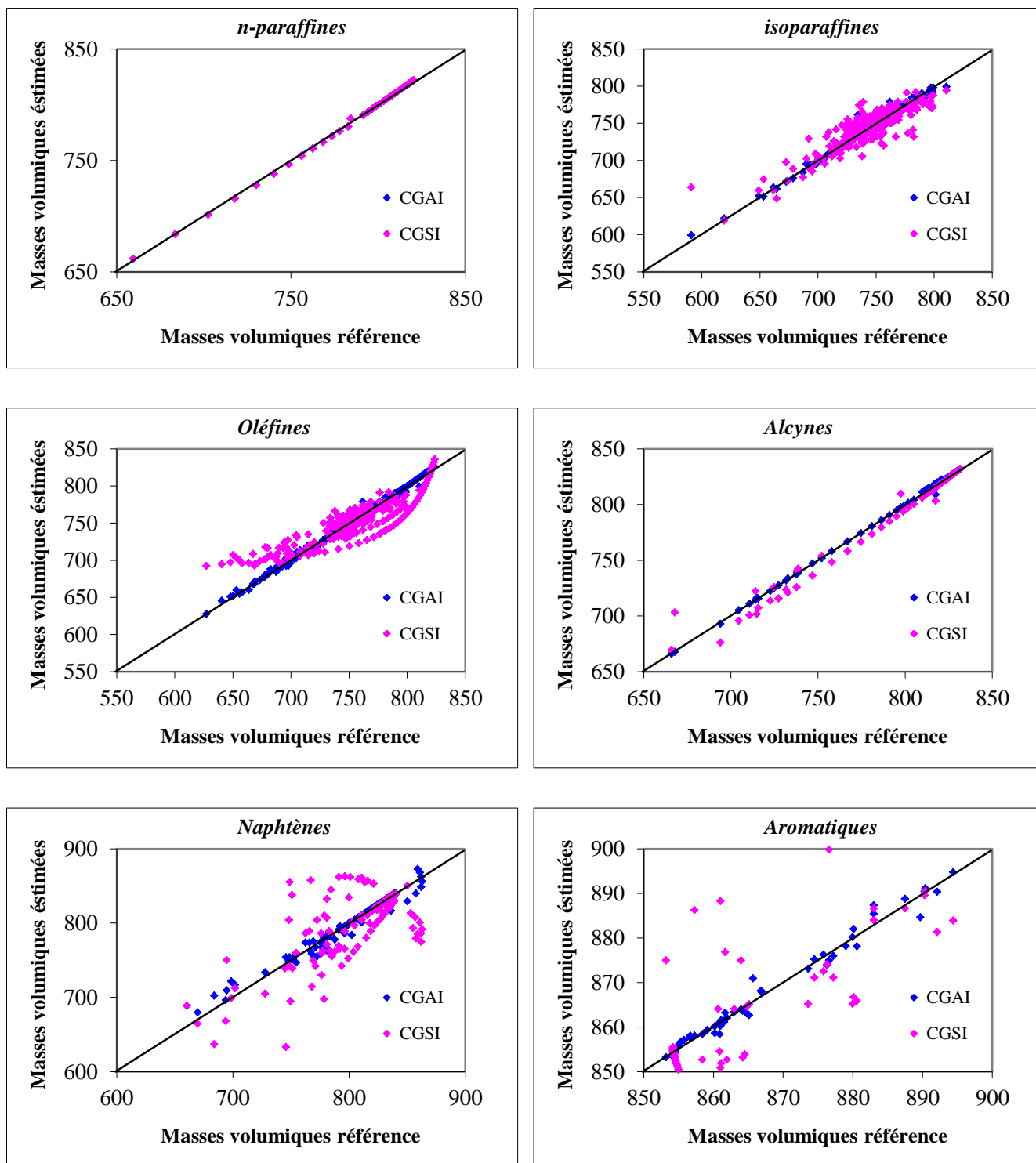
### ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs de la masse volumique à 20°C de paraffine (n-nonane) et d'oléfine (trans-2-hexene) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.34.

**Tableau IV.34** Exemples d'application du calcul de la masse volumique liquide à 20°C

| <i>1-Les Groupements</i>                             |                                      |              |   |                                      |              |  |
|--|--------------------------------------|--------------|---|--------------------------------------|--------------|--|
| n-nonane   |                                      |              | trans-2-hexene                                    |                                      |              |  |
| Groupement   | Nombre                               | Contribution | Groupement  | Nombre                               | Contribution |  |
| a  | -                                    | 2,2948E-01   | a   | -                                    | 1,7105E-02   |  |
| b  | -                                    | 7,6633E-02   | b   | -                                    | 9,5508E-02   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 7                                    | 1,4496E-02   | -CH <sub>3</sub>                                  | 2                                    | 7,9367E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 2                                    | 9,6101E-02   | -CH <sub>2</sub> -                                | 2                                    | 1,6511E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2                                    | 1,4496E-02   | trans   | 1                                    | -2,2944E-02  |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 5                                    | 1,1686E-01   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1                                    | 3,3676E-02   |  |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | 1                                    | -1,9710E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 1                                    | -3,5359E-02  |  |
| -  | -                                    | -            | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 1                                    | 2,3215E-03   |  |
| -  | -                                    | -            | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 1                                    | -9,3339E-03  |  |
| <i>2-Estimation de la masse volumique liquide</i>    |                                      |              |   |                                      |              |  |
|  | d <sub>20</sub> [kg/m <sup>3</sup> ] |              |   | d <sub>20</sub> [kg/m <sup>3</sup> ] |              |  |
| Référence  | 717,72                               |              |   | 677,95                               |              |  |
| Calculé  | 715,70                               |              |   | 680,49                               |              |  |
| AAD(%)   | <b>0,3</b>                           |              |   | <b>0,4</b>                           |              |  |





**Figure IV.21** Comparaison entre les masses volumiques référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.5.2 Volume molaire liquide à 20°C

**Tableau IV.35** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas du volume molaire liquide à 20°C

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 35                              | 294                             | 103                             | 50                              | 118                             | 72                              | 672     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 1,1                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.2    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 12,6                            | 0,1                             | 2,4     |
| Eq IV.3    | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 1,0                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.4    | 2,1                             | 0,4                             | 2,2                             | 1,2                             | 7,8                             | 0,2                             | 2,1     |
| Eq IV.5    | 5,3                             | 0,6                             | 4,4                             | 4,4                             | 15,2                            | 5,1                             | 4,7     |
| Eq IV.6    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.7    | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.8    | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.9    | 2,1                             | 0,5                             | 2,2                             | 1,2                             | 1,5                             | 0,2                             | 1,0     |
| Eq IV.10   | 5,3                             | 0,6                             | 4,4                             | 4,4                             | 4,7                             | 5,0                             | 2,9     |
| Eq IV.11   | 0,0                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.12   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.13   | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.14   | 1,0                             | 0,4                             | 2,2                             | 0,1                             | 0,9                             | 0,2                             | 0,7     |
| Eq IV.15   | 0,1                             | 0,6                             | 0,4                             | 0,3                             | 10,9                            | 0,2                             | 2,3     |
| Eq IV.16   | 0,0                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.17   | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.18   | 0,0                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.19   | 0,1                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.20   | 0,1                             | 0,6                             | 0,5                             | 0,5                             | 14,2                            | 0,2                             | 2,9     |

Après avoir sélectionné les équations ayant enregistré les plus grands écarts et, en prenant comme référence la corrélation de Riazi et Al Sakhaf (1995) pour la prédiction de la tension superficielle des hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonnée, nous avons pu sélectionner l'équation IV.6 comme étant la corrélation la plus appropriée pour estimer les volumes molaires des hydrocarbures purs.

La comparaison entre la corrélation établie et les corrélations de Skander et al (2004) et de Riazi et Al Sakhaf (1995), donnée dans le Tableau IV.6, montre que notre corrélation a amélioré la prédiction des volumes quel que soit le type d'hydrocarbure.

Les variations des volumes molaires expérimentales avec les méthodes CGSI et CGAI sont représentés sur les graphiques de la Figure IV.22 dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

**Tableau IV.36** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du volume molaire liquide à 20°C

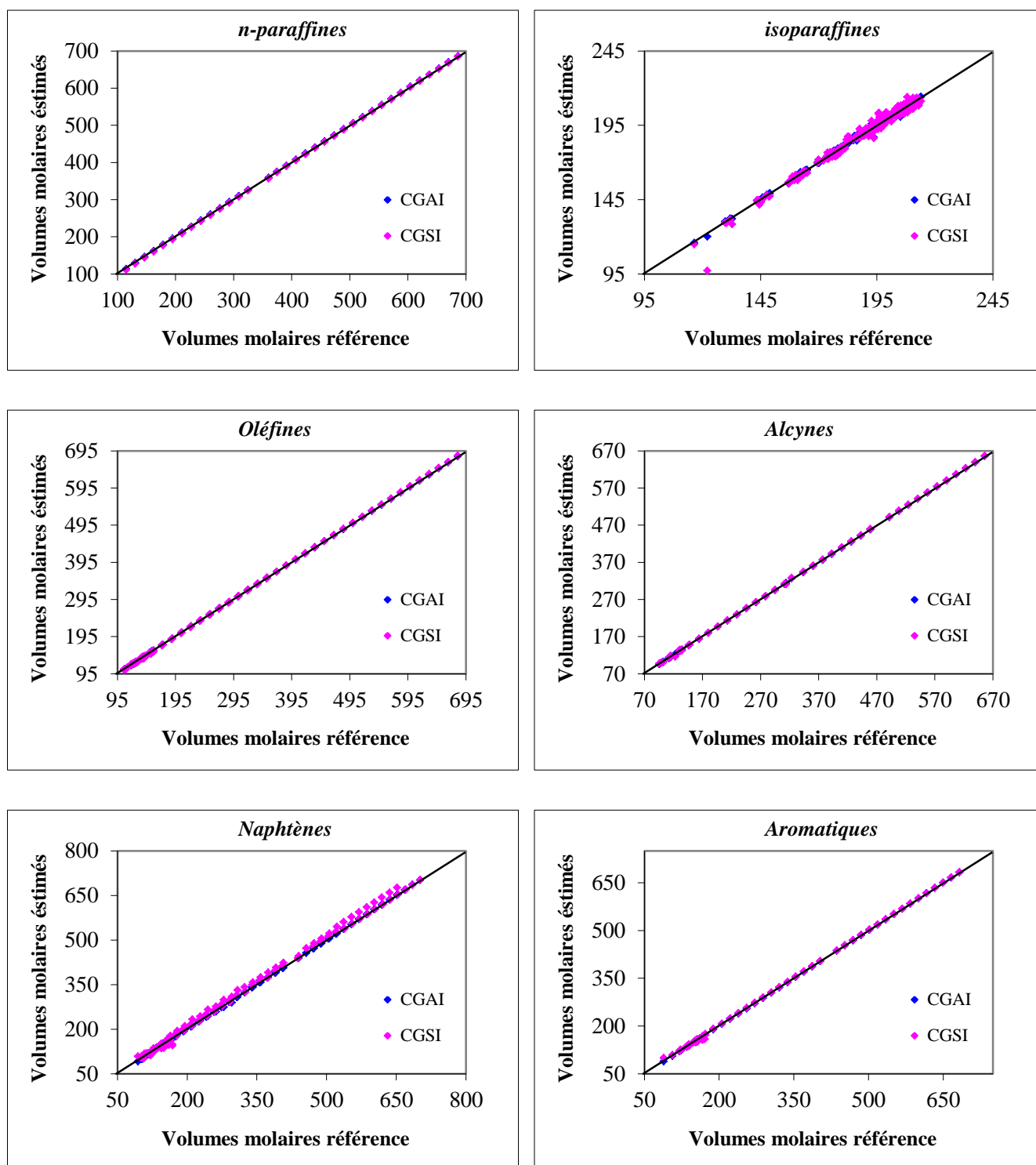
| Familles                  | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)    |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Intervalle                | C <sub>5</sub> -C <sub>90</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>7</sub> -C <sub>22</sub> | -          |
| Nb. Points                | <b>35</b>                       | <b>294</b>                      | <b>103</b>                      | <b>50</b>                       | <b>118</b>                      | <b>72</b>                       | <b>672</b> |
| CGAI                      | 0,2                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,1                             | <b>0,3</b> |
| Skander et al. (2004)     | 0,6                             | 0,9                             | 0,7                             | 0,7                             | 2,1                             | 1,1                             | <b>1,1</b> |
| Riazi et Al Sahhaf (1995) | 0,5                             | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -          |

### ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des volumes molaires liquides d'une paraffine (n-Pentadécane) et d'un alcyne (1-pentadécyne) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.37.

**Tableau IV.37** Exemples d'application du calcul de volume molaire liquide

| <i>1-Les Groupements</i>                             |   |              |  |   |              |
|--|---|--------------|--|---|--------------|
| n-Pentadécane  |   |              | 1-pentadécyne  |   |              |
| Groupement   | Nombre  | Contribution | Groupement   | Nombre  | Contribution |
| a  | -   | 9,5501E+01   | a  | -   | 1,5738E+00   |
| b  | -   | 1,0032E+02   | b  | -   | 1,6473E+00   |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 2   | -2,2493E-02  | -CH <sub>3</sub>                                     | 1   | 6,6238E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 13  | 7,4994E-02   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 12  | 1,0365E+01   |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2   | -2,2493E-02  | ≡CH  | 1   | 3,2586E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 11  | 8,8067E-02   | ≡C-  | 1   | 9,0495E+00   |
| -CH <sub>3</sub> .... -CH <sub>3</sub>               | 1   | -4,4986E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1   | 5,3088E+00   |
| -  | -   | -            | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 1   | 8,5808E+00   |
| -  | -   | -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 10  | -4,0970E-01  |
| -  | -   | -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 1   | 5,9349E+00   |
| <i>2-Estimation du volume molaire liquide)</i>       |   |              |  |   |              |
|  | V <sub>m</sub> [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol] |              |  | V <sub>m</sub> [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol] |              |
| Référence  | 276,5   |              |  | 262,1   |              |
| Calculé  | 276,9   |              |  | 262,2   |              |
| AAD(%)   | <b>0,2</b>  |              |  | <b>0,03</b>   |              |



**Figure IV.22** Comparaison entre les volumes molaires référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.5.3 Tension superficielle à 20°C

**Tableau IV.38** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la tension superficielle à 20°C

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                   | oléfines                        | Alcynes* | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 18                              | 36                             | 34                              | -        | 20                              | 38                              | 146     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | -        | C <sub>5</sub> -C <sub>16</sub> | C <sub>7</sub> -C <sub>24</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 4,5                             | 0,7                            | 3,3                             | -        | 5,1                             | 0,7                             | 2,2     |
| Eq IV.2    | 0,7                             | 0,2                            | 1,3                             | -        | 1,5                             | 0,7                             | 1,0     |
| Eq IV.3    | 0,9                             | 0,2                            | 1,5                             | -        | 1,5                             | 0,7                             | 1,3     |
| Eq IV.4    | 1,3                             | 0,4                            | 1,5                             | -        | 2,7                             | 0,8                             | 1,1     |
| Eq IV.5    | 1,1                             | 0,5                            | 1,5                             | -        | 5,4                             | 1,1                             | 1,5     |
| Eq IV.6    | 4,5                             | 0,6                            | 3,3                             | -        | 1,5                             | 0,7                             | 1,9     |
| Eq IV.7    | 0,7                             | 0,4                            | 1,3                             | -        | 1,6                             | 0,7                             | 1,0     |
| Eq IV.8    | 2,1                             | 0,4                            | 2,7                             | -        | 1,5                             | 0,7                             | 1,5     |
| Eq IV.9    | 1,3                             | 0,4                            | 1,4                             | -        | 1,5                             | 8,0                             | 2,9     |
| Eq IV.10   | 1,1                             | 0,5                            | 1,5                             | -        | 1,7                             | 1,1                             | 1,1     |
| Eq IV.11   | 0,2                             | 0,6                            | 1,4                             | -        | 1,5                             | 0,8                             | 1,5     |
| Eq IV.12   | 0,2                             | 0,6                            | 1,4                             | -        | 1,5                             | 0,8                             | 1,0     |
| Eq IV.13   | 0,1                             | 0,6                            | 1,5                             | -        | 1,5                             | 0,8                             | 1,0     |
| Eq IV.14   | 0,3                             | 0,7                            | 0,9                             | -        | 1,6                             | 0,8                             | 0,8     |
| Eq IV.15   | 0,7                             | 0,5                            | 1,5                             | -        | 1,7                             | 1,0                             | 1,3     |
| Eq IV.16   | 0,3                             | 0,6                            | 1,6                             | -        | 1,5                             | 0,8                             | 1,0     |
| Eq IV.17   | 0,1                             | 0,6                            | 1,4                             | -        | 1,5                             | 1,0                             | 1,1     |
| Eq IV.18   | 0,1                             | 0,7                            | 1,6                             | -        | 1,5                             | 1,0                             | 1,1     |
| Eq IV.19   | 0,2                             | 0,7                            | 1,3                             | -        | 1,6                             | 0,9                             | 1,0     |
| Eq IV.20   | 0,2                             | 0,6                            | 1,6                             | -        | 1,7                             | 1,0                             | 1,1     |

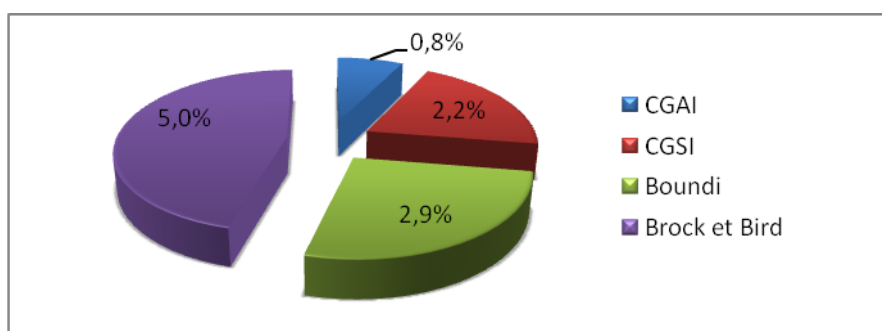
\*Il est à noter que pour la famille chimique alcynes, les valeurs de références n'existent pas dans les banques de données utilisées.

Les résultats du Tableau IV.38 montrent qu'en général les déviations enregistrées par les différentes équations sont satisfaisantes. Nous avons sélectionné l'équation qui fournit relativement les plus faibles écarts. En prenant comme référence l'équation de Riazi et Al Sahhaf (1995) pour la prédiction de la tension superficielle des hydrocarbures à longue chaînes hydrocarbonée, nous avons pu sélectionner l'équation IV.14 comme étant la corrélation la plus appropriée pour estimer les tensions superficielles des hydrocarbures purs. Les graphiques de la Figure IV.24 représentent la comparaison entre la méthode établie ainsi la méthode de contribution de groupes sans interactions (Skander et al 2004) et les données de tables des différentes familles chimiques.

La comparaison des résultats obtenus par l'application de la nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions, avec ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature (Tableau IV.39), nous a amené à confirmer que la méthode proposée est la plus adaptée pour l'estimation de la tension superficielle des hydrocarbures.

**Tableau IV.39** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la tension superficielle à 20°C

| Familles                  | n-paraffines                    | i-paraffines                   | oléfines                        | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%)    |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Intervalle                | C <sub>5</sub> -C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>16</sub> | C <sub>7</sub> -C <sub>24</sub> | -          |
| N <sup>br</sup> points    | 18                              | 36                             | 34                              | 20                              | 38                              | 146        |
| Méthode de CGAI           | 0,3                             | 0,7                            | 0,9                             | 1,6                             | 0,8                             | <b>0,8</b> |
| Méthode de CGSI (2004)    | 0,8                             | 1,8                            | 3,0                             | 2,7                             | 2,2                             | <b>2,2</b> |
| Boundi (1982)             | 4,08                            | 2,4                            | 3,2                             | 2,9                             | 2,4                             | <b>2,9</b> |
| Brock et Bird (1955)      | 6,05                            | 2,1                            | 5,6                             | 5,7                             | 6,4                             | <b>5,0</b> |
| Riazi et Al Sahhaf (1995) | 1,8                             | -                              | -                               | -                               | -                               | -          |



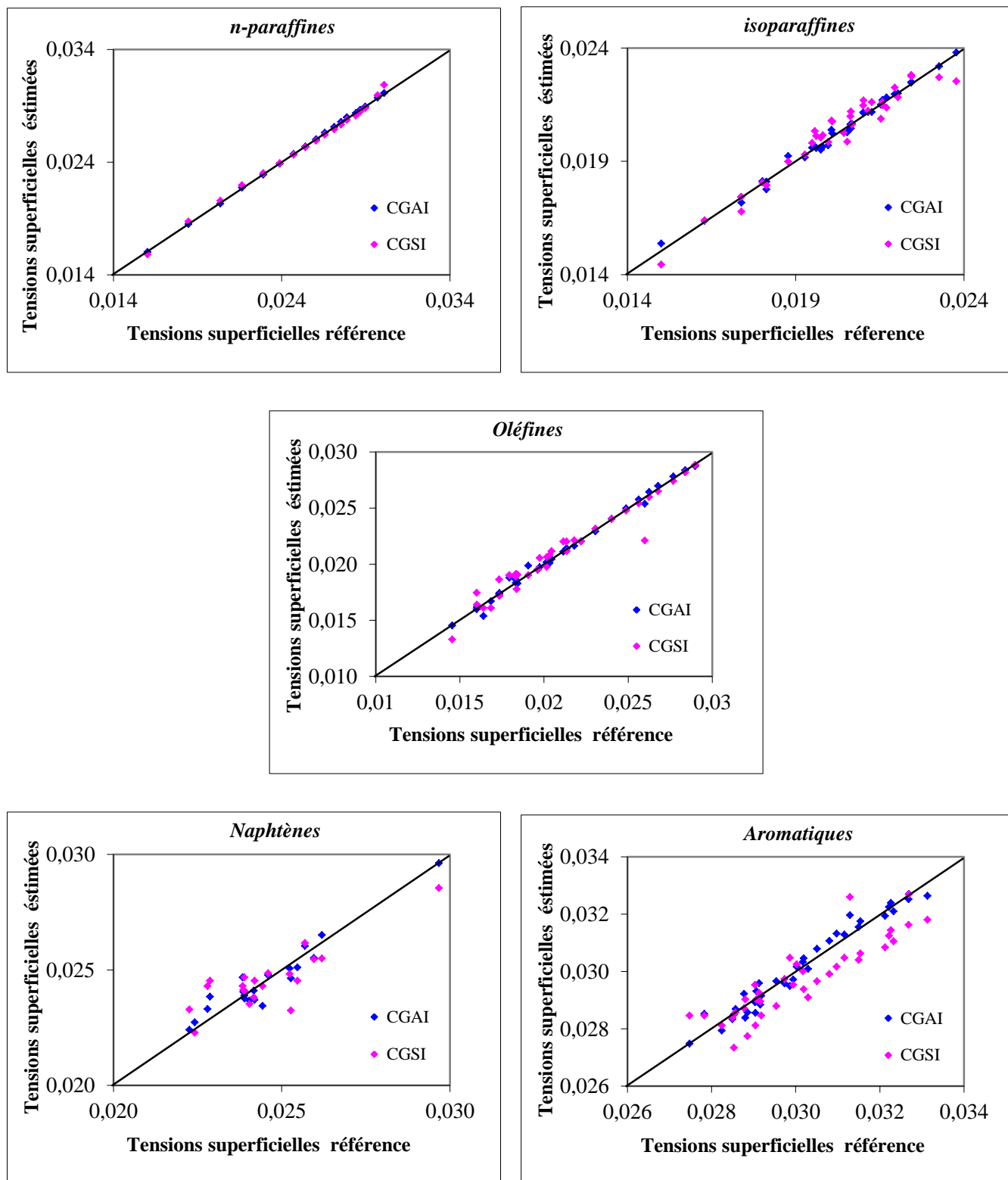
**Figure IV.23** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la tension superficielle pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

### ✚ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des tensions superficielles d'une isoparaffine (2,2,4,4 tétraméthylpentane) et d'un naphène (decylcyclohexane) et dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.40.

**Tableau IV.40** Exemples d'application du calcul de tension superficielle

| 1-Les Groupements                        |            |              |  |            |              |  |
|--|------------|--------------|--|------------|--------------|--|
| 2,2,4,4 tétraméthylpentane               |            |              | decylcyclohexane   |            |              |  |
| Groupement                               | Nombre     | Contribution | Groupement   | Nombre     | Contribution |  |
| a  | -          | 1,8936E+03   | a  | -          | 1,9554E+03   |  |
| b  | -          | 5,5927E+01   | b  | -          | 2,7868E+01   |  |
| c  | -          | -4,9371E+00  | c  | -          | 7,1317E+01   |  |
| m  | -          | 1,2937E+00   | m  | -          | 1,4735E+00   |  |
| -CH <sub>3</sub>                         | 6          | 1,5786E+01   | -CH <sub>3</sub>   | 1          | 1,4153E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                       | 1          | 1,0469E+01   | -CH <sub>2</sub> -   | 14         | 1,0857E+00   |  |
| >C<                                      | 2          | -2,5311E+01  | -CH<   | 1          | 4,1953E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>       | 6          | 6,9170E+00   | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub> | 3          | 8,7608E-02   |  |
| CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>       | 6          | 4,7501E+00   | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH) <sub>C</sub>               | 2          | 3,4454E-01   |  |
| -  | -          | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub>               | 1          | 5,2131E-01   |  |
| -  | -          | -            | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -             | 2          | 1,3043E-01   |  |
| -  | -          | -            | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -                | 1          | 2,5520E-01   |  |
| -  | -          | -            | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -             | 1          | 3,0039E-01   |  |
| -  | -          | -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -               | 7          | -1,5817E-01  |  |
| 2-Estimation de la tension superficielle |            |              |  |            |              |  |
|  | σ [N/m]    |              |  | σ [N/m]    |              |  |
| Référence                                | 0,019859   |              |  | 0,02863    |              |  |
| Calculé                                  | 0,020536   |              |  | 0,02962    |              |  |
| AAD(%)                                   | <b>1,2</b> |              |  | <b>0,2</b> |              |  |



**Figure IV.24** Comparaison entre les tensions superficielles référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

**IV.5.4 Viscosités à 100°F et 210°F**

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 naphthènes (n-alkylcyclohexanes) et les aromatiques (n-alkylbenzènes).

**IV.5.4.1 Viscosités à 100°F**

**Tableau IV.41** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas de la viscosités à 100°F

| Famille    | n-paraffines                    | oléfines                        | naphthènes                      | aromatiques                     | AAAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| Nb. Points | 25                              | 25                              | 25                              | 25                              | 100      |
| Intervalle | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | -        |
| Eq IV.1    | 71,9                            | 85,2                            | 50,4                            | 50,3                            | 64,5     |
| Eq IV.2    | 71,7                            | 84,5                            | 50,2                            | 50,1                            | 64,1     |
| Eq IV.3    | 24,8                            | 23,8                            | 6,0                             | 70,9                            | 31,4     |
| Eq IV.4    | 30,5                            | 33,3                            | 24,0                            | 19,1                            | 26,7     |
| Eq IV.5    | 58,7                            | 57,3                            | 38,6                            | 39,2                            | 48,5     |
| Eq IV.6    | 71,9                            | 85,2                            | 50,3                            | 50,3                            | 64,4     |
| Eq IV.7    | 71,8                            | 84,5                            | 9,3                             | 10,7                            | 44,1     |
| Eq IV.8    | 24,7                            | 25,2                            | 6,0                             | 74,8                            | 32,7     |
| Eq IV.9    | 30,5                            | 33,3                            | 23,8                            | 21,3                            | 27,2     |
| Eq IV.10   | 58,7                            | 57,2                            | 40,9                            | 37,3                            | 48,5     |
| Eq IV.11   | 16,0                            | 2,9                             | 24,0                            | 23,0                            | 16,5     |
| Eq IV.12   | 12,6                            | 1,1                             | 24,9                            | 5,4                             | 11,0     |
| Eq IV.13   | 2,2                             | 0,7                             | 6,0                             | 1,5                             | 2,6      |
| Eq IV.14   | 1,6                             | 1,6                             | 0,9                             | 1,1                             | 1,3      |
| Eq IV.15   | 4,0                             | 1,6                             | 6,1                             | 1,6                             | 3,3      |
| Eq IV.16   | 16,0                            | 2,8                             | 21,5                            | 1,2                             | 10,4     |
| Eq IV.17   | 12,7                            | 1,1                             | 50,6                            | 10,8                            | 18,8     |
| Eq IV.18   | 1,4                             | 2,7                             | 7,1                             | 1,5                             | 3,2      |
| Eq IV.19   | 1,8                             | 1,8                             | 1,4                             | 1,3                             | 1,6      |
| Eq IV.20   | 4,6                             | 1,3                             | 1,3                             | 0,8                             | 2,0      |

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation IV.14 a fourni relativement le plus faible écart moyen. De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation.

D'après Tableau IV.41 et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudié, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour la plus part des familles (n-paraffines, naphthènes et aromatiques). Les déviations enregistrées par l'équation proposée sont nettement plus faibles que celle obtenues par l'autre méthode, la méthode d'Orrick Erbar (1974) à donner quant à elle des déviations similaire à celle enregistrée par notre méthode s'agissant de la famille des 1-oléfines. Notre méthode reste tout de même, supérieure à cette dernière corrélation d'autre part son applicabilité à un plus grand nombre de structures chimiques.

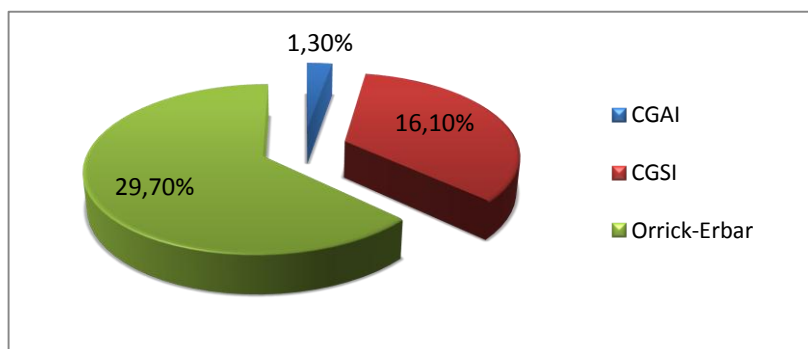
Nous constatons que les valeurs calculées et celles de référence se superposent sur tout l'intervalle des nombres d'atomes de carbone, ce qui confirme le bon choix de la corrélation établie pour les quatre familles chimiques.

Pour mieux mettre en évidence les valeurs calculées de l'équation IV.14, nous avons comparé la viscosité estimée avec les valeurs de référence, voir la Figure IV.26.



**Tableau IV.42** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les corrélations sélectionnées et d'autres méthodes de la littérature

| Famille                       | n-paraffines                    | Oléfines                        | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAD (%) |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Intervalle                    | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | -       |
| N <sup>br</sup> points        | 25                              | 25                              | 25                              | 25                              | 100     |
| Equation établie par la CGAI  | 1,6                             | 1,6                             | 0,9                             | 1,1                             | 1,3     |
| Equation établie par la CGSI  | 2,6                             | 14,1                            | 25,4                            | 22,4                            | 16,1    |
| Méthode d'Orrick-Erbar (1974) | 20,94                           | 11,75                           | 42,04                           | 44,18                           | 29,7    |



**Figure IV.25** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la viscosité à 100°F pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

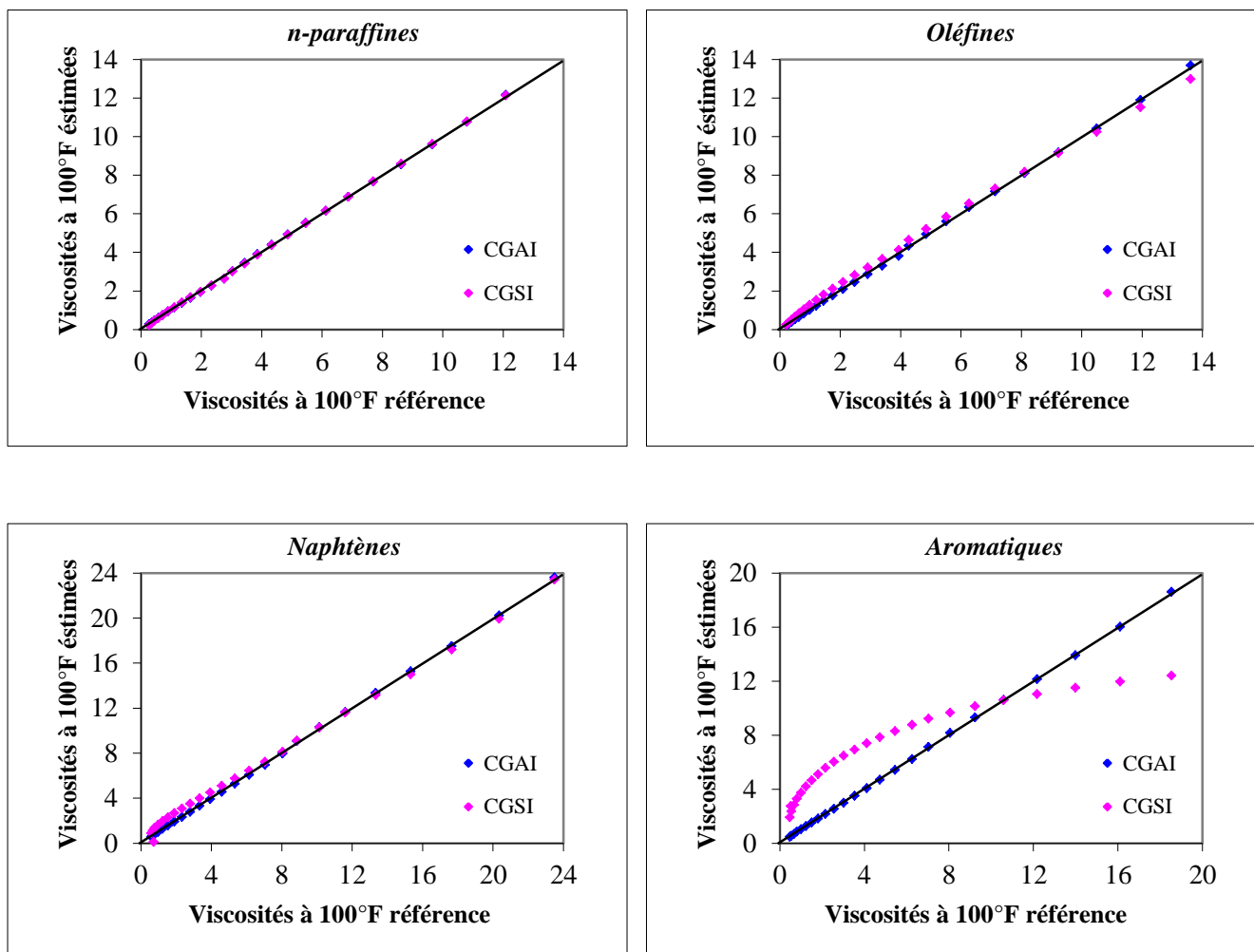
D'après le Tableau et la Figure précédents, et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudié, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour les familles étudiées (n-paraffines ; oléfines ; naphtènes et les aromatiques). Les déviations enregistrées par l'équation proposée sont nettement plus faibles que celles obtenues par d'autres méthodes de la littérature.

## ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 1-héptène et du heptylbenzène dont les groupements structuraux et d'interactions sont représentés dans le Tableau IV.43.

**Tableau IV.43** Exemples d'application du calcul de viscosité à 100°F

| <i>1-Les Groupements</i>                             |                  |              |  |                  |              |  |
|--|------------------|--------------|--|------------------|--------------|--|
| 1-héptène  |                  |              | heptylbenzène  |                  |              |  |
| Groupement   | Nombre           | Contribution | Groupement   | Nombre           | Contribution |  |
| a  | -                | -3,7929E+00  | a  | -                | 7,5520E+00   |  |
| b  | -                | 6,5001E+00   | b  | -                | 2,6646E+00   |  |
| c  | -                | 4,9846E-06   | c  | -                | 1,1582E-04   |  |
| m  | -                | 6,1904E+00   | m  | -                | 4,2108E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 1                | 3,8597E+00   | -CH <sub>2</sub> -   | 1                | -2,8124E-01  |  |
| CH <sub>2</sub> =                                    | 4                | -3,9036E-02  | CH <sub>2</sub> =  | 3                | 6,0559E+00   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 1                | 2,8602E+00   | -CH=   | 5                | 1,8528E+00   |  |
| -CH=   | 1                | 2,8602E+00   | =C<  | 1                | 8,7121E+00   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1                | -4,7262E-01  | =CH-CH=CH-   | 3                | 2,2092E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=               | 1                | 2,8602E+00   | =CH-CH=C-  | 1                | -1,2811E+00  |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2                | 2,8602E+00   | -CH=CH-C=  | 1                | -1,2811E+00  |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                 | 1                | 2,8602E+00   | -CH=C-CH=  | 1                | -1,2811E+00  |  |
| -  | -                | -            | (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub>  | 1                | -2,1870E+00  |  |
| -  | -                | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 4                | -7,0158E+00  |  |
| -  | -                | -            | CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =                | 1                | -7,9157E-01  |  |
| -  | -                | -            | -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -               | 1                | -7,9157E-01  |  |
| -  | -                | -            | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =              | 1                | -3,1878E+00  |  |
| <i>2-Estimation de la viscosité à 100°F</i>          |                  |              |  |                  |              |  |
|  | $v_{100°F}$ [cp] |              |  | $v_{100°F}$ [cp] |              |  |
| Référence  | 0,3              |              |  | 0,478            |              |  |
| Calculé  | 0,31             |              |  | 0,480            |              |  |
| AAD(%)   | <b>2,9</b>       |              |  | <b>0,4</b>       |              |  |



**Figure IV.26** Comparaison entre les viscosités à 100°F référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.5.4.2 Viscosités à 210°F

**Tableau IV.44** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de la Viscosités à 210°F

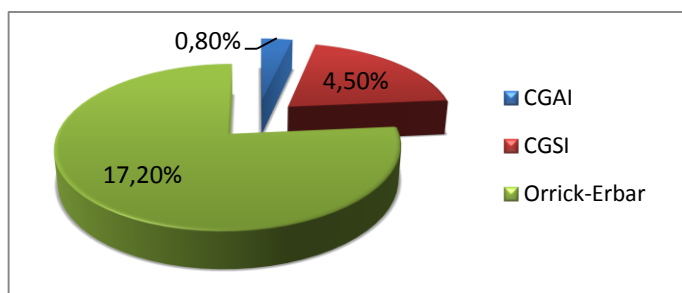
| Famille    | n-paraffines                    | oléfines                        | naphthènes                      | aromatiques                     | AAAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| Nb. Points | 25                              | 25                              | 25                              | 25                              | 100      |
| Intervalle | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | -        |
| Eq 3.1.1   | 38,3                            | 35,5                            | 18,8                            | 21,5                            | 28,5     |
| Eq 3.1.2   | 38,4                            | 6,1                             | 18,8                            | 21,5                            | 21,2     |
| Eq 3.1.3   | 13,9                            | 2,1                             | 3,0                             | 2,8                             | 5,5      |
| Eq 3.1.4   | 13,0                            | 11,2                            | 3,0                             | 3,4                             | 7,7      |
| Eq 3.1.5   | 31,3                            | 26,7                            | 11,9                            | 13,8                            | 20,9     |
| Eq 3.1.6   | 38,3                            | 35,5                            | 18,8                            | 21,5                            | 28,5     |
| Eq 3.1.7   | 38,3                            | 6,1                             | 1,3                             | 2,3                             | 12,0     |
| Eq 3.1.8   | 2,3                             | 2,1                             | 3,0                             | 2,8                             | 2,6      |
| Eq 3.1.9   | 13,0                            | 11,2                            | 3,0                             | 3,4                             | 7,7      |
| Eq 3.1.10  | 31,3                            | 26,7                            | 11,9                            | 13,7                            | 20,9     |
| Eq 3.1.11  | 8,3                             | 1,3                             | 15,1                            | 16,3                            | 10,3     |
| Eq 3.1.12  | 8,1                             | 0,4                             | 18,3                            | 0,7                             | 6,9      |
| Eq 3.1.13  | 0,6                             | 0,5                             | 3,0                             | 0,8                             | 1,2      |
| Eq 3.1.14  | 0,5                             | 0,7                             | 0,8                             | 1,1                             | 0,8      |
| Eq 3.1.15  | 1,2                             | 0,5                             | 0,8                             | 1,2                             | 0,9      |
| Eq 3.1.16  | 7,6                             | 0,8                             | 12,9                            | 0,7                             | 5,5      |
| Eq 3.1.17  | 6,3                             | 0,6                             | 18,8                            | 0,8                             | 6,6      |
| Eq 3.1.18  | 0,8                             | 0,7                             | 3,1                             | 0,8                             | 1,4      |
| Eq 3.1.19  | 0,9                             | 0,7                             | 0,9                             | 0,9                             | 0,9      |
| Eq 3.1.20  | 1,7                             | 0,5                             | 0,7                             | 0,7                             | 0,9      |

Le Tableau 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 IV.1, IV.2, IV.5, IV.6, IV.7, IV.10 et IV.11 qui sont supérieures à 10%. De ce fait, nous avons sélectionné l'équation IV.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 de notre corrélation [établie par la méthode de contribution de groupes avec interactions (CGAI)], avec la méthode de contribution de groupes d'Orrick-Erbar (1974), a montré que la corrélation proposée est plus précise. Les déviations fournies par les différentes méthodes sont représentées dans le Tableau suivant :

**Tableau IV.45** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les corrélations sélectionnées et d'autres méthodes de la littérature

| Famille                      | n-paraffines                    | Oléfines                        | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAAD (%) |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| Intervalle                   | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> | -        |
| N <sup>br</sup> 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     |



**Figure IV.27** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la viscosité à 210°F pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

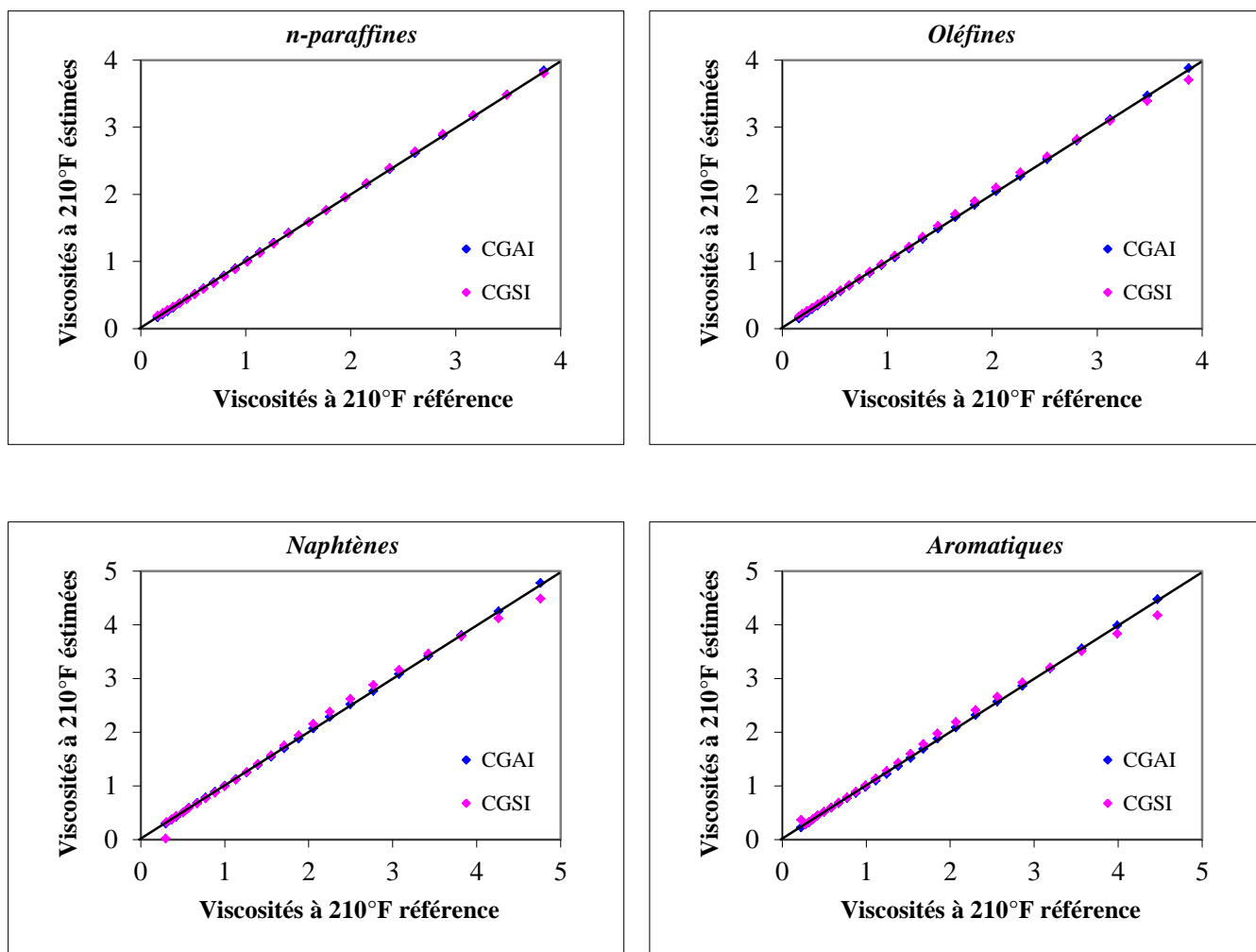
La comparaison entre la méthode de contribution de groupes avec et sans interactions, a montré que la corrélation proposée par la méthode de CGAI (équation IV.14) donne de meilleurs résultats (0,8%) par rapport à la référence. Cela signifie que les groupements principaux d'interactions et la distinction des groupements structuraux jouent un rôle important pour la prédiction des propriétés étudiées. La comparaison de notre corrélation et la corrélation de contribution de groupe sans interaction dans le cas des normales paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes est illustrée par la présentation graphique de la Figure IV.28.

## ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 1-héptène et du heptylbenzène dont les groupements structuraux et d'interactions sont représentés dans le Tableau IV.46.

**Tableau IV.46** Exemples d'application du calcul de viscosité à 210°F

| <i>1-Les Groupements</i>                             |                         |              |  |                         |              |  |
|--|-------------------------|--------------|--|-------------------------|--------------|--|
| 1-héptène  |                         |              | heptylbenzène  |                         |              |  |
| Groupement   | Nombre                  | Contribution | Groupement   | Nombre                  | Contribution |  |
| a  | -                       | -1,6696E+02  | a  | -                       | 1,5889E+02   |  |
| b  | -                       | 3,0780E+02   | b  | -                       | -7,4979E+00  |  |
| c  | -                       | 7,4220E+00   | c  | -                       | 6,1141E+03   |  |
| m  | -                       | 8,6554E+00   | m  | -                       | -1,1152E+00  |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 1                       | -1,7227E-01  | -CH <sub>2</sub> -   | 1                       | 1,3799E+00   |  |
| CH <sub>2</sub> =                                    | 4                       | 7,8501E-01   | CH <sub>2</sub> =  | 3                       | 8,0633E-01   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 1                       | 8,2766E-01   | -CH=   | 5                       | 4,3707E-01   |  |
| -CH=   | 1                       | -1,7227E-01  | =C<  | 1                       | 3,7764E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1                       | -8,1101E-01  | =CH-CH=CH-   | 3                       | 2,0583E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=               | 1                       | -1,7227E-01  | =CH-CH=C-  | 1                       | 1,3799E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2                       | -1,7227E-01  | -CH=CH-C=  | 1                       | 1,3799E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                 | 1                       | -1,7227E-01  | -CH=C-CH=  | 1                       | 1,3799E+00   |  |
| -  | -                       | -            | (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub>  | 1                       | 1,2073E+00   |  |
| -  | -                       | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>R</sub> | 4                       | 2,0504E-01   |  |
| -  | -                       | -            | CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =                | 1                       | -6,7071E-01  |  |
| -  | -                       | -            | -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -               | 1                       | -2,1419E-01  |  |
| -  | -                       | -            | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =              | 1                       | -6,7071E-01  |  |
| <i>2-Estimation de la viscosité à 210°F</i>          |                         |              |  |                         |              |  |
|  | v <sub>210°F</sub> [cp] |              |  | v <sub>210°F</sub> [cp] |              |  |
| Référence  | 0,190                   |              |  | 0,674                   |              |  |
| Calculé  | 0,1901                  |              |  | 0,677                   |              |  |
| AAD(%)   | <b>0,1</b>              |              |  | <b>0,4</b>              |              |  |



**Figure IV.28** Comparaison entre les viscosités à 210°F référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

### IV.6 Les propriétés optiques

Deux propriétés optiques étudiées, les indices de réfraction à 20°C et les indices de corrélations.

En effet, 674 hydrocarbures purs de différentes familles ont été collectés de la base de données TRC pour les indices de réfractons et Les valeurs des indices de corrélation des hydrocarbures purs ont été directement déduites des valeurs de cette dernière.

L'évaluation des propriétés optiques en fonction du nombre d'atomes de carbone à partir des banques de données est la suivante :

- Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. Il varie dans le même sens que la densité. La figure suivante montre l'évolution des indices de réfraction des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone.
- Les variations de l'indice corrélation à l'intérieur des trois principales familles d'hydrocarbures rencontrées dans les pétroles bruts sont les suivantes :

Paraffines : 0,267 - 0,273

Naphtènes : 0,278 - 0,308

Aromatiques : 0,298 - 0,362

Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires testées par rapport à la référence sont données respectivement dans les Tableau IV.47 et IV.50.

Les valeurs des contributions  $\Delta n_{20i}$  et  $\Delta I_i$  sont données en Annexe I.



## IV.6.1 Indice de réfraction à 20°C

**Tableau IV.47** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas de l'indice de réfraction à 20°C

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 36                              | 294                             | 103                             | 50                              | 119                             | 72                              | 674     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 7,3                             | 0,1                             | 1,5     |
| Eq IV.2    | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.3    | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.4    | 0,0                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,0                             | 1,2                             | 0,0                             | 0,5     |
| Eq IV.5    | 4,2                             | 0,5                             | 3,3                             | 2,9                             | 5,7                             | 1,9                             | 2,4     |
| Eq IV.6    | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.7    | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.8    | 0,1                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.9    | 0,0                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,0                             | 1,2                             | 0,0                             | 0,5     |
| Eq IV.10   | 4,2                             | 0,5                             | 3,3                             | 2,9                             | 2,7                             | 1,9                             | 1,9     |
| Eq IV.11   | 0,6                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,2     |
| Eq IV.12   | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 1,1                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.13   | 0,6                             | 0,2                             | 0,5                             | 0,6                             | 0,8                             | 0,3                             | 0,4     |
| Eq IV.14   | 0,0                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,0                             | 1,1                             | 0,0                             | 0,4     |
| Eq IV.15   | 0,0                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,9                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.16   | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,4                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.17   | 0,6                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.18   | 0,6                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,6                             | 0,8                             | 0,3                             | 0,3     |
| Eq IV.19   | 0,0                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,0                             | 1,1                             | 0,0                             | 0,4     |
| Eq IV.20   | 0,0                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,9                             | 0,1                             | 0,4     |

D'après les résultats précédents, nous pouvons remarquer que le premier critère de sélection (AAD% faible) semble être vérifié pour presque toutes les équations testées, Néanmoins, nous ne retiendrons dans un premier temps que celles qui ont fourni des écarts inférieurs à 1%.

La sélection de la meilleure corrélation sera donc basée principalement sur le 2<sup>ème</sup> critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. La valeur de l'indice de réfraction de 1,476, donnée par *Whuitier (1972)* et correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les indices des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées, est prise alors comme référence pour sélectionner la meilleure corrélation. Sur la base de cette référence, nous avons retenu l'équation IV.3 qui s'avère également la plus performante. Nous avons également représenté les variations des indices de réfractations expérimentales données par les tables par chaque méthode sur les graphiques de la Figure IV.29 pour les n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

**Tableau IV.48** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'indice de réfraction à 20°C

| Famille                       | n-paraffines                        | i-paraffines                        | Oléfines                            | Alcynes                             | Naphtènes                           | Aromatiques                         | AAD (%)    |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| <b>Intervalle</b>             | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>C<sub>6</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>N<sup>br</sup> points</b>  | <b>36</b>                           | <b>294</b>                          | <b>103</b>                          | <b>50</b>                           | <b>119</b>                          | <b>72</b>                           | <b>674</b> |
| <b>Méthode de CGAI</b>        | 0,1                                 | 0,1                                 | 0,1                                 | 0,1                                 | 0,5                                 | 0,1                                 | <b>0,2</b> |
| <b>Skander et al (2004)</b>   | 0,002                               | 0,2                                 | 0,2                                 | 0,3                                 | 0,6                                 | 0,4                                 | <b>0,3</b> |
| <b>Riazi Al Sahhaf (1995)</b> | 0,002                               | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -          |

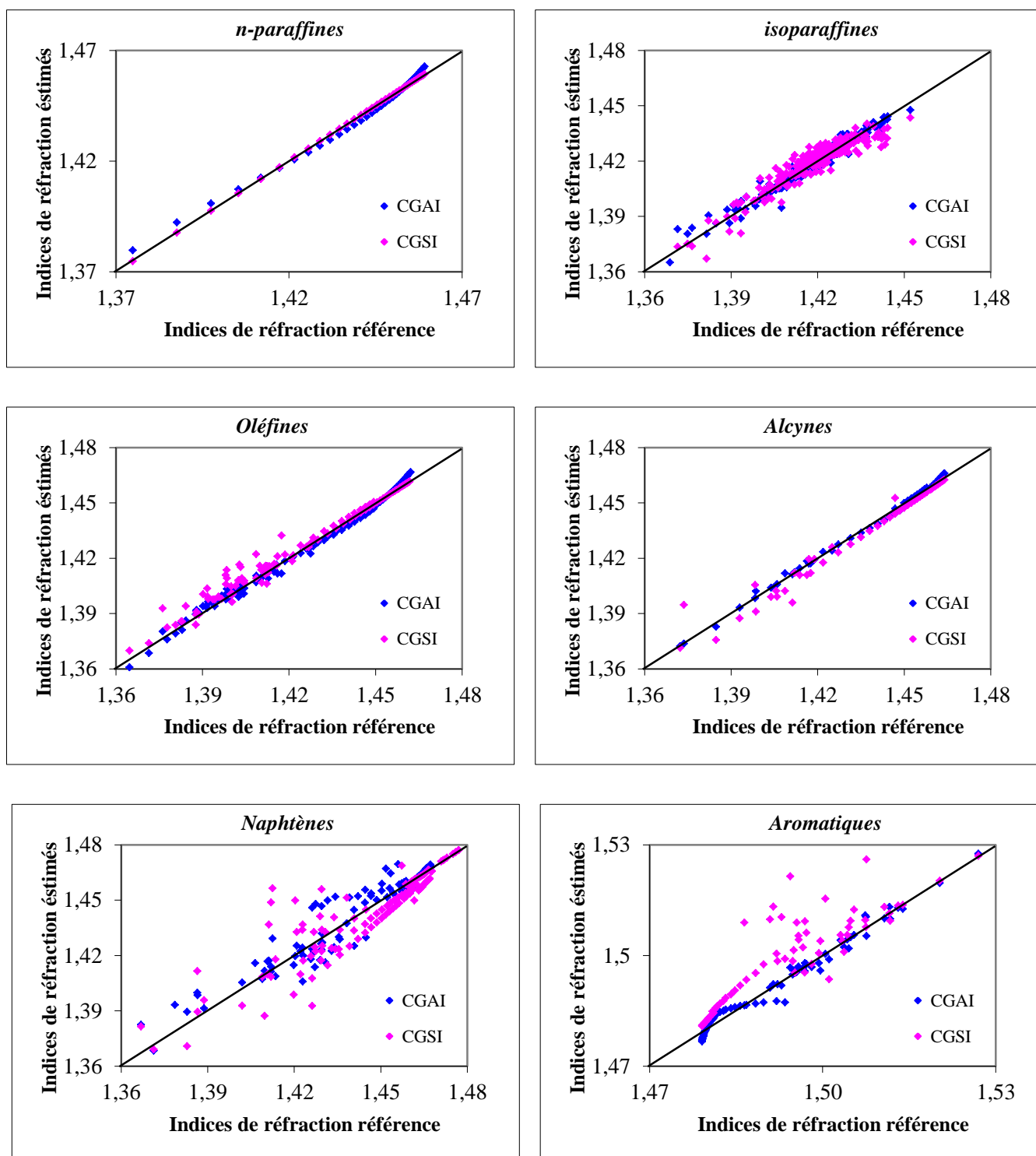
D'après le tableau précédent, nous remarquons que les déviations enregistrées par notre équation sont de même ordre de grandeur que celles obtenues par la corrélation de Skander et al (2004), à l'exception des n-paraffines pour lesquelles un écart nettement plus faible a été enregistré par cette dernière méthode ainsi que pour la corrélation de Riazi-Al Sahhaf (1995) pour la même famille chimique.

### ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs de l'indice de réfraction à 20°C de paraffine (n-tétracontane) et d'isoparaffine (3-méthylpentane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.49.

**Tableau IV.49** Exemples d'application de l'indice de réfraction à 20°C

| <i>1-Les Groupements</i>                               |                 |              |  |                 |              |
|--|-----------------|--------------|--|-----------------|--------------|
| n-tétracontane   |                 |              | 3-méthylpentane                        |                 |              |
| Groupement   | Nombre          | Contribution | Groupement                             | Nombre          | Contribution |
| p  | -               | -5,2879E+01  | p                                      | -               | -8,4128E+00  |
| b  | -               | 6,6794E+01   | b                                      | -               | 1,6782E+00   |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 2               | -4,1375E+04  | -CH <sub>3</sub>                       | 3               | 3,4782E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 38              | 8,0713E+04   | -CH <sub>2</sub> -                     | 2               | 3,3310E-01   |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 2               | -4,1375E+04  | -CH<                                   | 1               | -2,4225E+00  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 36              | 1,4663E+05   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -  | 2               | -4,2163E+00  |
| -CH <sub>3</sub> ...-CH <sub>3</sub>                   | 1               | -8,2749E+04  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-  | 2               | 3,5151E-01   |
| -  | -               | -            | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - | 1               | -1,2025E-01  |
| <i>2-Estimation de l'indice de réfraction à 20°C</i>   |                 |              |  |                 |              |
|  | n <sub>20</sub> |              |  | n <sub>20</sub> |              |
| Référence  | 1,4592          |              |  | 1,3765          |              |
| Calculé  | 1,4627          |              |  | 1,3838          |              |
| AAD(%)   | <b>0,2</b>      |              |  | <b>0,5</b>      |              |



**Figure IV.29** Comparaison entre les indices de réfraction à 20°C référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.6.2 Indice de corrélation I

**Tableau IV.50** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'indice de corrélation

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 35                              | 294                             | 103                             | 50                              | 119                             | 72                              | 673     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 2,0                             | 0,4                             | 1,5                             | 1,0                             | 7,0                             | 0,2                             | 1,8     |
| Eq IV.2    | 2,0                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,2                             | 1,4                             | 0,2                             | 0,6     |
| Eq IV.3    | 1,0                             | 0,4                             | 0,7                             | 0,6                             | 1,4                             | 0,2                             | 0,7     |
| Eq IV.4    | 0,1                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,0                             | 1,7                             | 0,1                             | 0,6     |
| Eq IV.5    | 3,3                             | 0,4                             | 2,7                             | 2,4                             | 6,1                             | 2,0                             | 2,3     |
| Eq IV.6    | 2,0                             | 0,4                             | 1,5                             | 1,0                             | 1,6                             | 0,2                             | 0,9     |
| Eq IV.7    | 1,9                             | 0,4                             | 1,5                             | 1,0                             | 1,7                             | 0,2                             | 0,9     |
| Eq IV.8    | 1,7                             | 0,4                             | 1,5                             | 1,0                             | 1,6                             | 0,2                             | 0,9     |
| Eq IV.9    | 0,1                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,0                             | 1,3                             | 0,1                             | 0,6     |
| Eq IV.10   | 3,3                             | 0,4                             | 2,8                             | 2,4                             | 2,6                             | 2,0                             | 1,6     |
| Eq IV.11   | 2,0                             | 0,4                             | 0,7                             | 0,5                             | 1,4                             | 0,2                             | 0,7     |
| Eq IV.12   | 1,0                             | 0,4                             | 0,7                             | 0,5                             | 1,4                             | 0,2                             | 0,7     |
| Eq IV.13   | 1,6                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,1                             | 1,7                             | 0,2                             | 0,7     |
| Eq IV.14   | 0,0                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,0                             | 1,4                             | 0,1                             | 0,6     |
| Eq IV.15   | 0,1                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,3                             | 1,3                             | 0,1                             | 0,5     |
| Eq IV.16   | 2,0                             | 0,4                             | 2,8                             | 1,0                             | 1,4                             | 0,4                             | 1,1     |
| Eq IV.17   | 0,7                             | 0,4                             | 1,4                             | 1,0                             | 1,4                             | 0,3                             | 0,8     |
| Eq IV.18   | 1,1                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,1                             | 1,4                             | 0,3                             | 0,6     |
| Eq IV.19   | 0,0                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,0                             | 1,4                             | 0,1                             | 0,6     |
| Eq IV.20   | 0,1                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,3                             | 1,3                             | 0,1                             | 0,5     |

D'après les résultats précédents, il est clair que toutes les équations ont donné des déviations moyennes faibles (AAD% faible) par rapport aux données des tables, de ce fait, la sélection d'une équation pour la prédiction de l'indice de corrélation sera basée sur le pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures à haut poids moléculaire. Pour cela, nous avons pris comme référence n=1,476, la valeur limite vers laquelle convergent les hydrocarbures à haut poids moléculaire pour déduire la valeur limite de

$$I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) = 0,282$$

En se basant sur ce critère nous avons sélectionné l'équation IV.15 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de l'indice de corrélation.

La comparaison des valeurs des tables celles enregistrée par les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'indice de corrélation est illustrée graphiquement sur Figure IV.30.

Après avoir établi la corrélation, nous l'avons comparé à d'autres corrélations de la littérature. Les déviations absolues moyennes enregistrées par chaque corrélation sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau IV. 51** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'indice de corrélation

| Famille                         | n-paraffines                         | i-paraffines                        | Oléfines                            | Alcyne                              | Naphtènes                           | Aromatiques                         | AAD (%)    |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| <b>Intervalle</b>               | <b>C<sub>5</sub>- C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>C<sub>6</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>N<sup>br</sup> points</b>    | <b>35</b>                            | <b>294</b>                          | <b>103</b>                          | <b>50</b>                           | <b>119</b>                          | <b>72</b>                           | <b>673</b> |
| <b>Méthode de CGAI</b>          | 0,1                                  | 0,4                                 | 0,2                                 | 0,3                                 | 1,3                                 | 0,1                                 | <b>0,5</b> |
| <b>Skander et al (2004)</b>     | 0,01                                 | 0,8                                 | 1,1                                 | 1,2                                 | 1,4                                 | 1,4                                 | <b>1,0</b> |
| <b>Riazi et Al Sahhaf(1995)</b> | 0,01                                 | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -          |

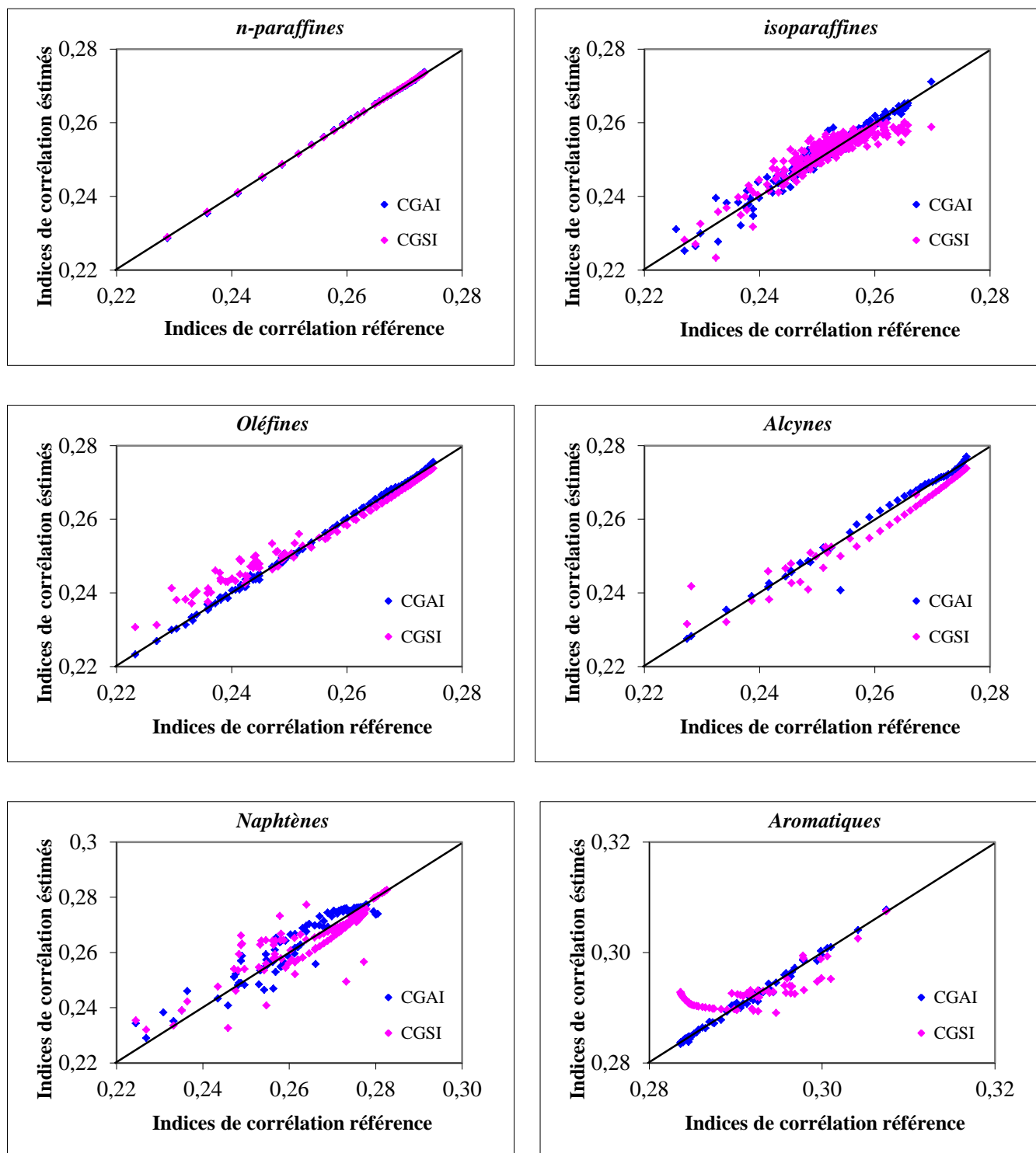
Le Tableau IV.51 montre bien que notre équation semble performante par rapport à la corrélation de Riazi et Al Sahhaf, elle donne de très faibles erreurs pour toutes les familles d'hydrocarbures.

### ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs de de l'indice de corrélation d'oléfine (1-tetracontene) et d'alcyne (1-tetracontyne) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.52.

**Tableau IV.52** Exemples d'application du calcul de l'indice de corrélation

| <i>1-Les Groupements</i>                             |            |              |  |            |              |  |
|--|------------|--------------|--|------------|--------------|--|
| 1-tetracontene                                       |            |              | 1-tetracontyne                                       |            |              |  |
| Groupement   | Nombre     | Contribution | Groupement   | Nombre     | Contribution |  |
| a  | -          | -3,5143E+02  | a  | -          | -1,1364E+03  |  |
| b  | -          | -1,9966E+01  | b  | -          | -2,1431E+01  |  |
| c  | -          | 2,5694E+02   | c  | -          | 2,8001E+02   |  |
| m  | -          | 6,3301E-01   | m  | -          | 6,3746E-01   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 1          | 4,5613E+00   | -CH <sub>3</sub>                                     | 1          | 6,7512E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 37         | 3,5496E+00   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 37         | 4,7774E+00   |  |
| =CH <sub>2</sub>                                     | 1          | 1,1082E+01   | ≡CH  | 1          | 1,0533E+01   |  |
| =CH-   | 1          | 1,0204E+01   | ≡C-  | 1          | 9,5537E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 35         | 3,3769E-01   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 35         | -1,4831E-01  |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1          | -4,4550E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1          | 5,5437E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=               | 1          | 9,7907E-02   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 1          | 4,5176E+00   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                 | 1          | -1,4341E-01  | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 1          | 1,0753E+01   |  |
| <i>2-Estimation de l'indice de corrélation</i>       |            |              |  |            |              |  |
|  | <b>I</b>   |              |  | <b>I</b>   |              |  |
| Référence  | 0,2750     |              |  | 0,2760     |              |  |
| Calculé  | 0,2755     |              |  | 0,2770     |              |  |
| AAD(%)   | <b>0,2</b> |              |  | <b>0,4</b> |              |  |



**Figure IV.30** Comparaison entre les indices de corrélation référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.7 Les propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques étudiées sont les capacités calorifiques standards, les pouvoirs calorifiques supérieurs standards et les pouvoirs calorifiques inférieurs standards, ces propriétés ont été recueillies exclusivement de la banque de données TRC et analysées selon la procédure de régression décrite au début de ce chapitre.

L'évaluation des propriétés thermodynamiques en fonction du nombre d'atomes de carbone à partir des banques de données est la suivante :

- La capacité calorifique à pression constante  $C_p$  est la plus fréquemment utilisée, notamment à la température standard de 298 K. Les valeurs de cette dernière ont été tabulées pour un grand nombre de composés pris à l'état de gaz parfaits. Elles croissent avec le nombre d'atomes de carbone et augmentent des aromatiques aux paraffines.
- Le pouvoir calorifique augmente avec le nombre de carbone et, à même nombre de carbone, croit des aromatiques aux paraffines.

Comme pour les propriétés précédentes, nous avons dans une première étape, sélectionné les équations qui donnent relativement les plus faibles écarts. Concernant le deuxième critère de sélection, nous avons pris comme référence pour la capacité calorifique la corrélation de Joback (1984), pour le pouvoir calorifique supérieur et inférieurs nous avons basé sur la corrélation de Cardozo (1986) ayant été validée jusqu'à l'hydrocarbure à 66 atomes de carbone.

En se basant sur ce deuxième critère, nous avons sélectionné les équations pour chaque propriété comme étant les meilleures corrélations pour la prédiction de la capacité calorifique et le pouvoir calorifique supérieur et inférieurs.

Les déviations absolues moyennes fournies par les vingt équations de contribution de groupes et enregistrées par rapport aux données des tables pour chaque propriété étudiée sont reportées dans les Tableaux IV.53, IV.56 et IV.59.

Les valeurs des contributions  $\Delta C_p^\circ$ ,  $\Delta PCI_i$  et  $\Delta PCS_i$  sont données en Annexe I.

## IV.7.1 Capacité calorifique standard du gaz parfait

**Tableau IV.53** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F( $\theta$ ) dans le cas de la capacité calorifique standard du gaz parfait

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphtènes                       | aromatiques                     | AAAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| Nb. Points | 19                              | 296                             | 37                              | 28                              | 51                              | 53                              | 484      |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -        |
| Eq IV.1    | 0,4                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,4                             | 2,7                             | 0,7                             | 1,1      |
| Eq IV.2    | 0,5                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,3                             | 6,6                             | 0,7                             | 1,5      |
| Eq IV.3    | 0,2                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 2,7                             | 0,6                             | 1,1      |
| Eq IV.4    | 0,4                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,7                             | 9,3                             | 1,1                             | 1,9      |
| Eq IV.5    | 6,5                             | 1,3                             | 2,3                             | 3,9                             | 14,6                            | 2,7                             | 3,3      |
| Eq IV.6    | 0,4                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,4                             | 2,7                             | 0,7                             | 1,1      |
| Eq IV.7    | 0,4                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,4                             | 2,8                             | 0,7                             | 1,1      |
| Eq IV.8    | 0,2                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 2,8                             | 0,6                             | 1,1      |
| Eq IV.9    | 0,4                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,7                             | 3,2                             | 1,2                             | 1,2      |
| Eq IV.10   | 6,5                             | 1,3                             | 2,3                             | 3,9                             | 5,0                             | 2,7                             | 2,3      |
| Eq IV.11   | 0,2                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 2,8                             | 0,6                             | 1,1      |
| Eq IV.12   | 0,4                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 2,3                             | 0,6                             | 1,1      |
| Eq IV.13   | 0,2                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,3                             | 2,1                             | 0,7                             | 1,0      |
| Eq IV.14   | 0,4                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,3                             | 2,1                             | 0,7                             | 1,0      |
| Eq IV.15   | 0,3                             | 1,2                             | 0,4                             | 0,6                             | 2,8                             | 0,6                             | 1,2      |
| Eq IV.16   | 0,2                             | 1,1                             | 0,8                             | 0,4                             | 2,8                             | 0,6                             | 1,1      |
| Eq IV.17   | 0,5                             | 1,1                             | 0,9                             | 0,3                             | 2,2                             | 1,0                             | 1,1      |
| Eq IV.18   | 0,2                             | 1,1                             | 0,9                             | 0,3                             | 2,4                             | 0,7                             | 1,1      |
| Eq IV.19   | 0,4                             | 1,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 2,9                             | 0,7                             | 1,1      |
| Eq IV.20   | 0,1                             | 1,2                             | 0,9                             | 0,6                             | 2,8                             | 0,7                             | 1,2      |

Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes avec interactions par rapport aux données de référence sont la plupart de l'ordre de 1% et en appliquant les deux critères de sélection nous avons pu sélectionner l'équation IV.14 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la capacité calorifique standard des hydrocarbures purs de types n-paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphtènes et aromatiques.

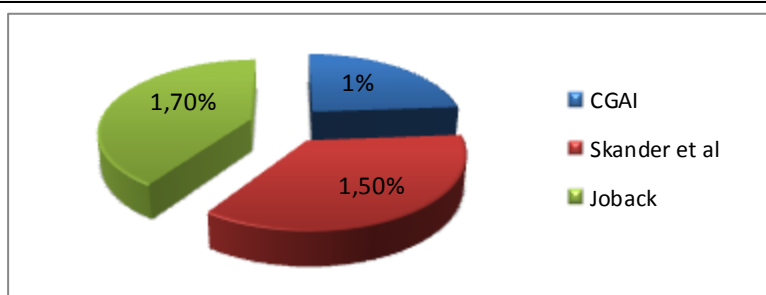
Dans le Tableau IV.54 nous avons comparé notre corrélation établie par rapport à la corrélation de Skander et al (2004) et la corrélation de Joback (1984), nous remarquons que la méthode de contributions avec interactions est la plus précise particulièrement dans le cas des oléfines, alcynes, naphtènes et aromatique. Concernant les isoparaffines sont similaires par rapport les trois méthodes, et pour les paraffines la corrélation de Skander et al donne de plus faible écart.

La Comparaison entre les capacités calorifiques expérimentales et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs sont représentées graphiquement sur la Figure IV.32.



**Tableau IV.54** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la capacité calorifique standard du gaz parfait

| Famille                | n-paraffines                    | i-paraffines                    | Oléfines                        | alcynes                         | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAD (%) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Intervalle             | C <sub>5</sub> -C <sub>28</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| N <sup>br</sup> points | 19                              | 296                             | 37                              | 28                              | 51                              | 53                              | 484     |
| Méthode de CGAI        | 0,4                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,3                             | 2,1                             | 0,7                             | 1,0     |
| Skander et al (2004)   | 0,004                           | 1,2                             | 2,0                             | 1,1                             | 3,8                             | 1,1                             | 1,5     |
| Joback (1984)          | 0,8                             | 1,3                             | 2,6                             | 1,5                             | 4,0                             | 1,9                             | 1,7     |



**Figure IV.31** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la capacité calorifique standard du gaz parfait pour les hydrocarbures purs des différentes méthodes

### Exemples d'application

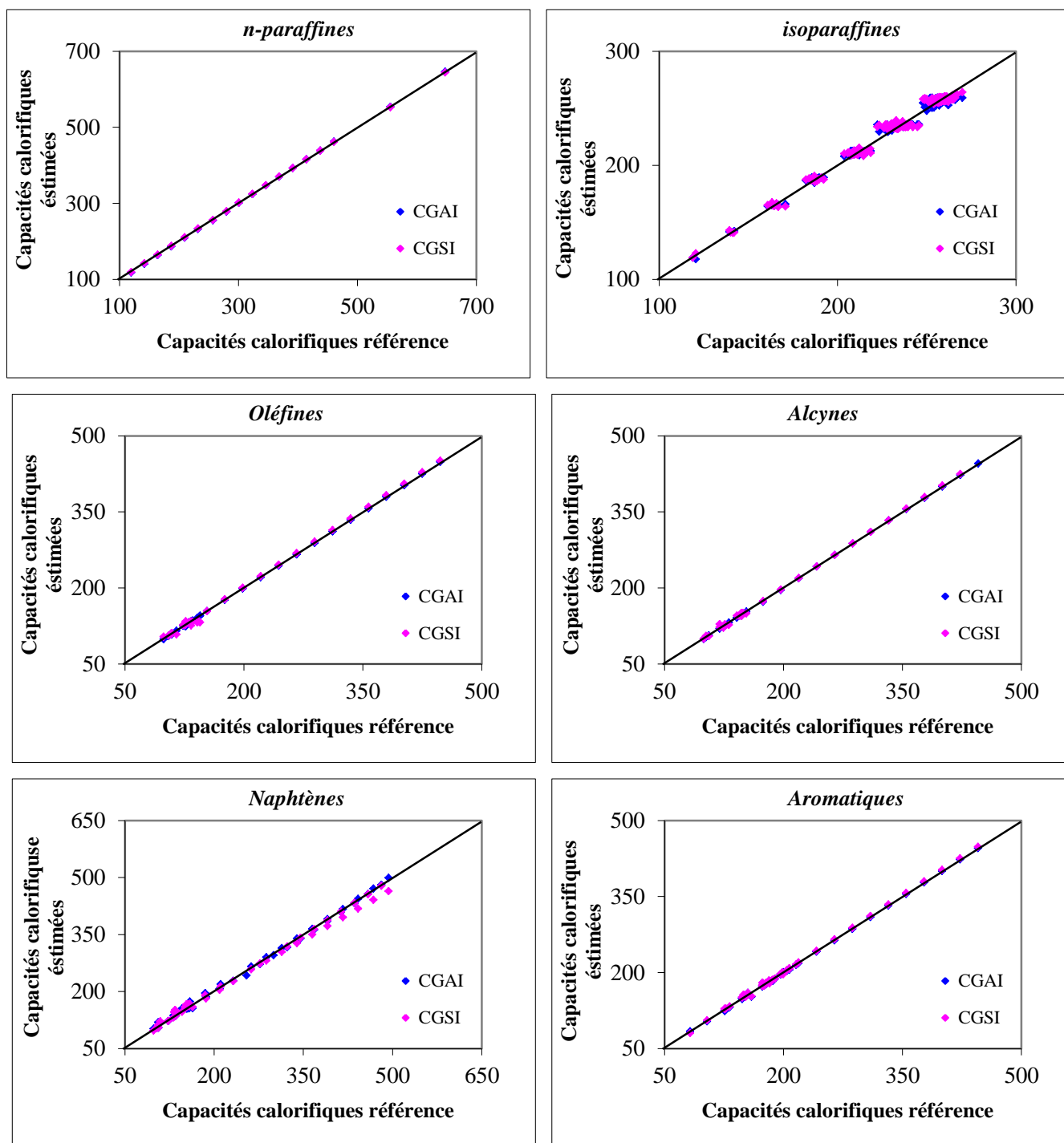
Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs de de la capacité calorifique de naphtène (n-propylcyclohexane) et d'aromatique (n-propylbenzene) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.55.

**Tableau IV.55** Exemples d'application du calcul de la capacité calorifique

| <i>1-Les Groupements</i>  |        |              |   |        |              |
|---|--------|--------------|---|--------|--------------|
| n-propylcyclohexane   |        |              | n-propylbenzene                                     |        |              |
| Groupement  | Nombre | Contribution | Groupement  | Nombre | Contribution |
| a   | -      | 1,1685E-01   | a   | -      | -1,0822E-01  |
| b   | -      | -2,4534E-01  | b   | -      | 8,8619E-02   |
| c   | -      | 7,1968E-01   | c   | -      | 1,6931E+00   |
| m   | -      | 5,6644E-01   | m   | -      | -9,8742E-01  |
| -CH <sub>3</sub>  | 1      | 1,3677E-01   | -CH <sub>3</sub>                                    | 1      | -1,5781E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -  | 7      | 7,5440E-01   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 2      | 2,3925E-01   |
| -CH<  | 1      | 1,1920E-01   | =CH-  | 5      | 5,3266E-01   |
| (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -) <sub>C</sub> | 3      | -3,7128E-01  | =C<   | 1      | 7,1414E-01   |
| (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-) <sub>C</sub>               | 2      | 3,9727E-01   | (CH-CH=CH-) <sub>C</sub>                            | 3      | -2,0178E-01  |
| (-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -) <sub>C</sub>               | 1      | 4,4857E-02   | (CH-CH=C-) <sub>C</sub>                             | 1      | 1,6544E-01   |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -                 | 1      | -1,6688E+00  | (CH=CH-C=) <sub>C</sub>                             | 1      | -2,2120E-01  |
| -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -              | 2      | -8,8919E-01  | (CH=C-CH=) <sub>C</sub>                             | 1      | -3,6253E-01  |
| -   | -      | -            | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1      | -1,3839E-01  |
| -   | -      | -            | -CH <sub>2R</sub> -C-CH=                            | 1      | -3,9803E-02  |
| -   | -      | -            | -CH <sub>2R</sub> -C=CH-                            | 1      | -9,1263E-02  |

| <i>2-Estimation de la capacité calorifique standard du gaz parfait</i> |              |              |
|--|--------------|--------------|
|  | Cp [j/mol.K] | Cp [j/mol.K] |
| Référence  | 186,6        | 152,3        |
| Calculé  | 185,6        | 153,2        |
| AAD(%)   | <b>0,6</b>   | <b>0,6</b>   |



**Figure IV.32** Comparaison entre les capacités calorifiques référence et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.7.2 Pouvoir calorifique supérieur standard

**Tableau IV.56** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas du pouvoir calorifique supérieur standard

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 14                              | 292                             | 68                              | 27                              | 63                              | 53                              | 517     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.2    | 0,2                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 4,9                             | 0,9                             | 0,7     |
| Eq IV.3    | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.4    | 0,2                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 12,8                            | 0,2                             | 1,6     |
| Eq IV.5    | 3,7                             | 0,4                             | 2,1                             | 3,2                             | 15,9                            | 1,5                             | 2,9     |
| Eq IV.6    | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.7    | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.8    | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.9    | 0,2                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1     |
| Eq IV.10   | 3,7                             | 0,5                             | 2,1                             | 3,2                             | 2,1                             | 1,6                             | 1,2     |
| Eq IV.11   | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.12   | 0,0                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.13   | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.14   | 0,2                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.15   | 2,2                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,5                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.16   | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.17   | 0,0                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.18   | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,1     |
| Eq IV.19   | 0,2                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.20   | 1,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,5                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,3     |

La plupart des équations testées ont fourni des écarts de l'ordre de 0,3% par rapport aux données des tables. Nous avons sélectionné l'équation IV.3 comme la corrélation de contribution de groupes la plus appropriée pour estimer le pouvoir calorifique supérieur des hydrocarbures purs.

La Comparaison entre les pouvoirs calorifiques supérieurs expérimentaux et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs sont représentées graphiquement sur la Figure IV.33.

Dans le Tableau IV.57, nous avons comparé la corrélation proposée CGAI par rapport à la corrélation de Skander et al (2004) et la corrélation de contribution de groupes de Cardozo (1986). Les précisions des deux méthodes sont du même ordre de grandeur pour les n-paraffines et les naphthènes, à l'exception des autres familles pour lesquels l'équation établie est plus performante.

**Tableau IV.57** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du pouvoir calorifique supérieur standard

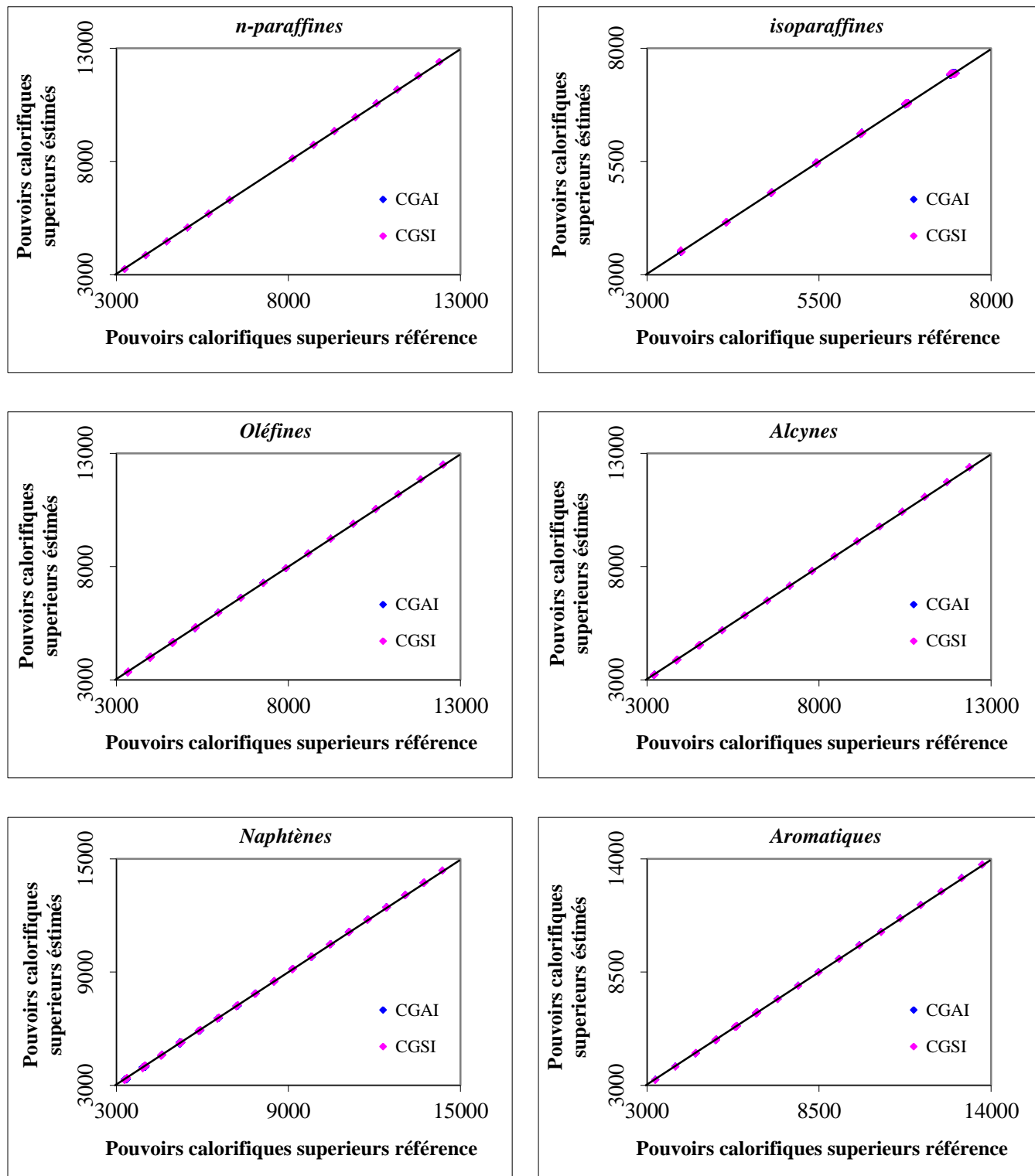
| Famille                | n-paraffines                    | i-paraffines                    | Oléfines                        | alcynes                         | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAD (%) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Intervalle             | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| N <sup>br</sup> points | 14                              | 292                             | 68                              | 27                              | 63                              | 53                              | 517     |
| Méthode de CGAI        | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,0                             | 0,07    |
| Skander et al (2004)   | 0,0                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,11    |
| Cardozo (1986)         | 0,1                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,2                             | 2,7                             | 0,8                             | 0,56    |

### Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs du pouvoir calorifique supérieur standard de n-paraffine (n-Octadécane) et d'isoparaffine (2,3,7-triméthyl-octane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.58.

**Tableau IV.58** Exemples d'application du pouvoir calorifique supérieur standard

| 1-Les Groupements                                      |                          |              |  |                          |              |  |
|--|--------------------------|--------------|--|--------------------------|--------------|--|
| n-Octadécane   |                          |              | 2,3,7-triméthyl-octane                               |                          |              |  |
| Groupement   | Nombre                   | Contribution | Groupement   | Nombre                   | Contribution |  |
| p  | -                        | -1,0002E+00  | p  | -                        | -9,9303E-01  |  |
| b  | -                        | 4,0211E+00   | b  | -                        | 1,3983E+03   |  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 2                        | 8,7780E+01   | -CH <sub>3</sub>                                     | 5                        | 5,2020E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 16                       | 6,5329E+01   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 3                        | 4,3989E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | 2                        | 8,7780E+01   | -CH<   | 3                        | 3,5727E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 14                       | 8,6575E+01   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 3                        | -1,5212E-03  |  |
| -CH <sub>3</sub> ...-CH <sub>3</sub>                   | 1                        | 1,7456E+02   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 2                        | 4,9268E-03   |  |
| -  | -                        | -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | 2                        | -1,2324E-03  |  |
| -  | -                        | -            | CH <sub>3</sub> -CH-CH-                              | 3                        | 1,0363E-04   |  |
| -  | -                        | -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1                        | -2,5210E-03  |  |
| -  | -                        | -            | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                             | 1                        | -3,4932E-03  |  |
| -  | -                        | -            | -  | -                        | -            |  |
| -  | -                        | -            | -  | -                        | -            |  |
| -  | -                        | -            | -  | -                        | -            |  |
| 2-Estimation du pouvoir calorifique supérieur standard |                          |              |  |                          |              |  |
|  | P <sub>CS</sub> [kJ/mol] |              |  | P <sub>CS</sub> [kJ/mol] |              |  |
| Référence  | 11171,5                  |              |  | 7422,6                   |              |  |
| Calculé  | 11171,4                  |              |  | 7424,0                   |              |  |
| AAD(%)   | 0,01                     |              |  | 0,02                     |              |  |



**Figure IV.33** Comparaison entre les pouvoirs calorifiques supérieurs référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.7.3 Pouvoir calorifique inférieur standard

**Tableau IV.59** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas du pouvoir calorifique inférieur standard

| Famille    | n-paraffines                    | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 18                              | 292                             | 68                              | 27                              | 63                              | 53                              | 521     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> -C <sub>36</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,2                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.2    | 0,1                             | 0,6                             | 0,0                             | 0,0                             | 4,7                             | 0,1                             | 0,9     |
| Eq IV.3    | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.4    | 0,3                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 10,1                            | 0,2                             | 1,3     |
| Eq IV.5    | 9,2                             | 0,5                             | 2,1                             | 3,1                             | 16,3                            | 1,5                             | 3,1     |
| Eq IV.6    | 0,2                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.7    | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.8    | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.9    | 0,3                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1     |
| Eq IV.10   | 9,2                             | 0,5                             | 2,1                             | 3,1                             | 2,0                             | 1,5                             | 1,4     |
| Eq IV.11   | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.12   | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.13   | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.14   | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.15   | 3,8                             | 0,3                             | 0,2                             | 3,1                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,6     |
| Eq IV.16   | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1     |
| Eq IV.17   | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1     |
| Eq IV.18   | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.19   | 0,3                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,1     |
| Eq IV.20   | 3,8                             | 0,3                             | 0,2                             | 3,1                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,6     |

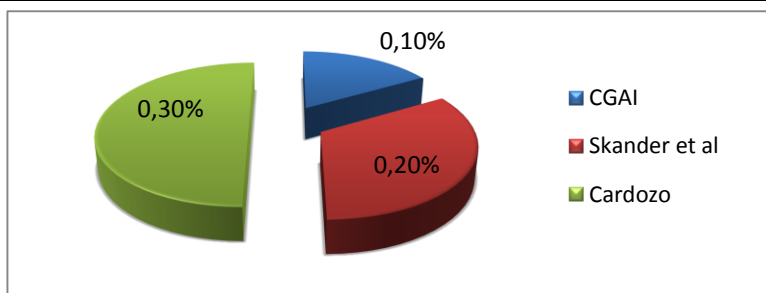
Comme pour le pouvoir calorifique supérieur, les 20 équations testées ont donné de très faibles écarts par rapport aux données des tables. En prenant comme référence la corrélation de Cardozo (1986), nous avons pu sélectionner l'équation IV.3 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction des pouvoirs calorifiques inférieurs des hydrocarbures purs.

Les variations des pouvoirs calorifiques inférieurs avec les méthodes CGSI et CGAI sont représentés sur les graphiques de la Figure IV.35 dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

La comparaison de la corrélation établie avec la méthode de Cardozo (1986) a montré que les deux méthodes sont très proches en termes d'écarts par rapport à la référence. Les différents écarts moyens fournis par les deux méthodes sont donnés dans le Tableau IV.60.

**Tableau IV.60** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du pouvoir calorifique inférieur standard

| Famille                | n-paraffines                    | i-paraffines                    | Oléfines                        | alcynes                         | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAD (%)    |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Intervalle             | C <sub>5</sub> -C <sub>36</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub> | -          |
| N <sup>br</sup> points | 18                              | 292                             | 68                              | 27                              | 63                              | 53                              | 521        |
| Méthode de CGAI        | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,3                             | 0,1                             | <b>0,1</b> |
| Skander et al (2004)   | 0,1                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,2                             | <b>0,2</b> |
| Cardozo (1986)         | 0,1                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,9                             | 0,5                             | <b>0,3</b> |



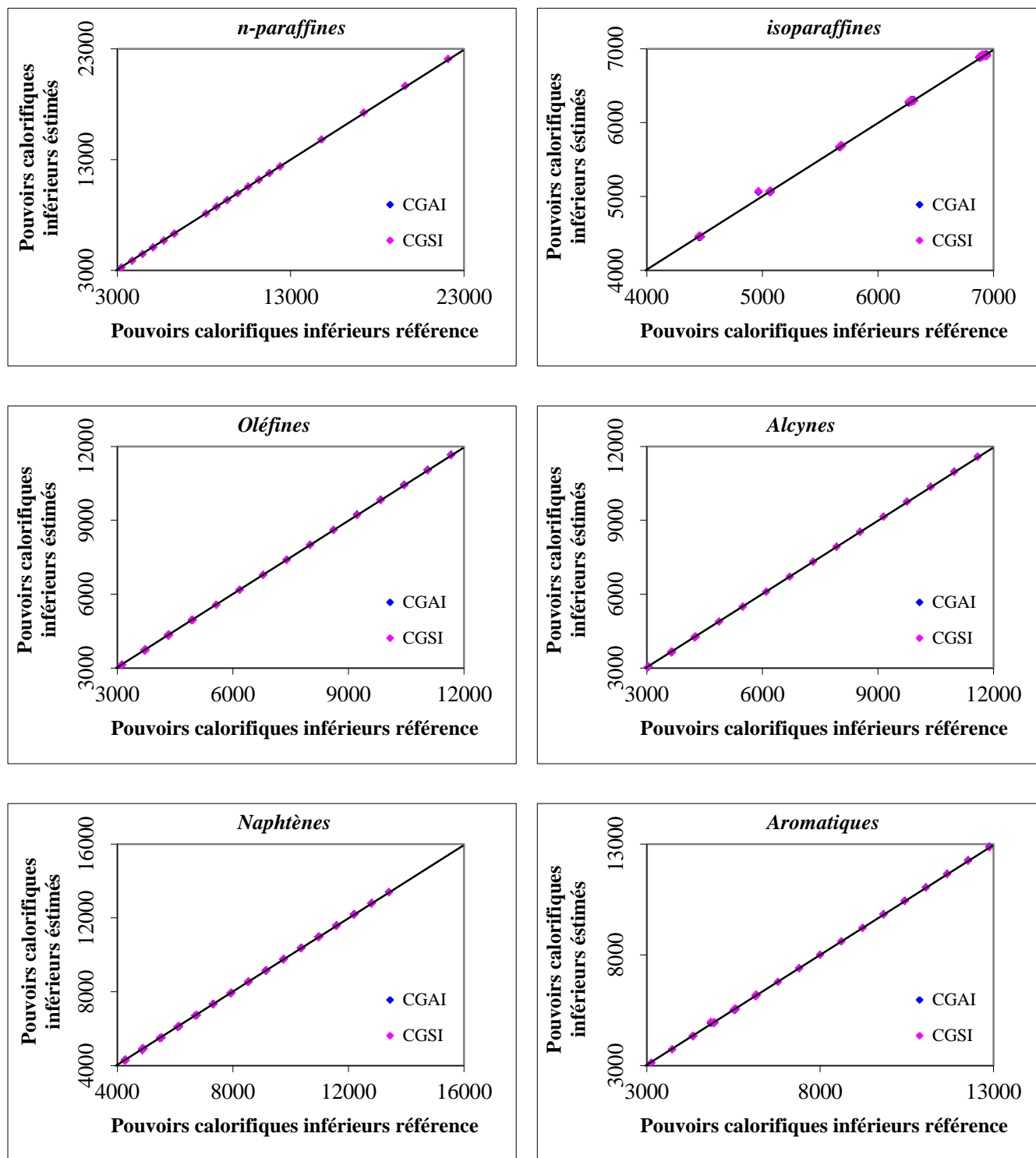
**Figure IV.34** Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) de la capacité calorifique standard du gaz parfait pour les hydrocarbures purs

### ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs du pouvoir calorifique inférieur standard d'oléfine (cis-2-octene) et d'alcyne (4-méthyl-2-pentyne) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.61.

**Tableau IV.61** Exemples d'application du pouvoir calorifique inférieur standard

| <i>1-Les Groupements</i>                                      |                          |              |                                     |                          |              |  |
|---|--------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------|--|
| cis-2-octene  |                          |              | 4-méthyl-2-pentyne                  |                          |              |  |
| Groupement  | Nombre                   | Contribution | Groupement                          | Nombre                   | Contribution |  |
| p   | -                        | -1,0011E+00  | p                                   | -                        | -1,0008E+00  |  |
| b   | -                        | 7,7407E+02   | b                                   | -                        | 7,0519E+02   |  |
| -CH <sub>3</sub>  | 2                        | 5,4894E-01   | -CH <sub>3</sub>                    | 3                        | 3,1384E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -  | 4                        | 7,9547E-01   | -CH<                                | 1                        | 5,4586E-01   |  |
| =CH-  | 2                        | 1,0878E+00   | ≡C-                                 | 2                        | 4,2235E-01   |  |
| cis   | 1                        | -1,1125E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> | 1                        | 5,4586E-01   |  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 1                        | 3,5639E-05   | -C≡C-CH <sub>3</sub>                | 1                        | 9,8770E-01   |  |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=                         | 1                        | -7,4248E-04  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡              | 2                        | 3,3047E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -          | 2                        | 9,4548E-04   | -C≡C-CH-                            | 1                        | 6,6095E-01   |  |
| -CH <sub>2</sub> -CH=CH                                       | 1                        | 2,0972E-03   | -                                   | -                        | -            |  |
| CH <sub>3</sub> -CH=CH-                                       | 1                        | -2,3459E-04  | -                                   | -                        | -            |  |
| <i>2-Estimation du pouvoir calorifique inférieur standard</i> |                          |              |                                     |                          |              |  |
|   | P <sub>Ci</sub> [kJ/mol] |              |                                     | P <sub>Ci</sub> [kJ/mol] |              |  |
| Référence   | 4951,5                   |              |                                     | 3634,8                   |              |  |
| Calculé   | 4932,6                   |              |                                     | 3633,7                   |              |  |
| AAD(%)  | <b>0,01</b>              |              |                                     | <b>0,03</b>              |              |  |



**Figure IV.35** Comparaison entre les pouvoirs calorifiques inférieurs standard référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs



## IV.8 Propriétés spécifiques au pétrole brut

### IV.8.1 Facteur de caractérisation de Watson

Les valeurs des facteurs de caractérisation Kuop ont été obtenues à partir des données des températures d'ébullition et des specific-gravity des hydrocarbures purs. Les données ainsi obtenues ont été analysées selon la procédure décrite dans le chapitre III.

Pour les différentes familles d'hydrocarbures les valeurs de ce facteur sont les suivantes :

|             |              |
|-------------|--------------|
| Paraffines  | : 13,1- 13,5 |
| Naphtènes   | : 10,5- 13,2 |
| Aromatiques | : 9,5- 12,5  |

Les performances des corrélations testées pour la prédiction du facteur Kuop ont ensuite été évaluées en comparant les écarts enregistrés par rapport aux données de référence (banques de données).

**Tableau IV.62** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations  $F(\theta)$  dans le cas du facteur de caractérisation de Watson

| Famille    | n-paraffines                     | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphtènes                       | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 35                               | 294                             | 103                             | 50                              | 118                             | 72                              | 672     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> - C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 7,3                             | 0,9                             | 1,6     |
| Eq IV.2    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,9                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.3    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,8                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.4    | 1,4                              | 0,3                             | 1,1                             | 1,1                             | 1,0                             | 0,3                             | 0,7     |
| Eq IV.5    | 5,2                              | 0,8                             | 4,2                             | 3,2                             | 5,2                             | 1,4                             | 2,6     |
| Eq IV.6    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 1,1                             | 0,9                             | 0,5     |
| Eq IV.7    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 1,1                             | 0,4                             | 0,5     |
| Eq IV.8    | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 1,1                             | 0,9                             | 0,6     |
| Eq IV.9    | 1,4                              | 0,3                             | 1,1                             | 1,1                             | 1,0                             | 0,4                             | 0,7     |
| Eq IV.10   | 5,2                              | 0,9                             | 4,2                             | 3,2                             | 3,2                             | 1,4                             | 2,2     |
| Eq IV.11   | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,2                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.12   | 0,4                              | 0,7                             | 0,4                             | 0,2                             | 1,1                             | 0,3                             | 0,7     |
| Eq IV.13   | 0,4                              | 0,3                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,7                             | 0,5     |
| Eq IV.14   | 0,0                              | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.15   | 0,1                              | 0,5                             | 0,3                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,5     |
| Eq IV.16   | 0,4                              | 0,3                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,8                             | 0,2                             | 0,4     |
| Eq IV.17   | 0,4                              | 0,3                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,8                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.18   | 0,4                              | 0,4                             | 0,5                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.19   | 0,0                              | 0,3                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.20   | 0,1                              | 0,5                             | 0,4                             | 0,3                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,4     |

Les équations ayant enregistré un écart moyen inférieur à 3% par rapport aux données de référence ont été comparées par rapport à leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée. En prenant comme référence le Kuop calculé à partir de la température d'ébullition et de la densité déterminées par les corrélations de Riazi et Al Sahhaf (1995), nous avons pu montrer que l'équation IV.14 est celle qui convient le mieux pour prédire le Kuop lorsque le nombre d'atomes de carbone est élevé.

Nous avons donc sélectionné cette dernière équation pour l'estimation du facteur de caractérisation des hydrocarbures purs.

La comparaison entre les valeurs enregistrées par l'équation établie et celle données par les tables est illustrée graphiquement sur la Figure IV.36 pour les normales paraffines, les isoparaffines, les oléfines, les alcynes, les naphènes et les aromatiques.

Les valeurs des contributions  $\Delta Kuop_i$  sont données en Annexe I.

**Tableau IV.63** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du Kuop

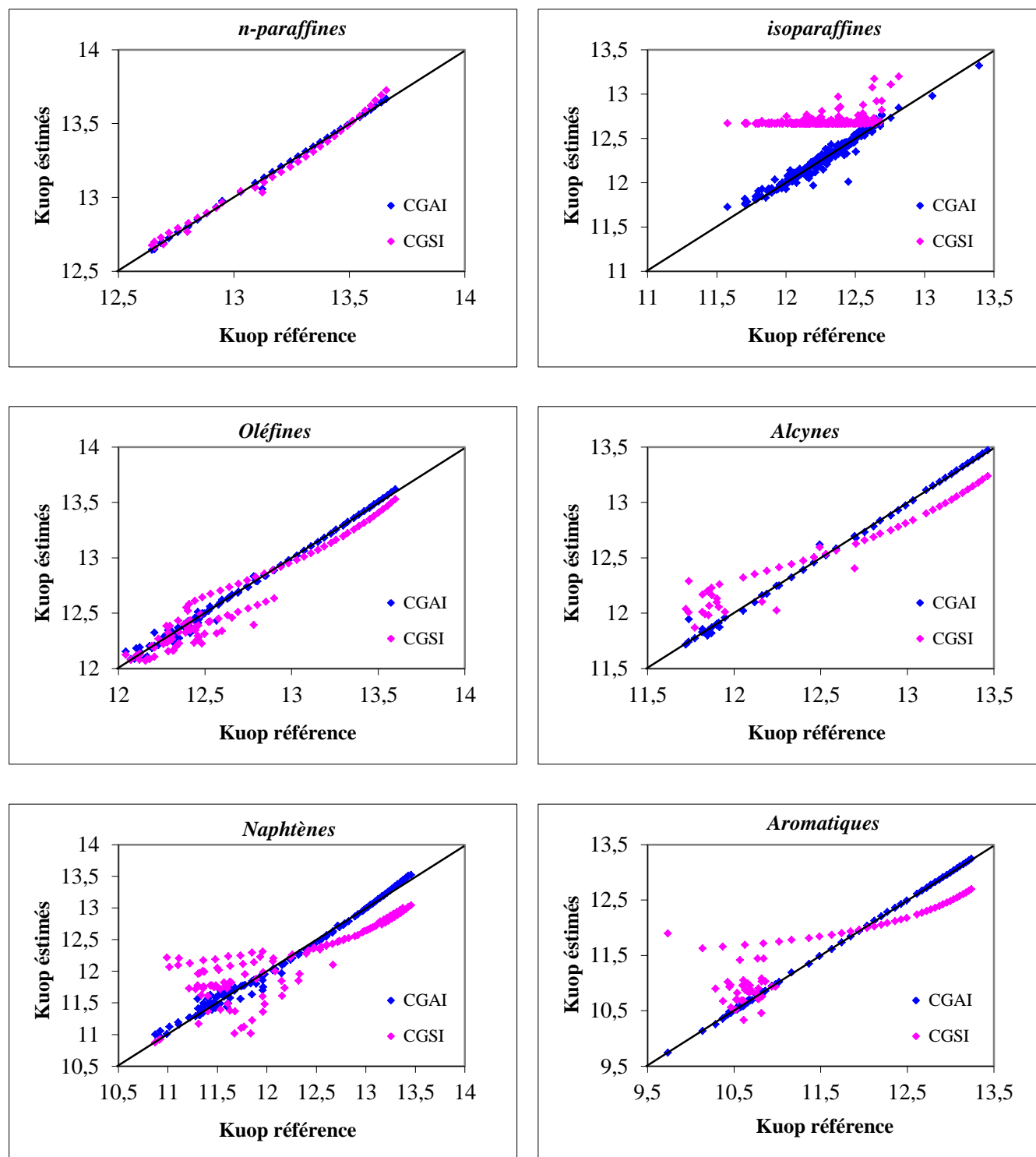
| Famille                | n-paraffines                    | i-paraffines                    | Oléfines                        | alcynes                         | Naphtènes                       | Aromatiques                     | AAD (%) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Intervalle             | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| N <sup>br</sup> points | 35                              | 294                             | 103                             | 50                              | 118                             | 72                              | 672     |
| Méthode de CGAI        | 0,0                             | 0,3                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Skander et al (2004)   | 0,2                             | 3,5                             | 0,8                             | 1,6                             | 2,4                             | 3,5                             | 2,6     |

### ✚ Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs du Kuop de n-paraffine (n-dodécane) et de naphène (1,trans-2-dimethylcyclohexane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.64.

**Tableau IV.64** Exemples d'application du Kuop

| <i>1-Les Groupements</i>                               |             |              |  |            |              |
|--|-------------|--------------|--|------------|--------------|
| n-dodécane   |             |              | 1,trans-2-dimethylcyclohexane                                      |            |              |
| Groupement   | Nombre      | Contribution | Groupement   | Nombre     | Contribution |
| a  | -           | 6,4169E-01   | a  | -          | -2,2580E+01  |
| b  | -           | 5,6110E-01   | b  | -          | 4,6372E-01   |
| c  | -           | 9,8153E-01   | c  | -          | 1,9414E+01   |
| m  | -           | 5,4943E-01   | m  | -          | 9,5202E-02   |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 2           | 6,3033E-01   | -CH <sub>3</sub>   | 2          | 5,3913E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 10          | 6,9759E-01   | -CH <sub>2</sub> -   | 4          | 1,8499E+00   |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 2           | 6,3033E-01   | -CH<   | 2          | -1,6810E+00  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 8           | 7,7734E-01   | trans  | 1          | 1,0683E-01   |
| -CH <sub>3</sub> ....- CH <sub>3</sub>                 | 1           | -7,4129E-01  | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>C</sub> | 2          | 1,6671E-01   |
| -  | -           | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-)C                          | 2          | 2,2852E-01   |
| -  | -           | -            | (-CH <sub>2</sub> -CH-CH-)C  | 2          | -7,3309E-02  |
| <i>2-Estimation du Kuop</i>                            |             |              |  |            |              |
|  | Kuop        |              |  | Kuop       |              |
| Référence  | 12,72       |              |  | 11,45      |              |
| Calculé  | 12,73       |              |  | 11,39      |              |
| AAD(%)   | <b>0,05</b> |              |  | <b>0,5</b> |              |



**Figure IV.36** Comparaison entre les facteurs de caractérisation de Watson référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

## IV.8.2 Paramètre I/d

Les valeurs des facteurs I/d ont été obtenues à partir des indices de corrélation I et des densités à 20°C.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines : 0,333-0,410  
 Naphtènes : 0,329- 0,331  
 Aromatiques : 0,278- 0,324

Les performances des vingt équations testées pour la prédiction du facteur I/d ont été évaluées en comparant les écarts enregistrés par rapport aux données de référence (banques de données).

**Tableau IV.65** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas du paramètre I/d

| Famille    | n-paraffines                     | i-paraffines                    | oléfines                        | alcynes                         | naphthènes                      | aromatiques                     | AAD (%) |
|------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| Nb. Points | 35                               | 293                             | 103                             | 50                              | 118                             | 72                              | 671     |
| Intervalle | C <sub>5</sub> - C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>40</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>42</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>42</sub> | -       |
| Eq IV.1    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 7,7                             | 0,1                             | 1,5     |
| Eq IV.2    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,5                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.3    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,7                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.4    | 0,0                              | 0,5                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,0                             | 0,3     |
| Eq IV.5    | 5,0                              | 0,5                             | 3,8                             | 3,2                             | 5,0                             | 1,9                             | 2,4     |
| Eq IV.6    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.7    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.8    | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.9    | 0,0                              | 0,5                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,0                             | 0,3     |
| Eq IV.10   | 5,0                              | 0,6                             | 3,8                             | 3,2                             | 0,3                             | 1,9                             | 1,6     |
| Eq IV.11   | 0,5                              | 0,3                             | 0,6                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.12   | 0,5                              | 0,3                             | 0,6                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.13   | 0,5                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.14   | 0,0                              | 0,5                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,0                             | 0,3     |
| Eq IV.15   | 0,1                              | 0,5                             | 0,2                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,4     |
| Eq IV.16   | 0,5                              | 0,1                             | 0,7                             | 0,2                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,3     |
| Eq IV.17   | 0,0                              | 0,1                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.18   | 0,1                              | 0,1                             | 0,5                             | 0,2                             | 0,3                             | 0,1                             | 0,2     |
| Eq IV.19   | 0,0                              | 0,5                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,2                             | 0,0                             | 0,3     |
| Eq IV.20   | 0,1                              | 0,5                             | 0,3                             | 0,4                             | 0,4                             | 0,1                             | 0,4     |

Le Tableau précédent montre que la plupart des équations testées ont enregistré des déviations absolues moyennes faibles. Parmi celles qui ont fourni des écarts moyens inférieurs à 2%, nous n'en avons en fin de compte retenu qu'une seule, l'équation IV.17. En effet, en comparant les différentes équations par rapport à leur pouvoir d'extrapolation de cette propriété étudiée aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée et, en prenant comme référence les corrélations de Riazi et Al Sahhaf (1995) pour l'indice de corrélation I et la densité à 20°C, nous avons trouvé que l'équation IV.17 est celle qui convient le mieux pour la prédiction du facteur I/d des hydrocarbures purs. Les variations des paramètres I/d avec les méthodes CGSI et CGAI sont représentés sur les graphiques de la Figure IV.37 dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

Les valeurs des contributions  $\Delta I/d_i$  sont données en Annexe I.

Dans le Tableau IV.66, nous avons reporté les écarts moyens enregistrés par l'équation sélectionnée et la corrélation de Riazi et Al Sahhaf (1995). L'équation proposée a non seulement amélioré la prédiction du facteur I/d dans le cas des n-paraffines mais, elle a donné également la possibilité de prédire cette propriété pour les autres familles d'hydrocarbures avec une très bonne précision.

**Tableau IV.66** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du paramètre I/d

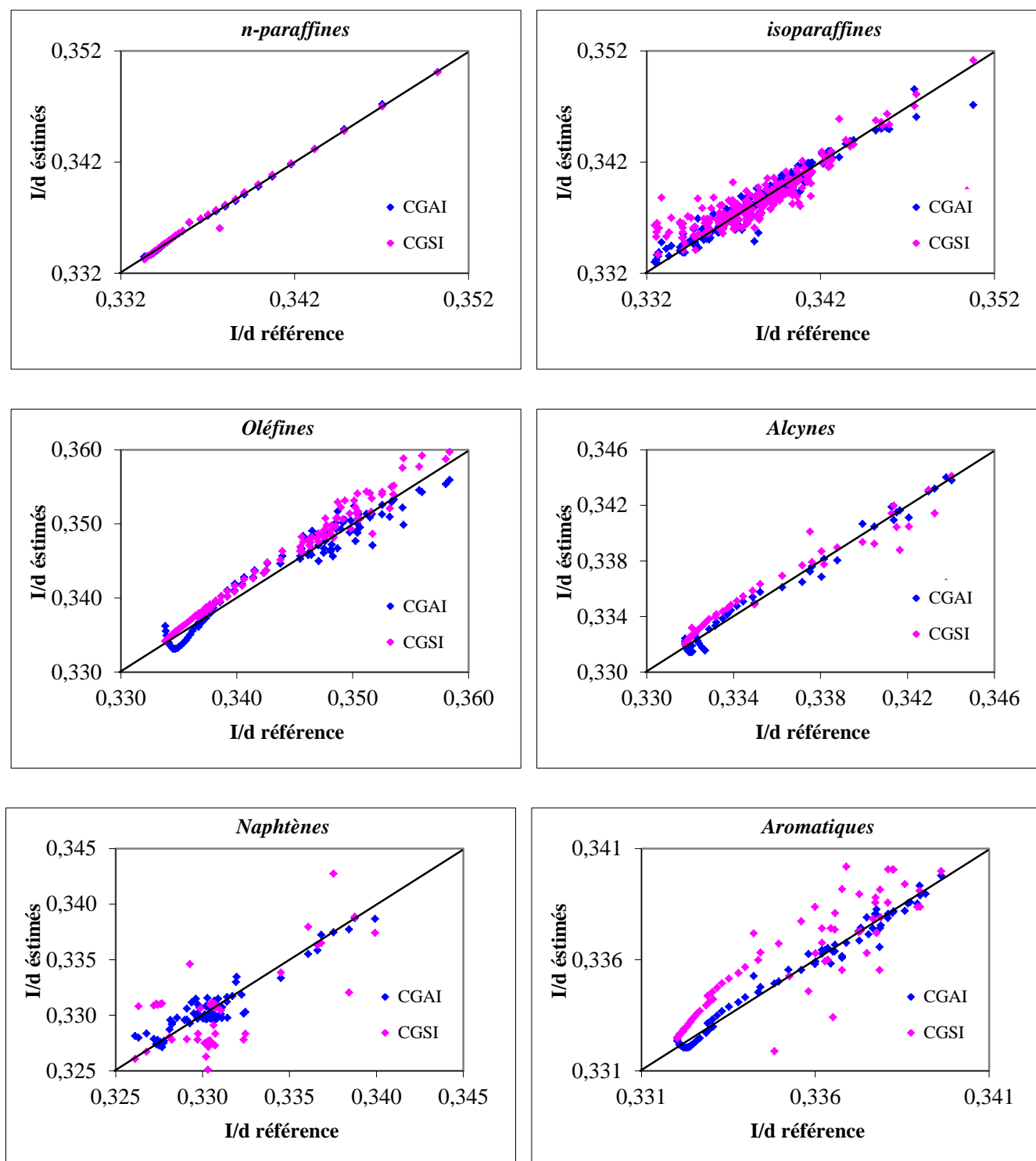
| Famille                                     | n-paraffines                        | i-paraffines                        | Oléfines                            | alcynes                             | Naphtènes                           | Aromatiques                         | AAD (%)    |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| <b>Intervalle</b>                           | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub></b> | <b>C<sub>5</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>C<sub>6</sub>-C<sub>42</sub></b> | <b>-</b>   |
| <b>N<sup>br</sup> points</b>                | <b>35</b>                           | <b>293</b>                          | <b>103</b>                          | <b>50</b>                           | <b>118</b>                          | <b>72</b>                           | <b>671</b> |
| <b>Méthode de CGAI Skander et al (2004)</b> | 0,0                                 | 0,1                                 | 0,4                                 | 0,1                                 | 0,2                                 | 0,1                                 | <b>0,2</b> |
| <b>Riazi et Al Sahhaf (1995)</b>            | 0,5                                 | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -                                   | -          |

### Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après deux exemple de calculs du paramètre I/d de n-paraffine (n-heptacosane) et d'aromatique (tetratriacontylbenzene) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le Tableau IV.67.

**Tableau IV.67** Exemples d'application du calcul du paramètre I/d

| <i>1-Les Groupements</i>                             |             |              |  |             |              |
|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|
| n-heptacosane  |             |              | tetratriacontylbenzene                               |             |              |
| Groupement   | Nombre      | Contribution | Groupement   | Nombre      | Contribution |
| p  | -           | 5,2682E-01   | p  | -           | 7,8644E-02   |
| a  | -           | 1,5385E-01   | a  | -           | 6,8744E+01   |
| b  | -           | 1,2005E-01   | b  | -           | 6,3862E-01   |
| c  | -           | 1,6261E+00   | c  | -           | 4,3558E-01   |
| m  | -           | -3,7875E-02  | m  | -           | 1,4940E+00   |
| d  | -           | 5,9529E-03   | d  | -           | -1,3768E+00  |
| n  | -           | 1,9486E+01   | n  | -           | 1,1243E+00   |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 2           | 3,5581E-01   | -CH <sub>3</sub>                                     | 1           | 1,1956E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 15          | -9,7650E-03  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 33          | 5,6777E-02   |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2           | 3,5581E-01   | =CH-   | 5           | 1,2410E+00   |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 13          | -6,7752E-03  | =C<  | 1           | 1,3083E+00   |
| -CH <sub>3</sub> ....-CH <sub>3</sub>                | 1           | -2,8815E-01  | (-CH-CH=CH-)C  | 3           | 6,5235E-01   |
|  |             |              | (-CH-CH=C-)C   | 1           | 5,4786E-01   |
|  |             |              | (-CH=CH-C-)C   | 1           | 1,3364E+00   |
|  |             |              | (-CH=C-CH-)C   | 1           | 7,0403E-01   |
|  |             |              | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                              | 1           | -1,8116E-01  |
|  |             |              | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                              | 1           | -3,0565E-01  |
|  |             |              | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1           | -4,0018E-01  |
|  |             |              | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 31          | -8,5357E-01  |
| <i>2-Estimation du paramètre I/d</i>                 |             |              |  |             |              |
|  | I/d         |              |  | I/d         |              |
| Référence  | 0,3345      |              |  | 0,3321      |              |
| Calculé  | 0,3346      |              |  | 0,3322      |              |
| AAD(%)   | <b>0,03</b> |              |  | <b>0,05</b> |              |



**Figure IV.37** Comparaison entre les paramètres I/d référence et estimés par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires des hydrocarbures purs

### IV.9 Conclusion

De nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires ont été établies pour l'estimation de vingt propriétés physiques et thermodynamique des hydrocarbures purs de type n-paraffines, isoparaffines, oléfines, naphènes et aromatiques. 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 la littérature, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats en termes de déviations standard moyennes.

Nous constatons que les interactions intramoléculaires jouent un rôle très important pour la prédiction des propriétés étudiées pour la plupart des familles chimiques.

# *CHAPITRE V*

---

---

*APPLICATION DE LA MÉTHODE DE  
CONTRIBUTION  
DE GROUPES AVEC INTERACTIONS  
AUX FRACTIONS PÉTROLIÈRES*



## *APPLICATION DE LA MÉTHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPES AVEC INTERACTIONS AUX FRACTIONS PÉTROLIÈRES*

*Au cours du chapitre précédent, nous avons pu constater que la méthode de contribution de groupes avec interactions permet d'atteindre des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs. Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'application de la nouvelle méthode aux fractions pétrolières de types légères, moyennes et lourdes en appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants*

### **V.1 FRACTIONS LÉGÈRES - DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES DE COMPOSITION FINIE**

#### **V.1.1 Introduction**

L'acquisition de données expérimentales des fractions pétrolières (mélanges complexes) est une tâche laborieuse. C'est pourquoi les données concernant des mélanges multiconstituants sont relativement rares dans la littérature. Elles sont pourtant d'une grande importance car elles permettent de développer et de tester les modèles thermodynamiques. Parmi les données disponibles, on peut distinguer celles relatives à des fractions pétrolières légères, c'est-à-dire des mélanges multiconstituants dont la composition est parfaitement définie.

Cependant, nous nous sommes intéressés d'appliquer les corrélations établies dans le chapitre précédent, à des fractions pétrolières légères, issues de la distillation TBP d'un pétrole brut algérien dont les caractéristiques physico- chimiques sont données en annexe (Annexe II). En effet, s'agissant des 21<sup>ières</sup> premières fractions étroites de ce pétrole brut, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître leur composition détaillée en constituants individuels.

Pour ce type de mélanges, il suffit d'appliquer les règles de mélange conventionnelles de type règles de Kay (1936). Ces règles de mélanges sont basées sur le fait qu'il n'y a pas d'interactions entre les hydrocarbures, les grandeurs d'excès sont donc supposées négligeables:

$$\theta_{\text{mél}} = \sum \theta_I \cdot X_I \quad (\text{V.1})$$

$X_I$  représente la fraction massique, molaire ou volumique du constituant I dans le mélange;  
 $\theta_I$  est la valeur de la propriété du constituant " I", calculée par la corrélation de contribution de groupes avec les interactions intramoléculaires.

### **V.1.2 Application des corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établies au calcul des propriétés des fractions légères du brut Algérien**

Dans cette partie d'étude, nous ne traiterons donc que les fractions pétrolières légères issues de la distillation TBP du brut Algérien dont les caractéristiques sont données en Annexe II. Elle consisté dans un premier temps, au calcul des propriétés de tous les constituants présents dans chacune des fractions en utilisant les corrélations de contribution de groupes établies puis, dans un deuxième temps, à la détermination des propriétés moyennes de chaque mélange au moyen de règles d'additivité.

Les propriétés ainsi calculées, sont comparées aux valeurs théoriques prises comme références. Ces dernières sont obtenues en appliquant les règles de mélange à partir des données des propriétés tirées des tables.

Enfin, nous comparerons également les résultats obtenus par méthode de contributions de groupes avec interactions intramoléculaires d'une part par rapport à la méthode de contribution de groupes sans interaction proposé par Skander et Chitour (2004) et d'une part à ceux obtenus par d'autres corrélations de la littérature.

Nous avons présenté, à titre d'exemple, dans le Tableau V.1 l'enthalpie et l'entropie de vaporisation et les Tableaux V.2, V.3 et V.4 les propriétés critiques (températures, pressions et volumes critiques) pour les 21 mélanges traités.

Les résultats issus des différents calculs des autres propriétés sont regroupés en Annexe III.

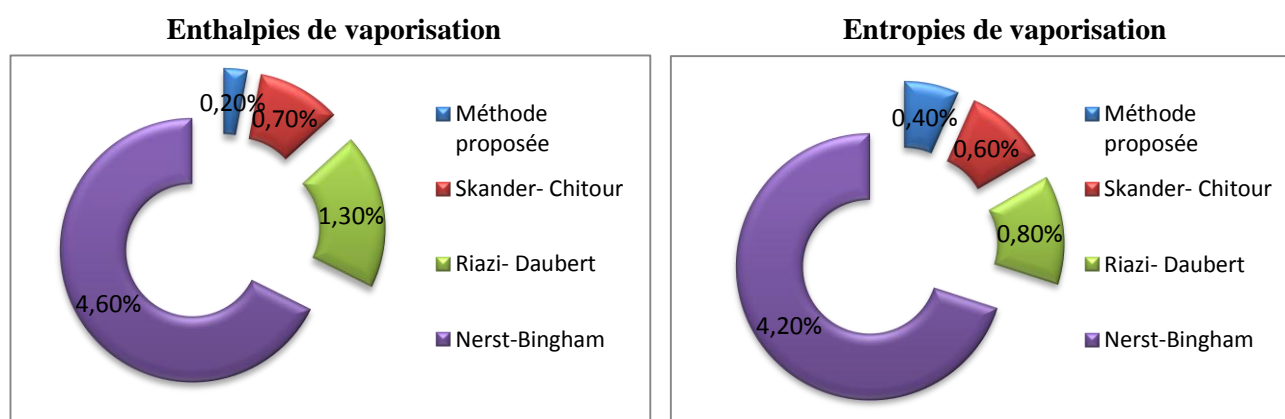
Nous avons présenté dans le Tableau V.5 les résultats obtenus pour les 21 fractions légères du brut Algérien et la comparaison avec d'autres méthodes de la littérature dans le cas des propriétés étudiées.

## V.1.2.1 Enthalpie et l'entropie normale de vaporisation des fractions légères

Nous avons présenté dans le Tableau V.1 les résultats obtenus pour les 21 fractions légères du brut d'El-Agreb et la comparaison avec d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation.

**Tableau V.1** AD (%) enregistrées pour les fractions légères dans le cas des Hvb et Svb

| Fractions      | Méthode proposée | Enthalpie de vaporisation |                      |                      | Entropie de vaporisation |                        |                      |                      |
|----------------|------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
|                |                  | Skander-Chitour (2004)    | Riazi-Daubert (1980) | Nerst-Bingham (1976) | Méthode proposée         | Skander-Chitour (2004) | Riazi-Daubert (1980) | Nerst-Bingham (1976) |
| FP N° 1        | 0,0              | 0,4                       | 1,3                  | 1,2                  | 0,7                      | 0,2                    | 0,1                  | 2,6                  |
| FP N° 2        | 0,7              | 0,5                       | 1,1                  | 3,9                  | 0,1                      | 0,8                    | 0,2                  | 2,9                  |
| FP N° 3        | 0,9              | 0,8                       | 1,3                  | 4,1                  | 0,4                      | 1,2                    | 0,3                  | 3,1                  |
| FP N° 4        | 0,7              | 1,0                       | 1,4                  | 4,3                  | 0,2                      | 1,3                    | 0,4                  | 3,2                  |
| FP N° 5        | 0,4              | 0,9                       | 1,6                  | 4,6                  | 0,6                      | 1,1                    | 0,5                  | 3,5                  |
| FP N° 6        | 0,2              | 0,7                       | 1,7                  | 4,8                  | 0,6                      | 0,9                    | 0,7                  | 3,7                  |
| FP N° 7        | 0,0              | 0,6                       | 1,6                  | 4,7                  | 0,8                      | 0,7                    | 0,8                  | 3,9                  |
| FP N° 8        | 0,0              | 0,3                       | 0,8                  | 3,9                  | 0,1                      | 0,4                    | 0,8                  | 3,9                  |
| FP N° 9        | 0,2              | 0,6                       | 0,8                  | 4,0                  | 0,5                      | 0,6                    | 0,9                  | 4,2                  |
| FP N° 10       | 0,1              | 0,7                       | 0,9                  | 4,2                  | 0,6                      | 0,6                    | 1,0                  | 4,3                  |
| FP N° 11       | 0,3              | 0,6                       | 1,2                  | 4,5                  | 0,1                      | 0,4                    | 1,2                  | 4,5                  |
| FP N° 12       | 0,2              | 0,5                       | 1,4                  | 4,8                  | 0,3                      | 0,3                    | 1,1                  | 4,5                  |
| FP N° 13       | 0,1              | 0,5                       | 1,3                  | 4,8                  | 0,2                      | 0,3                    | 1,0                  | 4,6                  |
| FP N° 14       | 0,0              | 0,5                       | 1,4                  | 5,0                  | 0,2                      | 0,3                    | 1,1                  | 4,7                  |
| FP N° 15       | 0,0              | 0,6                       | 1,7                  | 5,3                  | 0,3                      | 0,4                    | 1,1                  | 4,8                  |
| FP N° 16       | 0,2              | 0,6                       | 1,6                  | 5,4                  | 0,4                      | 0,4                    | 1,2                  | 4,9                  |
| FP N° 17       | 0,1              | 0,7                       | 1,7                  | 5,5                  | 0,4                      | 0,4                    | 1,0                  | 4,9                  |
| FP N° 18       | 0,1              | 0,7                       | 1,3                  | 5,2                  | 0,5                      | 0,4                    | 0,9                  | 4,8                  |
| FP N° 19       | 0,4              | 1                         | 0,9                  | 5,0                  | 0,6                      | 0,6                    | 0,6                  | 4,6                  |
| FP N° 20       | 0,4              | 0,8                       | 1,2                  | 5,3                  | 0,6                      | 0,6                    | 0,7                  | 4,8                  |
| FP N° 21       | 0,2              | 0,8                       | 1,9                  | 6,2                  | 0,5                      | 0,6                    | 0,8                  | 5,0                  |
| <b>AAD (%)</b> | <b>0,2</b>       | <b>0,7</b>                | <b>1,3</b>           | <b>4,6</b>           | <b>0,4</b>               | <b>0,6</b>             | <b>0,8</b>           | <b>4,2</b>           |



**Figure V.1** Déviations enregistrées pour les fractions légères des enthalpies et des entropies de vaporisation par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

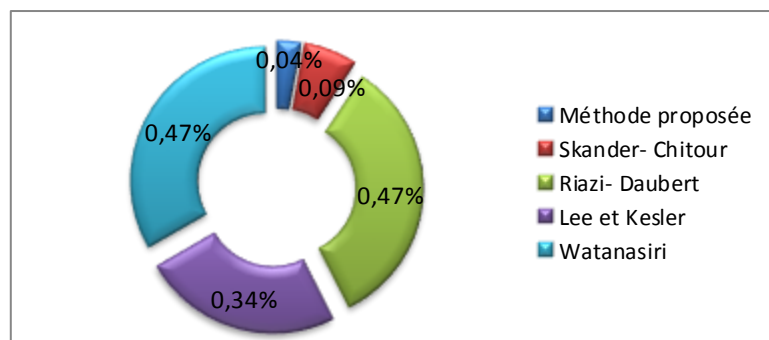
D'après les résultats du Tableau V.1 et la Figure V.1, la méthode proposée a donné les plus faibles écarts pour la plupart des fractions, comparativement aux autres méthodes de calcul pour l'enthalpie de vaporisation ainsi que pour l'entropie de vaporisation. Donc les corrélations de contribution de groupes établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent aussi aux fractions légères.

### V.1.2.2 Propriétés critiques des fractions légères

Nous avons regroupés dans les Tableaux V.2, V.3 et V.4 les différents résultats obtenus par notre méthode et d'autres méthodes Skander et al (2007), Riazi-Daubert (1980), Lee Kesler (1976) et Watanasiri (1985) pour les propriétés critiques des fractions pétrolières légères par rapport à la référence.

**Tableau V.2** Calcul des températures critiques (K) des fractions légères du brut Algérien

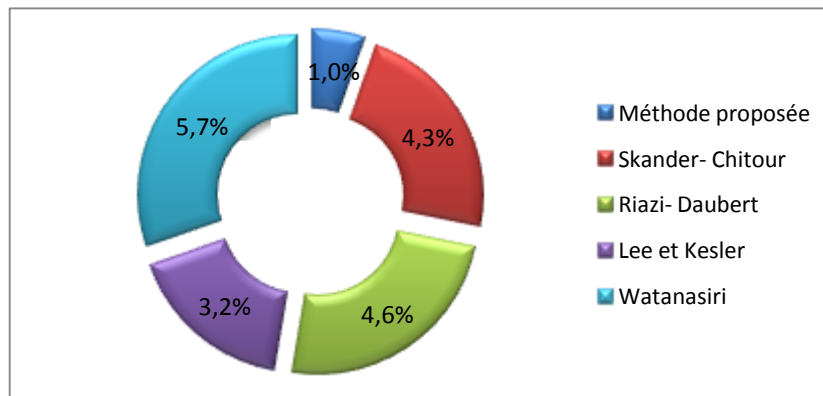
| Fractions     | Théorie | Méthode proposée | AD (%)      | Skander et al (2007) | AD (%)      | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)      | Lee et Kesler (1976) | AD (%)      | Watanasiri (1985) | AD (%)      |
|---------------|---------|------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|-------------------|-------------|
| FP N° 1       | 482,87  | 482,93           | 0,01        | 482,92               | 0,01        | 479,7                | 0,66        | 476,7                | 1,28        | 472,1             | 2,23        |
| FP N° 2       | 509,69  | 509,92           | 0,04        | 510,96               | 0,25        | 514,4                | 0,92        | 510,3                | 0,12        | 507,8             | 0,37        |
| FP N° 3       | 518,17  | 518,72           | 0,11        | 518,96               | 0,15        | 522,7                | 0,87        | 518,0                | 0,03        | 515,8             | 0,46        |
| FP N° 4       | 525,02  | 525,59           | 0,11        | 525,4                | 0,07        | 529,5                | 0,85        | 524,6                | 0,08        | 522,8             | 0,42        |
| FP N° 5       | 529,63  | 529,96           | 0,06        | 529,86               | 0,04        | 534,2                | 0,86        | 529,6                | 0,01        | 528,4             | 0,23        |
| FP N° 6       | 534,29  | 534,23           | 0,01        | 534,36               | 0,01        | 538,8                | 0,84        | 534,5                | 0,04        | 533,8             | 0,09        |
| FP N° 7       | 540,37  | 540,22           | 0,03        | 540,06               | 0,06        | 543,7                | 0,62        | 539,6                | 0,14        | 539,4             | 0,18        |
| FP N° 8       | 548,09  | 548,37           | 0,05        | 547                  | 0,20        | 549,0                | 0,17        | 545,0                | 0,56        | 545,3             | 0,51        |
| FP N° 9       | 557,74  | 556,99           | 0,13        | 556,2                | 0,28        | 558,1                | 0,06        | 553,6                | 0,74        | 554,1             | 0,65        |
| FP N° 10      | 562,57  | 562,54           | 0,01        | 561,56               | 0,18        | 562,7                | 0,02        | 558,4                | 0,74        | 559,5             | 0,55        |
| FP N° 11      | 565,73  | 565,63           | 0,02        | 565,27               | 0,08        | 567,7                | 0,35        | 563,5                | 0,39        | 565,1             | 0,11        |
| FP N° 12      | 568,31  | 568,22           | 0,02        | 568,08               | 0,04        | 572,1                | 0,67        | 568,2                | 0,02        | 570,3             | 0,35        |
| FP N° 13      | 574,52  | 574,51           | 0,00        | 574,52               | 0,00        | 576,9                | 0,41        | 573,1                | 0,25        | 575,7             | 0,21        |
| FP N° 14      | 581,85  | 581,82           | 0,01        | 581,84               | 0,00        | 583,6                | 0,30        | 579,6                | 0,39        | 582,6             | 0,13        |
| FP N° 15      | 586,89  | 586,83           | 0,01        | 586,98               | 0,02        | 589,2                | 0,39        | 585,2                | 0,29        | 588,7             | 0,31        |
| FP N° 16      | 592,33  | 592,26           | 0,01        | 592,62               | 0,05        | 593,9                | 0,27        | 590,0                | 0,39        | 594,0             | 0,28        |
| FP N° 17      | 596,63  | 597,18           | 0,09        | 597,05               | 0,07        | 598,7                | 0,35        | 594,8                | 0,31        | 599,3             | 0,45        |
| FP N° 18      | 602,77  | 602,66           | 0,02        | 603,56               | 0,13        | 604,4                | 0,27        | 600,5                | 0,38        | 605,4             | 0,44        |
| FP N° 19      | 609,26  | 609,22           | 0,01        | 609,9                | 0,11        | 609,9                | 0,11        | 606,0                | 0,54        | 611,4             | 0,35        |
| FP N° 20      | 614,32  | 614,26           | 0,01        | 614,88               | 0,09        | 615,8                | 0,24        | 611,8                | 0,41        | 617,6             | 0,53        |
| FP N° 21      | 617,02  | 617,03           | 0,00        | 617,13               | 0,02        | 620,6                | 0,58        | 616,7                | 0,05        | 622,9             | 0,95        |
| <b>AAD(%)</b> |         |                  | <b>0,04</b> |                      | <b>0,09</b> |                      | <b>0,47</b> |                      | <b>0,34</b> |                   | <b>0,47</b> |



**Figure V.2** Déviations enregistrées pour les fractions légères des températures critiques par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

**Tableau V.3** Calcul des pressions critiques (bar) des fractions légères du brut Algérien

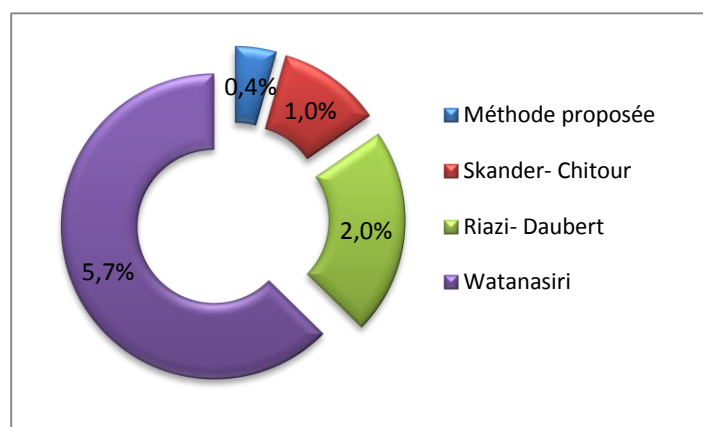
| Fractions     | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander et al (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|---------------|---------|------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 1       | 33,41   | 33,67            | 0,79       | 32,65                | 2,27       | 33,32                | 0,3        | 32,14                | 3,8        | 35,28             | 5,6        |
| FP N° 2       | 33,73   | 33,95            | 0,66       | 31,77                | 5,81       | 32,04                | 5,0        | 31,61                | 6,3        | 31,81             | 5,7        |
| FP N° 3       | 34,43   | 34,69            | 0,75       | 31,62                | 8,16       | 32,50                | 5,6        | 32,19                | 6,5        | 31,49             | 8,5        |
| FP N° 4       | 34,41   | 34,99            | 1,69       | 31,38                | 8,81       | 32,34                | 6,0        | 32,17                | 6,5        | 31,12             | 9,6        |
| FP N° 5       | 33,36   | 33,87            | 1,53       | 30,67                | 8,06       | 31,42                | 5,8        | 31,37                | 5,9        | 30,55             | 8,4        |
| FP N° 6       | 32,32   | 32,93            | 1,89       | 30,03                | 7,09       | 30,48                | 5,7        | 30,54                | 5,5        | 29,97             | 7,3        |
| FP N° 7       | 31,26   | 31,39            | 0,42       | 29,36                | 6,08       | 29,70                | 5,0        | 29,86                | 4,5        | 29,43             | 5,9        |
| FP N° 8       | 29,85   | 29,98            | 0,44       | 28,46                | 4,66       | 29,10                | 2,5        | 29,34                | 1,7        | 28,95             | 3,0        |
| FP N° 9       | 30,53   | 30,09            | 1,44       | 28,97                | 5,11       | 29,82                | 2,3        | 30,20                | 1,1        | 29,00             | 5,0        |
| FP N° 10      | 29,99   | 29,65            | 1,13       | 28,57                | 4,73       | 28,99                | 3,3        | 29,45                | 1,8        | 28,45             | 5,1        |
| FP N° 11      | 28,84   | 28,97            | 0,45       | 27,6                 | 4,30       | 28,35                | 1,7        | 28,87                | 0,1        | 27,96             | 3,0        |
| FP N° 12      | 28,18   | 28,34            | 0,57       | 27,26                | 3,26       | 27,56                | 2,2        | 28,13                | 0,2        | 27,41             | 2,7        |
| FP N° 13      | 28,03   | 28,18            | 0,54       | 27,18                | 3,03       | 26,90                | 4,0        | 27,52                | 1,8        | 26,91             | 4,0        |
| FP N° 14      | 28,14   | 28,48            | 1,21       | 27,21                | 3,30       | 26,83                | 4,6        | 27,54                | 2,1        | 26,71             | 5,1        |
| FP N° 15      | 27,91   | 27,76            | 0,54       | 27,06                | 3,05       | 26,46                | 5,2        | 27,24                | 2,4        | 26,36             | 5,6        |
| FP N° 16      | 27,36   | 27,02            | 1,24       | 26,54                | 3,00       | 25,86                | 5,5        | 26,66                | 2,5        | 25,88             | 5,4        |
| FP N° 17      | 27,06   | 27,49            | 1,59       | 26,45                | 2,25       | 25,28                | 6,6        | 26,10                | 3,5        | 25,40             | 6,1        |
| FP N° 18      | 26,44   | 26,69            | 0,95       | 25,92                | 1,97       | 24,98                | 5,5        | 25,85                | 2,2        | 25,09             | 5,1        |
| FP N° 19      | 26,36   | 26,56            | 0,76       | 25,99                | 1,40       | 24,65                | 6,5        | 25,57                | 3,0        | 24,76             | 6,1        |
| FP N° 20      | 25,94   | 25,77            | 0,66       | 25,56                | 1,46       | 24,41                | 5,9        | 25,38                | 2,2        | 24,49             | 5,6        |
| FP N° 21      | 25,77   | 25,56            | 0,81       | 25,39                | 1,47       | 23,93                | 7,1        | 24,91                | 3,3        | 24,06             | 6,6        |
| <b>AAD(%)</b> |         |                  | <b>1,0</b> |                      | <b>4,3</b> |                      | <b>4,6</b> |                      | <b>3,2</b> |                   | <b>5,7</b> |



**Figure V.3** Déviations enregistrées pour les fractions légères des pressions critiques par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

**Tableau V.4** Calcul des volumes critiques des fractions légères du brut Algérien  
( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )

| Fractions     | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander et al (2004) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|---------------|---------|------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 1       | 326,91  | 327,63           | 0,22       | 324,90               | 0,61       | 300,21               | 8,2        | 294,98            | 9,8        |
| FP N° 2       | 344,04  | 345,39           | 0,39       | 347,39               | 0,97       | 343,46               | 0,2        | 355,03            | 3,2        |
| FP N° 3       | 344,28  | 345,21           | 0,27       | 349,24               | 1,44       | 349,28               | 1,5        | 364,64            | 5,9        |
| FP N° 4       | 349,4   | 351,00           | 0,46       | 354,13               | 1,35       | 356,85               | 2,1        | 373,89            | 7,0        |
| FP N° 5       | 361,7   | 362,49           | 0,22       | 364,49               | 0,77       | 367,37               | 1,6        | 384,59            | 6,3        |
| FP N° 6       | 373,89  | 375,08           | 0,32       | 375,08               | 0,32       | 378,34               | 1,2        | 395,64            | 5,8        |
| FP N° 7       | 386,95  | 386,13           | 0,21       | 386,13               | 0,21       | 389,01               | 0,5        | 406,59            | 5,1        |
| FP N° 8       | 404,88  | 401,30           | 0,88       | 401,30               | 0,88       | 399,20               | 1,4        | 417,29            | 3,1        |
| FP N° 9       | 405,29  | 404,67           | 0,15       | 401,61               | 0,91       | 402,77               | 0,6        | 422,59            | 4,3        |
| FP N° 10      | 415,69  | 413,59           | 0,51       | 411,54               | 1,00       | 414,28               | 0,3        | 434,18            | 4,4        |
| FP N° 11      | 431,44  | 432,17           | 0,17       | 426,14               | 1,23       | 425,17               | 1,5        | 445,20            | 3,2        |
| FP N° 12      | 440,91  | 437,03           | 0,88       | 437,03               | 0,88       | 437,27               | 0,8        | 457,34            | 3,7        |
| FP N° 13      | 446,97  | 443,31           | 0,82       | 443,31               | 0,82       | 448,93               | 0,4        | 469,08            | 4,9        |
| FP N° 14      | 450,19  | 448,01           | 0,48       | 446,01               | 0,93       | 456,87               | 1,5        | 477,10            | 6,0        |
| FP N° 15      | 456,95  | 454,46           | 0,54       | 452,46               | 0,98       | 466,92               | 2,2        | 487,04            | 6,6        |
| FP N° 16      | 469,06  | 466,39           | 0,57       | 463,35               | 1,22       | 479,03               | 2,1        | 499,10            | 6,4        |
| FP N° 17      | 477,8   | 478,02           | 0,05       | 471,55               | 1,31       | 491,35               | 2,8        | 511,34            | 7,0        |
| FP N° 18      | 491,5   | 490,82           | 0,14       | 484,22               | 1,48       | 501,58               | 2,1        | 521,22            | 6,0        |
| FP N° 19      | 498,12  | 496,54           | 0,32       | 491,05               | 1,42       | 512,16               | 2,8        | 531,35            | 6,7        |
| FP N° 20      | 507,54  | 506,87           | 0,13       | 500,40               | 1,41       | 522,15               | 2,9        | 540,67            | 6,5        |
| FP N° 21      | 512,56  | 513,42           | 0,17       | 505,44               | 1,39       | 534,68               | 4,3        | 552,86            | 7,9        |
| <b>AAD(%)</b> |         |                  | <b>0,4</b> |                      | <b>1,0</b> |                      | <b>2,0</b> |                   | <b>5,7</b> |



**Figure V.4** Déviations enregistrées pour les fractions légères des volumes critiques par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

Les résultats des Tableaux ainsi que les Figures précédentes pour les propriétés critiques, montrent que les déviations enregistrées par la méthode proposée sont faibles par rapport à d'autres corrélations de la littérature pour les fractions légères.

Dans le Tableau V.5 nous avons résumé les déviations moyennes des principaux résultats enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence des fractions légères.

**Tableau V.5** Déviations moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul des propriétés des fractions légères du brut Algérien

|                       | Méthodes                             | AAD(%)      |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------|
| $\Delta H_v$          | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,2</b>  |
|                       | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,7         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,3         |
|                       | Corrélation de Nerst-Bingham (1976)  | 4,6         |
| $\Delta S_v$          | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,4</b>  |
|                       | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,6         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 0,8         |
|                       | Corrélation de Nerst-Bingham (1976)  | 4,2         |
| $\omega$              | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,9</b>  |
|                       | Corrélation Skander et al (2004)     | 1,6         |
|                       | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 9,6         |
|                       | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 3,6         |
| $T_c$                 | Corrélation d'Edmister (1958)        | 10,6        |
|                       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,04</b> |
|                       | Corrélation Skander et al (2007)     | 0,09        |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 0,47        |
| $P_c$                 | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 0,34        |
|                       | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 0,47        |
|                       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>1,0</b>  |
|                       | Corrélation Skander et al (2007)     | 4,3         |
| $V_c$                 | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 4,6         |
|                       | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 3,2         |
|                       | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 5,7         |
|                       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,4</b>  |
| $V_{M20^\circ C}$     | Corrélation Skander et al (2007)     | 1,0         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 2,0         |
|                       | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 5,7         |
|                       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,3</b>  |
| $\sigma_{20^\circ C}$ | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,7         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1987) | 2,5         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 3,6         |
|                       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,4</b>  |
| $I$                   | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,8         |
|                       | Corrélation de Brock et Bird (1955)  | 4,5         |
|                       | Corrélation de Boundi                | 1,7         |
| $I$                   | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,5</b>  |
|                       | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,8         |
|                       | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,5         |

**Tableau V.5** Déviations moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul des propriétés des fractions légères du brut Algérien (suite)

|                                      | Méthodes                         | AAD(%)     |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------|
| <b>Cp<sup>o</sup><sub>298K</sub></b> | <b>Méthode proposée</b>          | <b>0,9</b> |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 1,3        |
|                                      | Corrélation de API (1983)        | 2,9        |
|                                      | Corrélation de Lee Kesler 1975   | 3,1        |
| <b>PCS<sub>298K</sub></b>            | <b>Méthode proposée</b>          | <b>0,2</b> |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 0,3        |
|                                      | Abaque Wuithier (1972)           | 2,5        |
| <b>Kuop</b>                          | <b>Méthode proposée</b>          | <b>0,2</b> |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 2,0        |
|                                      | Corrélation de Whitson (1983)    | 0,2        |
| <b>I/d</b>                           | <b>Méthode proposée</b>          | <b>1,2</b> |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 2,8        |
|                                      | Riazi- Daubert (1980)            | 1,5        |

D'après le Tableau V.5, la méthode proposée fournit les plus faibles écarts pour la plupart des propriétés étudiées, comparativement aux autres méthodes de la littérature. En exception, le Kuop calculé par notre méthode est de même ordre de grandeur (0,2%) par rapport à la corrélation de Whitson (1983), nous constatons que la méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établie pour les hydrocarbures purs s'applique correctement pour les fractions légères en utilisant les règles de mélange conventionnelles.



## V.2 FRACTIONS MOYENNES ET LOURDES - DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES DONT LA COMPOSITION DÉTAILLÉE N'EST PAS CONNUE

### V.2.1 Introduction

La deuxième partie de notre étude est consacrée aux fractions pétrolières moyennes et lourdes issues de la distillation TBP du brut Algérien.

Pour ce type de fractions dont la composition quantitative et qualitative est non disponible. Cela signifie que la règle d'additivité classique n'est pas applicable dans ce cas. En effet, nous nous sommes basés sur la méthode de caractérisation dite P.N.A (Paraffines, Naphtènes et Aromatiques). Cette méthode est basée sur les hypothèses des pseudocomposants et de l'additivité des propriétés. Une fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphtène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes masses molaires ou bien les mêmes températures d'ébullitions que la fraction pétrolière. La propriété moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

$$\theta_{FP} = \theta_P \cdot X_P + \theta_N \cdot X_N + \theta_A \cdot X_A \quad (V.2)$$

$\theta_{FP}$  : Propriété moyenne de la fraction pétrolière ;

$\theta_P$ ,  $\theta_N$  et  $\theta_A$  : Propriétés des trois pseudo-composants (paraffiniques, naphténiques et aromatiques) ;

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  : Fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques, déterminés d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA. Par exemple celle de Riazi-Daubert:

- Pour les fractions pétrolières moyennes ( $M < 200$  g/mol) :

$$X_P = 373,87 - 408,29SpGr + 1,4772m$$

$$X_N = -150,27 + 210,152SpGr - 2,388m$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_P)$$

Avec:  $m = M(n-1,475)$  ; n: Indice de réfraction à 20°C ; M: Masse Molaire.

- Pour les fractions pétrolières lourdes ( $M > 200$  g/mol) :

$$X_P = 198,42 - 27,722 Ri - 15,643 CH$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745 Ri + 6,8048 CH$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_P)$$

$$Ri = n - \frac{d}{2}$$

Avec : CH: Rapport massique Carbone/Hydrogène ; Ri: Réfractivité intercepte ; d: Densité à 20°C.

Nous adoptons la démarche décrite précédemment, nous avons dans un premier lieu calculer les compositions PNA pour les fractions moyennes et lourdes des propriétés étudiées et dans un second lieu, nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudocomposants (hydrocarbure hypothétique) pour leurs estimations.

Les propriétés  $\theta_P$ ,  $\theta_N$ ,  $\theta_A$  sont calculées à partir des corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établies dans le cas des hydrocarbures purs.

Dans les Tableaux V.6 et V.7, nous avons reporté les compositions PNA et les valeurs des atomes de carbone des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes de chaque fraction calculées par les corrélations de Riazi-Daubert (1986 et 1987) respectivement des fractions moyennes et lourdes.

**Tableau V.6** Compositions PNA et nombres de carbone des pseudocomposants des fractions moyennes du brut Algérien

| Fractions | M      | X <sub>p</sub> | X <sub>n</sub> | X <sub>a</sub> | n C para | n C naph | n C arom |
|-----------|--------|----------------|----------------|----------------|----------|----------|----------|
| FP N° 22  | 135,14 | 49,70          | 24,15          | 26,15          | 10       | 10       | 10       |
| FP N° 23  | 138,22 | 49,36          | 24,34          | 26,30          | 10       | 10       | 10       |
| FP N° 24  | 141,03 | 48,27          | 24,62          | 27,11          | 10       | 10       | 10       |
| FP N° 25  | 143,94 | 47,41          | 24,84          | 27,75          | 10       | 10       | 11       |
| FP N° 26  | 146,96 | 46,49          | 25,15          | 28,36          | 10       | 10       | 11       |
| FP N° 27  | 150,03 | 45,32          | 25,60          | 29,08          | 11       | 11       | 11       |
| FP N° 28  | 153,15 | 44,26          | 26,02          | 29,73          | 11       | 11       | 11       |
| FP N° 29  | 156,38 | 43,70          | 26,24          | 30,06          | 11       | 11       | 12       |
| FP N° 30  | 159,69 | 43,43          | 26,36          | 30,21          | 11       | 11       | 12       |
| FP N° 31  | 163,01 | 42,74          | 26,67          | 30,59          | 11       | 12       | 12       |
| FP N° 32  | 166,21 | 41,76          | 26,95          | 31,29          | 12       | 12       | 12       |
| FP N° 33  | 170,37 | 39,21          | 27,20          | 33,59          | 12       | 12       | 13       |
| FP N° 34  | 177,27 | 38,25          | 27,52          | 34,22          | 13       | 13       | 13       |
| FP N° 35  | 183,15 | 36,31          | 27,11          | 36,58          | 13       | 13       | 13       |
| FP N° 36  | 190,01 | 35,82          | 26,82          | 37,36          | 13       | 14       | 14       |
| FP N° 37  | 196,70 | 34,20          | 26,74          | 39,06          | 14       | 14       | 14       |

**Tableau V.7** Compositions PNA et nombres de carbone des pseudocomposants des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions | M      | X <sub>p</sub> | X <sub>n</sub> | X <sub>a</sub> | n C par | n C naph | n C arom |
|-----------|--------|----------------|----------------|----------------|---------|----------|----------|
| FP N° 38  | 202,83 | 69,53          | 22,48          | 7,99           | 14      | 14       | 15       |
| FP N° 39  | 210,50 | 69,87          | 22,32          | 7,81           | 15      | 15       | 16       |
| FP N° 40  | 218,34 | 69,98          | 22,31          | 7,71           | 15      | 16       | 16       |
| FP N° 41  | 224,56 | 68,28          | 23,07          | 8,65           | 16      | 16       | 16       |
| FP N° 42  | 230,94 | 66,85          | 23,67          | 9,48           | 16      | 16       | 17       |
| FP N° 43  | 237,57 | 65,95          | 23,96          | 10,09          | 17      | 17       | 17       |
| FP N° 44  | 245,80 | 66,41          | 23,73          | 9,86           | 17      | 18       | 18       |
| FP N° 45  | 254,11 | 66,68          | 23,60          | 9,71           | 18      | 18       | 19       |
| FP N° 46  | 262,73 | 66,83          | 23,86          | 9,31           | 19      | 19       | 19       |
| FP N° 47  | 270,44 | 65,77          | 24,30          | 9,93           | 19      | 19       | 20       |
| FP N° 48  | 275,09 | 65,44          | 24,13          | 10,43          | 19      | 20       | 20       |
| FP N° 49  | 279,31 | 65,43          | 24,16          | 10,41          | 20      | 20       | 20       |

Nous avons présenté, à titre d'exemple, dans les Tableaux V.8, V.9, V.10 et V.11 l'enthalpie et l'entropie de vaporisation et les Tableaux V.12, V.13, V.14, V.15, V.16, V.17 les propriétés critiques (températures, pressions et volumes critiques) pour les fractions moyennes et lourdes.

Les résultats issus des différents calculs des autres propriétés sont regroupés en Annexe IV.

## V.2.2 Enthalpie de vaporisation normale des fractions moyennes et lourdes

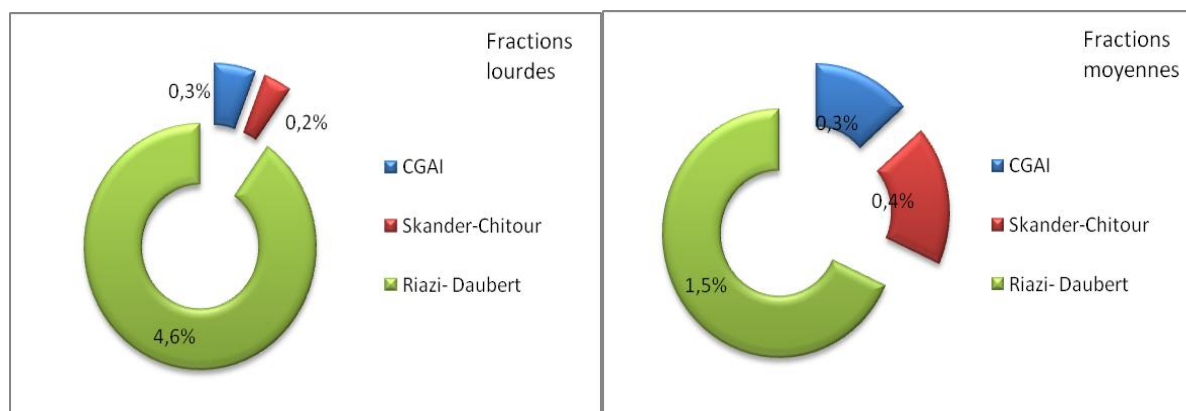
Nous avons regroupé dans les Tableaux V.8 et V.9 les résultats obtenus par notre méthode en se basant sur la masse molaire et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation normale des fractions moyennes et lourdes du brut Algérien.

**Tableau V.8** Calcul des enthalpies de vaporisation normales (kJ/mol)  
des fractions moyennes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour (2004) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|------------------------|------------|---------------------|------------|
| FP N° 22       | 39,23   | 39,33            | 0,3        | 39,13                  | 0,3        | 38,66               | 1,4        |
| FP N° 23       | 39,23   | 39,33            | 0,3        | 39,13                  | 0,2        | 39,16               | 0,2        |
| FP N° 24       | 39,22   | 39,33            | 0,3        | 39,13                  | 0,2        | 39,67               | 1,1        |
| FP N° 25       | 39,77   | 39,88            | 0,3        | 39,74                  | 0,1        | 40,17               | 1,0        |
| FP N° 26       | 39,78   | 39,89            | 0,3        | 39,75                  | 0,1        | 40,68               | 2,3        |
| FP N° 27       | 41,23   | 41,44            | 0,5        | 41,36                  | 0,3        | 41,18               | 0,1        |
| FP N° 28       | 41,23   | 41,43            | 0,5        | 41,36                  | 0,3        | 41,69               | 1,1        |
| FP N° 29       | 41,80   | 42,02            | 0,5        | 41,99                  | 0,5        | 42,19               | 0,9        |
| FP N° 30       | 41,80   | 42,02            | 0,5        | 41,99                  | 0,5        | 42,70               | 2,2        |
| FP N° 31       | 42,35   | 42,54            | 0,5        | 42,57                  | 0,5        | 43,21               | 2,0        |
| FP N° 32       | 43,24   | 43,43            | 0,4        | 43,47                  | 0,5        | 43,72               | 1,1        |
| FP N° 33       | 43,93   | 44,09            | 0,4        | 44,15                  | 0,5        | 44,49               | 1,3        |
| FP N° 34       | 45,29   | 45,38            | 0,2        | 45,50                  | 0,5        | 45,51               | 0,5        |
| FP N° 35       | 45,28   | 45,38            | 0,2        | 45,50                  | 0,5        | 46,54               | 2,8        |
| FP N° 36       | 46,43   | 46,48            | 0,1        | 46,68                  | 0,5        | 47,56               | 2,4        |
| FP N° 37       | 47,12   | 47,15            | 0,1        | 47,44                  | 0,7        | 48,60               | 3,1        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,3</b> |                        | <b>0,4</b> |                     | <b>1,5</b> |

**Tableau V.9** Calcul des enthalpies de vaporisation normales (kJ/mol)  
des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|-----------------------|------------|---------------------|------------|
| FP N° 38       | 47,54   | 47,50            | 0,1        | 47,58                 | 0,1        | 49,63               | 4,4        |
| FP N° 39       | 49,36   | 49,29            | 0,2        | 49,42                 | 0,1        | 50,67               | 2,6        |
| FP N° 40       | 49,75   | 49,64            | 0,2        | 49,82                 | 0,1        | 51,71               | 3,9        |
| FP N° 41       | 50,98   | 50,85            | 0,2        | 51,05                 | 0,1        | 52,76               | 3,5        |
| FP N° 42       | 51,12   | 50,99            | 0,2        | 51,21                 | 0,2        | 53,80               | 5,3        |
| FP N° 43       | 52,63   | 52,47            | 0,3        | 52,74                 | 0,2        | 54,85               | 4,2        |
| FP N° 44       | 53,20   | 53,01            | 0,4        | 53,30                 | 0,2        | 55,90               | 5,1        |
| FP N° 45       | 54,42   | 54,22            | 0,4        | 54,53                 | 0,2        | 56,95               | 4,7        |
| FP N° 46       | 55,81   | 55,61            | 0,4        | 55,95                 | 0,3        | 58,01               | 3,9        |
| FP N° 47       | 55,96   | 55,78            | 0,3        | 56,10                 | 0,2        | 59,07               | 5,6        |
| FP N° 48       | 56,34   | 56,14            | 0,3        | 56,48                 | 0,3        | 59,87               | 6,3        |
| FP N° 49       | 57,30   | 57,16            | 0,2        | 57,47                 | 0,3        | 60,40               | 5,4        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,3</b> |                       | <b>0,2</b> |                     | <b>4,6</b> |



**Figure V.5** Déviations enregistrées pour les fractions moyennes et lourdes des enthalpies de vaporisation par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut Algérien en utilisant la méthode de caractérisation P.N.A en se basant sur la masse molaire, a donné des résultats acceptables, donc nous pouvons dire que les corrélations établies s'appliquent aussi aux fractions moyennes et lourdes.

### V.2.3 Entropie de vaporisation normale des fractions moyennes et lourdes

Le Tableau V.10 regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la masse molaire) et d'autres méthodes de la littérature pour l'estimation des entropies de vaporisation des fractions moyennes du brut Algérien.

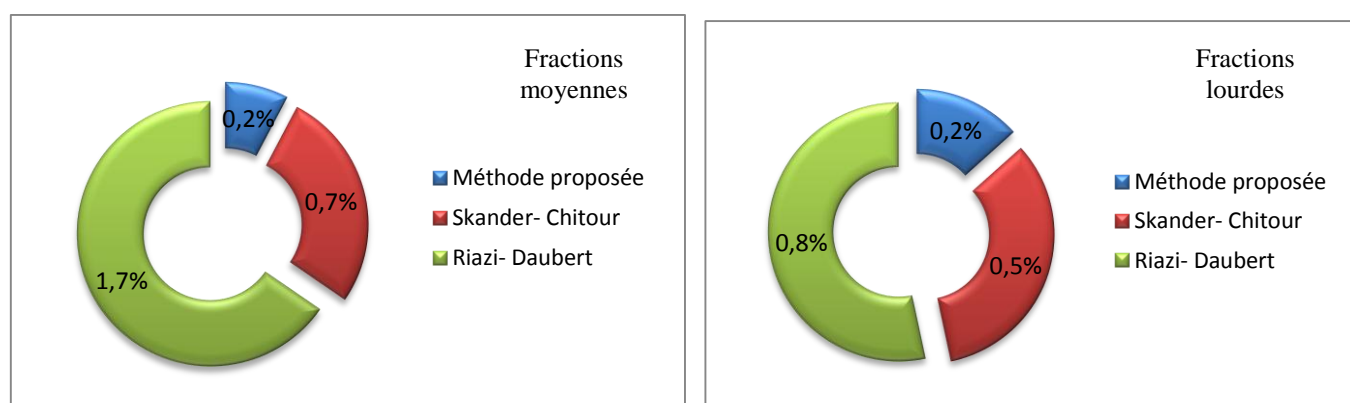
**Tableau V.10** Calcul des entropies de vaporisation normales (J/mol.K) des fractions moyennes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander et al (2004) | AD (%)     | Riazi- Daubert (1987) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| FP N° 22       | 86,89   | 86,76            | 0,1        | 86,99                | 0,1        | 87,77                 | 1,0        |
| FP N° 23       | 86,88   | 86,75            | 0,1        | 86,99                | 0,1        | 87,91                 | 1,2        |
| FP N° 24       | 86,85   | 86,73            | 0,1        | 86,97                | 0,1        | 88,05                 | 1,4        |
| FP N° 25       | 86,89   | 86,82            | 0,1        | 87,17                | 0,3        | 88,19                 | 1,5        |
| FP N° 26       | 86,86   | 86,80            | 0,1        | 87,16                | 0,3        | 88,33                 | 1,7        |
| FP N° 27       | 87,26   | 87,26            | 0,0        | 87,67                | 0,5        | 88,47                 | 1,4        |
| FP N° 28       | 87,23   | 87,23            | 0,0        | 87,66                | 0,5        | 88,60                 | 1,6        |
| FP N° 29       | 87,22   | 87,35            | 0,2        | 87,86                | 0,7        | 88,74                 | 1,7        |
| FP N° 30       | 87,21   | 87,34            | 0,2        | 87,86                | 0,7        | 88,87                 | 1,9        |
| FP N° 31       | 87,30   | 87,49            | 0,2        | 88,06                | 0,9        | 89,00                 | 1,9        |
| FP N° 32       | 87,46   | 87,74            | 0,3        | 88,32                | 1,0        | 89,13                 | 1,9        |
| FP N° 33       | 87,65   | 87,84            | 0,2        | 88,52                | 1,0        | 89,33                 | 1,9        |
| FP N° 34       | 87,96   | 88,21            | 0,3        | 88,94                | 1,1        | 89,59                 | 1,9        |
| FP N° 35       | 87,90   | 88,16            | 0,3        | 88,93                | 1,2        | 89,84                 | 2,2        |
| FP N° 36       | 88,05   | 88,50            | 0,5        | 89,35                | 1,5        | 90,08                 | 2,3        |
| FP N° 37       | 88,23   | 88,66            | 0,5        | 89,54                | 1,5        | 90,33                 | 2,4        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,2</b> |                      | <b>0,7</b> |                       | <b>1,7</b> |

Nous avons regroupé dans le Tableau V.11 les résultats obtenus dans le cas de l'entropie de vaporisation normale des fractions lourdes du brut Algérien.

**Tableau V.11** Calcul des entropies de vaporisation normales (J/mol.K) des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander et al (2004) | AD (%)     | Riazi- Daubert (1987) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| FP N° 38       | 89,52   | 89,64            | 0,1        | 89,96                | 0,5        | 90,57                 | 1,2        |
| FP N° 39       | 90,01   | 90,18            | 0,2        | 90,51                | 0,6        | 90,80                 | 0,9        |
| FP N° 40       | 90,15   | 90,31            | 0,2        | 90,65                | 0,6        | 91,03                 | 1,0        |
| FP N° 41       | 90,49   | 90,60            | 0,1        | 90,98                | 0,5        | 91,27                 | 0,9        |
| FP N° 42       | 90,48   | 90,62            | 0,2        | 91,01                | 0,6        | 91,50                 | 1,1        |
| FP N° 43       | 90,87   | 91,03            | 0,2        | 91,45                | 0,6        | 91,73                 | 0,9        |
| FP N° 44       | 91,11   | 91,24            | 0,1        | 91,63                | 0,6        | 91,95                 | 0,9        |
| FP N° 45       | 91,47   | 91,58            | 0,1        | 91,97                | 0,5        | 92,16                 | 0,8        |
| FP N° 46       | 91,88   | 91,97            | 0,1        | 92,36                | 0,5        | 92,37                 | 0,5        |
| FP N° 47       | 91,94   | 92,02            | 0,1        | 92,39                | 0,5        | 92,59                 | 0,7        |
| FP N° 48       | 92,07   | 92,28            | 0,2        | 92,51                | 0,5        | 92,74                 | 0,7        |
| FP N° 49       | 92,32   | 92,51            | 0,2        | 92,77                | 0,5        | 92,85                 | 0,6        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,2</b> |                      | <b>0,5</b> |                       | <b>0,8</b> |



**Figure V.6** Déviations enregistrées pour les fractions moyennes et lourdes des entropies de vaporisation par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des entropies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut Algérien en utilisant la méthode de caractérisation PNA en se basant sur la masse molaire, a donné des résultats acceptables en termes de déviations absolues moyennes comparativement aux autres méthodes de la littérature (CGSI 2004, Corrélation de Riazi-Daubert 1987), donc nous pouvons conclure que les corrélations établies pour l'estimation de l'entropie de vaporisation des hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux fractions moyennes et lourdes.

## V.2.4 Propriétés critiques des fractions moyennes et lourdes

En suivant la démarche citée précédemment, nous avons appliqué la procédure sur les propriétés critiques pour les fractions pétrolières moyennes lourdes. Dans les Tableaux ci-dessous nous avons regroupé les déviations moyennes enregistrées par la méthode proposée et celles obtenues par d'autres méthodes recommandées dans la littérature des températures critiques, pression critiques et volumes critiques.

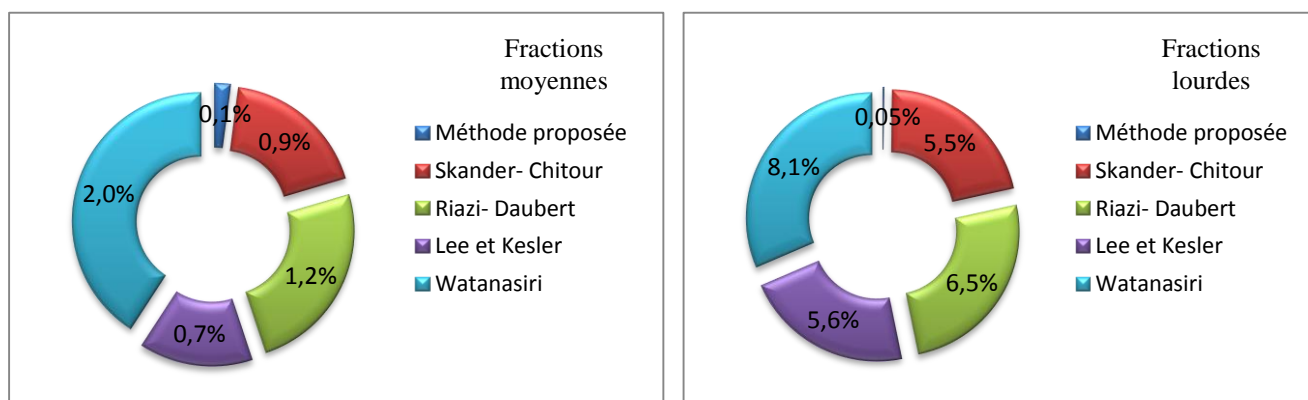
### V.2.4.1 Températures Critiques

**Tableau V.12** Calcul des températures critiques des fractions moyennes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|------------------------|------------|---------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 22       | 624,88  | 624,88           | 0,0        | 623,7                  | 0,2        | 626,3               | 0,2        | 622,3                | 0,4        | 629,1             | 0,7        |
| FP N° 23       | 625,08  | 625,08           | 0,0        | 627,1                  | 0,3        | 630,7               | 0,9        | 626,7                | 0,3        | 633,9             | 1,4        |
| FP N° 24       | 625,77  | 625,77           | 0,0        | 635,2                  | 1,5        | 635,8               | 1,6        | 631,8                | 1,0        | 639,4             | 2,2        |
| FP N° 25       | 631,38  | 631,50           | 0,0        | 640,4                  | 1,4        | 640,8               | 1,5        | 636,7                | 0,8        | 644,7             | 2,1        |
| FP N° 26       | 632,05  | 632,18           | 0,0        | 644,0                  | 1,9        | 645,7               | 2,2        | 641,6                | 1,5        | 649,9             | 2,8        |
| FP N° 27       | 648,60  | 648,96           | 0,1        | 649,6                  | 0,1        | 650,7               | 0,3        | 646,6                | 0,3        | 655,4             | 1,0        |
| FP N° 28       | 649,21  | 649,57           | 0,1        | 652,1                  | 0,4        | 655,7               | 1,0        | 651,5                | 0,4        | 660,7             | 1,8        |
| FP N° 29       | 654,79  | 655,23           | 0,1        | 659,0                  | 0,6        | 660,2               | 0,8        | 656,0                | 0,2        | 665,5             | 1,6        |
| FP N° 30       | 654,97  | 655,41           | 0,1        | 663,1                  | 1,2        | 664,5               | 1,5        | 660,2                | 0,8        | 669,9             | 2,3        |
| FP N° 31       | 655,43  | 660,78           | 0,8        | 666,8                  | 0,9        | 669,1               | 2,1        | 664,8                | 1,4        | 674,8             | 3,0        |
| FP N° 32       | 670,05  | 670,39           | 0,1        | 671,7                  | 0,2        | 674,0               | 0,6        | 669,6                | 0,1        | 679,9             | 1,5        |
| FP N° 33       | 676,87  | 677,80           | 0,1        | 680,3                  | 0,4        | 682,7               | 0,9        | 678,2                | 0,2        | 689,4             | 1,9        |
| FP N° 34       | 689,51  | 690,61           | 0,2        | 692,4                  | 0,3        | 691,6               | 0,3        | 686,9                | 0,4        | 698,5             | 1,3        |
| FP N° 35       | 690,60  | 691,74           | 0,2        | 703,1                  | 1,6        | 702,0               | 1,7        | 697,1                | 0,9        | 709,6             | 2,8        |
| FP N° 36       | 700,52  | 700,87           | 0,0        | 716,0                  | 2,2        | 710,7               | 1,5        | 705,6                | 0,7        | 718,4             | 2,6        |
| FP N° 37       | 707,66  | 708,03           | 0,1        | 720,3                  | 1,7        | 720,5               | 1,8        | 715,2                | 1,1        | 728,6             | 3,0        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,1</b> |                        | <b>0,9</b> |                     | <b>1,2</b> |                      | <b>0,7</b> |                   | <b>2,0</b> |

**Tableau V.13** Calcul des températures critiques des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)      | Skander-Chitour (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|-------------|------------------------|------------|---------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 38       | 690,97  | 691,37           | 0,1         | 736,3                  | 6,5        | 730,9               | 5,8        | 725,4                | 5,0        | 739,9             | 7,1        |
| FP N° 39       | 706,19  | 706,69           | 0,1         | 738,7                  | 4,5        | 739                 | 4,6        | 733,2                | 3,8        | 747,6             | 5,9        |
| FP N° 40       | 709,04  | 709,37           | 0,0         | 747,1                  | 5,3        | 747,3               | 5,4        | 741,3                | 4,5        | 755,7             | 6,6        |
| FP N° 41       | 720,21  | 720,62           | 0,1         | 735,2                  | 2,0        | 759,1               | 5,4        | 752,9                | 4,5        | 769,2             | 6,8        |
| FP N° 42       | 721,92  | 722,25           | 0,0         | 768                    | 6,3        | 770,3               | 6,7        | 764,1                | 5,8        | 782,2             | 8,3        |
| FP N° 43       | 734,41  | 734,64           | 0,0         | 778,8                  | 6,0        | 780,7               | 6,3        | 774,3                | 5,4        | 793,8             | 8,1        |
| FP N° 44       | 737,93  | 738,09           | 0,0         | 779,7                  | 5,6        | 788,5               | 6,9        | 781,8                | 5,9        | 801,1             | 8,6        |
| FP N° 45       | 747,21  | 747,27           | 0,0         | 788,7                  | 5,5        | 796,6               | 6,6        | 789,5                | 5,7        | 808,7             | 8,2        |
| FP N° 46       | 757,54  | 757,25           | 0,0         | 798                    | 5,4        | 806,7               | 6,5        | 799,5                | 5,5        | 820,2             | 8,3        |
| FP N° 47       | 758,86  | 758,63           | 0,0         | 806,2                  | 6,3        | 816,3               | 7,6        | 808,9                | 6,6        | 830,8             | 9,5        |
| FP N° 48       | 761,38  | 760,92           | 0,1         | 811,1                  | 6,6        | 823,5               | 8,2        | 816                  | 7,2        | 838,8             | 10,2       |
| FP N° 49       | 768,58  | 767,86           | 0,1         | 814,5                  | 6,1        | 828                 | 7,7        | 820,3                | 6,7        | 843,5             | 9,7        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,05</b> |                        | <b>5,5</b> |                     | <b>6,5</b> |                      | <b>5,6</b> |                   | <b>8,1</b> |



**Figure V.7** Déviations enregistrées pour les fractions moyennes et lourdes des températures critiques par la méthode proposée et d’autres méthodes de la littérature

### V.2.4.2 Pressions Critiques

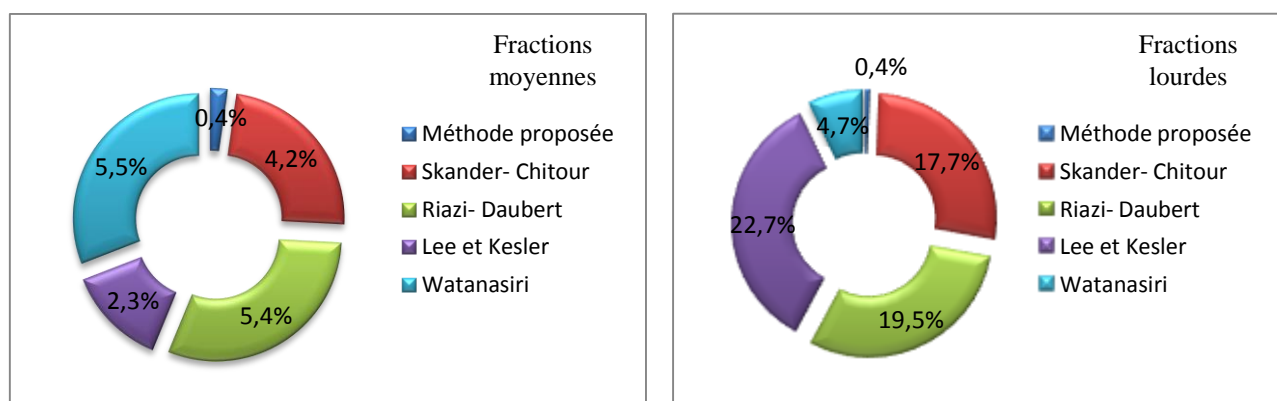
Les Tableaux V.14 et V.15 regroupent les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la masse molaire) et d’autres méthodes de la littérature pour le calcul des pressions critiques pour les fractions moyennes et lourdes du brut d'El-Agreb.

**Tableau V.14** Calcul des pressions critiques des fractions moyennes du brut d'El-Agreb

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|------------------------|------------|---------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 22       | 24,80   | 24,86            | 0,3        | 24,46                  | 1,6        | 23,67               | 4,5        | 24,7                 | 0,4        | 23,78             | 4,1        |
| FP N° 23       | 24,81   | 24,88            | 0,3        | 23,72                  | 4,6        | 23,12               | 6,8        | 24,13                | 2,7        | 23,29             | 6,1        |
| FP N° 24       | 24,86   | 24,93            | 0,3        | 22,9                   | 8,1        | 22,75               | 8,5        | 23,78                | 4,4        | 22,92             | 7,8        |
| FP N° 25       | 24,08   | 24,15            | 0,3        | 22,8                   | 5,6        | 22,35               | 7,2        | 23,38                | 2,9        | 22,53             | 6,4        |
| FP N° 26       | 24,11   | 24,18            | 0,3        | 22,47                  | 7,1        | 21,96               | 8,9        | 22,98                | 4,7        | 22,14             | 8,2        |
| FP N° 27       | 22,71   | 22,78            | 0,3        | 21,83                  | 4,2        | 21,62               | 4,8        | 22,65                | 0,2        | 21,78             | 4,1        |
| FP N° 28       | 22,74   | 22,81            | 0,3        | 22,05                  | 3,3        | 21,28               | 6,4        | 22,3                 | 1,9        | 21,41             | 5,9        |
| FP N° 29       | 21,98   | 22,07            | 0,4        | 21,62                  | 2,0        | 20,85               | 5,1        | 21,85                | 0,6        | 20,98             | 4,5        |
| FP N° 30       | 21,98   | 22,07            | 0,4        | 21,36                  | 3,2        | 20,4                | 7,2        | 21,35                | 2,9        | 20,52             | 6,7        |
| FP N° 31       | 22,00   | 21,53            | 2,1        | 21,15                  | 1,8        | 20,02               | 9,0        | 20,95                | 4,8        | 20,11             | 8,6        |
| FP N° 32       | 20,85   | 20,86            | 0,0        | 20,71                  | 0,7        | 19,72               | 5,4        | 20,63                | 1,1        | 19,76             | 5,2        |
| FP N° 33       | 20,20   | 20,21            | 0,0        | 20,4                   | 0,9        | 19,52               | 3,4        | 20,48                | 1,4        | 19,45             | 3,7        |
| FP N° 34       | 19,07   | 19,15            | 0,5        | 21,47                  | 12,1       | 18,78               | 1,5        | 19,67                | 3,2        | 18,63             | 2,3        |
| FP N° 35       | 19,14   | 19,23            | 0,4        | 19,41                  | 0,9        | 18,36               | 4,1        | 19,24                | 0,5        | 18,07             | 5,6        |
| FP N° 36       | 17,95   | 18,04            | 0,5        | 17,35                  | 3,8        | 17,69               | 1,5        | 18,47                | 2,9        | 17,26             | 3,9        |
| FP N° 37       | 17,53   | 17,61            | 0,4        | 18,73                  | 6,4        | 17,23               | 1,7        | 17,97                | 2,5        | 16,65             | 5,0        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,4</b> |                        | <b>4,2</b> |                     | <b>5,4</b> |                      | <b>2,3</b> |                   | <b>5,5</b> |

**Tableau V.15** Calcul des pressions critiques des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour (2007) | AD (%)      | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)      | Lee et Kesler (1976) | AD (%)      | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|------------------------|-------------|---------------------|-------------|----------------------|-------------|-------------------|------------|
| FP N° 38       | 15,70   | 15,82            | 0,8        | 16,48                  | 4,1         | 16,89               | 7,5         | 17,62                | 12,2        | 16,14             | 2,8        |
| FP N° 39       | 14,56   | 14,60            | 0,3        | 17,66                  | 20,9        | 16,24               | 11,5        | 16,84                | 15,6        | 15,32             | 5,2        |
| FP N° 40       | 14,27   | 14,30            | 0,2        | 16,4                   | 14,6        | 15,67               | 9,8         | 16,15                | 13,2        | 14,56             | 2,0        |
| FP N° 41       | 13,60   | 13,64            | 0,3        | 12,07                  | 11,5        | 15,57               | 14,5        | 16,12                | 18,5        | 14,3              | 5,1        |
| FP N° 42       | 13,49   | 13,53            | 0,3        | 16,73                  | 23,7        | 15,42               | 14,3        | 16,01                | 18,6        | 13,99             | 3,7        |
| FP N° 43       | 12,58   | 12,65            | 0,6        | 15,63                  | 23,5        | 15,17               | 20,6        | 15,74                | 25,1        | 13,56             | 7,8        |
| FP N° 44       | 12,18   | 12,27            | 0,7        | 12,21                  | 0,5         | 14,61               | 19,9        | 15,04                | 23,4        | 12,79             | 5,0        |
| FP N° 45       | 11,54   | 11,61            | 0,5        | 14,64                  | 26,1        | 14,13               | 22,4        | 14,43                | 25,0        | 12,09             | 4,7        |
| FP N° 46       | 10,86   | 10,87            | 0,1        | 13,75                  | 26,5        | 13,9                | 28,0        | 14,18                | 30,6        | 11,69             | 7,6        |
| FP N° 47       | 10,77   | 10,78            | 0,1        | 12,93                  | 20,0        | 13,62               | 26,5        | 13,85                | 28,6        | 11,22             | 4,2        |
| FP N° 48       | 10,55   | 10,57            | 0,2        | 12,61                  | 19,3        | 13,42               | 27,2        | 13,61                | 29,0        | 10,88             | 3,1        |
| FP N° 49       | 10,09   | 10,12            | 0,3        | 12,27                  | 21,2        | 13,25               | 31,3        | 13,41                | 32,9        | 10,62             | 5,2        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,4</b> |                        | <b>17,7</b> |                     | <b>19,5</b> |                      | <b>22,7</b> |                   | <b>4,7</b> |



**Figure V.8** Déviations enregistrées pour les fractions moyennes et lourdes des pressions critiques par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature



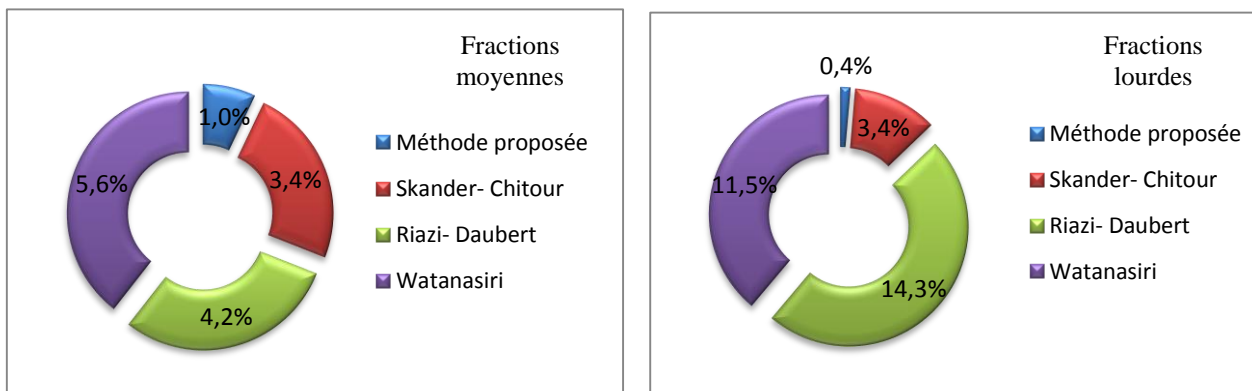
V.2.4.3 Volumes Critiques

Tableau V.16 Calcul des volumes critiques des fractions moyennes du brut d'El-Agreb

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)     | Skander-Chitour (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     |
|----------------|---------|------------------|------------|------------------------|------------|---------------------|------------|-------------------|------------|
| FP N° 22       | 565,86  | 553,85           | 2,1        | 548,72                 | 3,0        | 545,13              | 3,7        | 562,48            | 0,6        |
| FP N° 23       | 565,48  | 553,56           | 2,1        | 561,63                 | 0,7        | 559,2               | 1,1        | 576,36            | 1,9        |
| FP N° 24       | 564,08  | 552,45           | 2,1        | 602,33                 | 6,8        | 571,47              | 1,3        | 587,97            | 4,2        |
| FP N° 25       | 578,25  | 567,36           | 1,9        | 609,43                 | 5,4        | 584,48              | 1,1        | 600,41            | 3,8        |
| FP N° 26       | 577,45  | 566,82           | 1,8        | 611,59                 | 5,9        | 597,69              | 3,5        | 612,99            | 6,2        |
| FP N° 27       | 606,37  | 605,68           | 0,1        | 633,72                 | 4,5        | 610,54              | 0,7        | 625,03            | 3,1        |
| FP N° 28       | 605,30  | 604,69           | 0,1        | 627,47                 | 3,7        | 623,84              | 3,1        | 637,53            | 5,3        |
| FP N° 29       | 621,28  | 620,40           | 0,1        | 636,19                 | 2,4        | 638,65              | 2,8        | 651,83            | 4,9        |
| FP N° 30       | 621,10  | 620,23           | 0,1        | 641,83                 | 3,3        | 654,49              | 5,4        | 667,33            | 7,4        |
| FP N° 31       | 620,64  | 634,62           | 2,3        | 647,16                 | 4,3        | 669,52              | 7,9        | 681,73            | 9,8        |
| FP N° 32       | 651,92  | 657,21           | 0,8        | 664,96                 | 2,0        | 683,68              | 4,9        | 694,92            | 6,6        |
| FP N° 33       | 667,78  | 672,61           | 0,7        | 682,45                 | 2,2        | 700,74              | 4,9        | 709,15            | 6,2        |
| FP N° 34       | 715,84  | 720,34           | 0,6        | 702,7                  | 1,8        | 733,46              | 2,5        | 740,48            | 3,4        |
| FP N° 35       | 713,33  | 717,68           | 0,6        | 733,41                 | 2,8        | 761,18              | 6,7        | 764,92            | 7,2        |
| FP N° 36       | 735,74  | 739,84           | 0,6        | 751,23                 | 2,1        | 796,28              | 8,2        | 798,42            | 8,5        |
| FP N° 37       | 753,64  | 757,34           | 0,5        | 785,38                 | 4,2        | 827,93              | 9,9        | 826,99            | 9,7        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>1,0</b> |                        | <b>3,4</b> |                     | <b>4,2</b> |                   | <b>5,6</b> |

Tableau V.17 Calcul des volumes critiques des fractions lourdes du brut Algérien

| Fractions      | Théorie | Méthode proposée | AD (%)      | Skander-Chitour (2007) | AD (%)     | Riazi-Daubert(1987) | AD (%)      | Watanasiri (1985) | AD (%)      |
|----------------|---------|------------------|-------------|------------------------|------------|---------------------|-------------|-------------------|-------------|
| FP N° 38       | 753,36  | 760,20           | 0,9         | 775,67                 | 3,0        | 857,53              | 13,8        | 852,45            | 13,2        |
| FP N° 39       | 808,37  | 814,51           | 0,8         | 845,74                 | 4,6        | 897,99              | 11,1        | 891,43            | 10,3        |
| FP N° 40       | 820,64  | 826,58           | 0,7         | 901,7                  | 9,9        | 938,45              | 14,4        | 929,9             | 13,3        |
| FP N° 41       | 858,57  | 863,52           | 0,6         | 1082,86                | 26,1       | 964,05              | 12,3        | 948,73            | 10,5        |
| FP N° 42       | 863,30  | 868,11           | 0,6         | 905,48                 | 4,9        | 991,66              | 14,9        | 969,8             | 12,3        |
| FP N° 43       | 912,74  | 916,08           | 0,4         | 962,34                 | 5,4        | 1024,22             | 12,2        | 996,83            | 9,2         |
| FP N° 44       | 931,35  | 934,35           | 0,3         | 1047,6                 | 12,5       | 1071,46             | 15,0        | 1041,87           | 11,9        |
| FP N° 45       | 973,31  | 974,93           | 0,2         | 1019,2                 | 4,7        | 1118,75             | 14,9        | 1086,46           | 11,6        |
| FP N° 46       | 1023,16 | 1022,69          | 0,0         | 1076,06                | 5,2        | 1155,32             | 12,9        | 1117,08           | 9,2         |
| FP N° 47       | 1028,25 | 1027,76          | 0,0         | 1132,92                | 10,2       | 1195,86             | 16,3        | 1152,26           | 12,1        |
| FP N° 48       | 1041,55 | 1040,59          | 0,1         | 1161,45                | 11,5       | 1227,03             | 17,8        | 1179,31           | 13,2        |
| FP N° 49       | 1077,55 | 1074,69          | 0,3         | 1185,18                | 10,0       | 1250,2              | 16,0        | 1200,15           | 11,4        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                  | <b>0,40</b> |                        | <b>9,0</b> |                     | <b>14,3</b> |                   | <b>11,5</b> |



**Figure V.9** Déviations enregistrées pour les fractions moyennes et lourdes des volumes critiques par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature

D'après les résultats précédents (Tableaux et Figures) des propriétés critiques nous remarquons que la corrélation de contribution de groupes avec interaction s'appliquent correctement pour les fractions moyennes et lourdes, les déviations enregistrées par rapport aux valeurs prises comme références sont faibles.

Dans le Tableau V.18 nous avons résumé les déviations moyennes des principaux résultats enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence des fractions moyennes et lourdes.

**Tableau V.18** Déviations moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul des propriétés des fractions moyennes et lourdes du brut Algérien par la méthode PNA

|                    | Méthodes                             | Fractions moyennes | Fractions lourdes |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|
|                    |                                      | AAD(%)             |                   |
| $\Delta H_v$       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,3</b>         | <b>0,3</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,4                | 0,2               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,5                | 4,6               |
| $\Delta S_v$       | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,2</b>         | <b>0,2</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,7                | 0,5               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,7                | 0,8               |
| $\omega$           | <b>Méthode proposée</b>              | <b>1,6</b>         | <b>0,9</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 4,2                | 6,2               |
|                    | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 9,1                | 8,5               |
|                    | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 4,6                | 12,5              |
|                    | Corrélation d'Edmister (1958)        | 6,9                | 2,9               |
| $T_c$              | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,1</b>         | <b>0,05</b>       |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,9                | 5,5               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,2                | 6,5               |
|                    | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 0,7                | 5,6               |
|                    | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 2,0                | 8,1               |
| $P_c$              | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,4</b>         | <b>0,4</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 4,2                | 17,7              |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 5,4                | 19,5              |
|                    | Corrélation de Lee Kesler (1976)     | 2,3                | 22,7              |
|                    | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 5,5                | 4,7               |
| $V_c$              | <b>Méthode proposée</b>              | <b>1,0</b>         | <b>0,4</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 3,4                | 9,0               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 4,2                | 14,3              |
|                    | Corrélation de Watanasiri (1984)     | 5,6                | 11,5              |
| $V_{M 20^\circ C}$ | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,3</b>         | <b>0,4</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 4,9                | 4,4               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1987) | 1,8                | 6,8               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 3,3                | 1,4               |
| $T_{cg}$           | <b>Méthode proposée</b>              | <b>1,2</b>         | <b>1,2</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 4,3                | 3,4               |
|                    | Riazi- Daubert (1980)                | 3,4                | 5,7               |
| $I$                | <b>Méthode proposée</b>              | <b>0,7</b>         | <b>0,2</b>        |
|                    | Corrélation Skander et al (2004)     | 0,8                | 6,3               |
|                    | Corrélation de Riazi- Daubert (1980) | 1,1                | 7,3               |

**Tableau V.18** Déviations moyennes enregistrées par différentes méthodes de calcul des propriétés des fractions moyennes et lourdes du brut Algérien par la méthode PNA (suite)

|                                      | Méthodes                         | Fractions moyennes | Fractions lourdes |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------|
|                                      |                                  | AAD(%)             |                   |
| <b>Cp<sup>o</sup><sub>298K</sub></b> | <b>Méthode proposée</b>          | <b>3,8</b>         | <b>0,1</b>        |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 6,8                | 5,5               |
|                                      | Corrélation de API (1983)        | 4,8                | 7,2               |
|                                      | Corrélation de Lee Kesler (1975) | 3,8                | 3,6               |
| <b>PCS<sub>298K</sub></b>            | <b>Méthode proposée</b>          | <b>2,2</b>         | <b>4,7</b>        |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 4,3                | 4,5               |
|                                      | Abaque Wuithier (1972)           | 3,2                | 6,8               |
| <b>Kuop</b>                          | <b>Méthode proposée</b>          | <b>0,4</b>         | <b>0,1</b>        |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 2,0                | 4,8               |
|                                      | Corrélation de Whitson (1983)    | 0,3                | 5,4               |
| <b>I/d</b>                           | <b>Méthode proposée</b>          | <b>0,67</b>        | <b>0,4</b>        |
|                                      | Corrélation Skander et al (2004) | 0,63               | 1,0               |
|                                      | Riazi- Daubert (1980)            | 1,1                | 0,9               |

Les résultats des déviations moyennes enregistrées par les différentes méthodes de calcul des propriétés des fractions moyennes et lourdes du brut Algérien par la méthode PNA pour les propriétés étudiées montrent que notre corrélation a donné des résultats plus performants par rapport aux corrélation de la littérature. A l'exception, les écarts pour le pouvoir calorifique supérieure pour les fractions lourdes sont de même ordre pour les deux méthodes sans et avec interactions.

### V.3 Conclusion

Pour conclure cette partie nous pouvons affirmer que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour les propriétés étudiées s'appliquent correctement d'une part pour les fractions pétrolières légères en utilisant la règle d'additivité classique et pour les fractions moyennes et lourdes en appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudos composants (hydrocarbure hypothétique) d'autre part. Les écarts enregistrés par rapport aux valeurs de référence.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés ont permis de répondre en grande partie à l'objectif général de la thèse qui était de développer une méthode de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières. Ce développement permet de pallier le fait que le nombre d'analyses étant restreint à cause des coûts et des délais des méthodes de référence.

Dans le cadre de notre 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 vingt propriétés ; Propriétés thermiques, Propriétés critiques, Propriétés de transport, Propriétés optiques, Propriétés thermodynamiques et Propriétés spécifiques des hydrocarbures purs de types normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Cette orientation comporte deux comparaisons, la première entre la méthode de contribution de groupes avec interactions (MGAI) et la méthode de contribution de groupes sans interactions (MGSI) et la deuxième comparaison entre la méthode établie et les méthodes de la littérature. Pour ce faire nous avons opté pour la démarche qui a consisté en fait, en une collecte des valeurs des propriétés étudiées à partir de bases de données TRC, DIPPR et API. Puis, nous avons défini les groupements structuraux susceptibles d'apporter une contribution à la propriété du corps pur, et les termes d'interactions entre ces mêmes groupements et leur milieu environnant, et enfin une sélection d'une meilleure équation parmi une vingtaine d'équations toutes issues de la procédure de régression multilinéaire effectuée par l'algorithme de Marquardt-Levenberg. Ce choix a été fait selon deux critères ; le premier consiste à ce que les corrélations sélectionnées fournissent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales et le deuxième c'est qu'elles doivent être extrapolables aux hydrocarbures lourds. Les résultats obtenus ont montré que 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 (MGSI et les méthodes de la littérature), nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats par rapport à la méthode de contribution de groupes sans interactions et aux méthodes de la littérature. 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'application des corrélations établies aux fractions pétrolières, nous avons été amenés à élaborer une méthode de caractérisation de ces mélanges complexes qui consiste en la simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples de compositions finies et dont le traitement est assez aisé au moyen des règles de mélanges. Pour ce faire, nous avons été amenés à estimer par méthode de contribution de groupes la propriété de chaque constituant et appliquer par la suite la règle de mélange de Kay. De la même manière et à partir des propriétés portées sur les tables des banques TRC et DIPPR, nous avons pu déduire les propriétés des mélanges dites de « référence », et par rapport auxquelles les déviations moyennes sont calculées. Cette procédure a permis de fournir des résultats proches de ceux obtenus par d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

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. Dans tout les cas et pour juger de la pertinence des corrélations, il est nécessaire de disposer de données d'entrées fiables constituées par les valeurs expérimentales au besoin sur des variétés de fractions pétrolières issues de différents pétroles.

# *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*





## Publications scientifiques

### A

- Aalto, M., K.I. Keskinen., J. Aittamaa., S. Liukkonen., (1996), *Fluid Phase Equilibria*, 114, 1-19.
- Aasberg-Petersen, K., K. Knudsen et A. Frendenslund., (1991), *Fluid Phase Equilibria*, 70, 293.
- Abdoul W., E. Rauzy, A. Pénélox, (1991). *Fluid Phase Equilib.* 68 47-102.
- Aboul-Seoud, A.L., H.M. Moharam., (1999), *Chemical Engineering Journal*, 72, 253-256.
- Abrams, D.S., J.M. Prausnitz., (1975), *Aiche Journal*, 21.
- Adachi, Y., B. C. Y. Lu., H. Sugie., (1983), *Fluid Phase Equilibria*, 11, 29.
- Adam, F., Bertoncini, F., Thiébaud, D., Ensnault, S., Espinat, D., Hennion, M.-C., (2007) *Journal of Chromatographic Science*, 45, 643–649,.
- Adam, F., Bertoncini, F., Brodusch, N., Durand, E., Thiébaud, D., Hennion, M.-C., (2007) *Journal of chromatography. A*, 1148(1), 55–64.
- Adamou, N. Skander, C. E. Chitour, (2004). *Revue Oil & Gas Science and Technologie, Revue de l'Institut français du pétrole*, vol.59, N°3, 297-302.
- Ali, J.K., (1994), *Fluid Phase Equilibria*, 95, 383-398.
- Allan, J. M., A.S. Teja., (1991), *The canadian Journal of Chemical Engineering*, vol.69, august.
- Aly, F.A., L.L. Lee., (1981), *Fluid Phase Equilibria*, 6, 169.
- Ambrose, D., (1980), *National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem.* 107.
- Ambrose, D., C.L. Young., (1995), *J. Chem. Eng. Data*, 40, 345-357.
- Ambrose, D., R.J. Townsend., (1963), *J. Chem. Soc.*, .3614-3625.
- Ambrose, D.; Tsonopoulos, (1995) *C. J. Chem. Eng. Data* , 40, 531 –546.
- Amin, N.B., R.N. Madox., (1980), *Hydrocarbon Process.*, 59, 12, 131.
- Andrade, E.N. da C., (1934), *Phil. Mag.*,17, 497, *ibid*, 17, 698.
- Andrews ,T. , (1869), *Philos. Trans. R. Soc. London*, A, 159, 575-590.
- Andrews, T. , (1887), *Philos. Trans. R. Soc. London*, 178, 45-56.
- Andrews, T. , (1876), *Philos. Trans. R. Soc. London*, A, 166, 421-449.
- Anon, Penn. State Report, (1978), API-3-78, april 14, corrected as par communication T., Daubert to S. Newman.
- Anselme, M.J., A.S. Teja., (1988), *Fluid Phase Equilibria*, 40, 127-134.
- Antoine, C., (1888), *Comput. Rend.*, 107, 681, 836.
- Armstrong, G.T., L. Fano., R.S. Jessup., S. Marantz., T.W. Mears et J.A. Walker., (1962), *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol.7, N°1, 107-116.
- Avaullee, L., L. Trassy., E. Neau., J.N. Jaubert., (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 139, 155-170.

### B

- Baltatu, M.E., (1982), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 21, 192.
- Basarova.P., V. Svoboda, (1995), *Fluid Phase Equilibria*, 105, 27-47.
- Beg, S.A., M.B. Amin et I. Hussain., (1988), *Chem. Eng. J.*, 38, 123-136.
- Benedict, M. G.B. Webb, L.C. Rubin, (1940). *J. Chem. Phys.* 8 334-345.
- Benedict, M. G.B. Webb, L.C. Rubin, (1942). *J. Chem. Phys.* 10 747-758.
- Benson S.W. et Buss J.H., *J. Chem. Phys.* (1958), 29, 546.
- Benson, S.W., F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Hougen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh., (1969), *Chemical Reviews*, 69, 279-324.
- Bergman, D.F., M.R. Tek., D.L. Katz., (1977), Project PR 2-29 of Pipelines Research Committee, AGA, Jan.
- Biggs, W.R., Fetzer, J.C., Brown, R.J., Reynolds, J.G., (1985). *Liquid Fuels Technology*, 3(4), 397-421.
- Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., (1998) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 1(10), 597-602.
- Boundi, cité par Hwang, Tsonopoulos, Cunningham et Wilson., (1982), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 21.
- Brandes, G., (1958), *Erdöl und Kohle*, 11 jahr, vol 10.
- Brandt, H.C.A. (1995), Hendriks, E.M., Michels, M.A.J., Visser, F. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(26), 10430-10432.
- Brock. J.R., R.B. Bird., (1955), *Aiche Journal*, 1, 174-177.
- Burdett, R. A., L. W. Taylor and L. C. Jones,Jr., (1955), *Molecular Spectroscopy*, N°30, Institute of Petroleum, London.

### C

- Cailletet, L.C.R., (1869), *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 68, 395-398.
- Cardozo, R.L., (1986), *Aiche Journal*, 32, 844.
- Cavett, R.H., (1962), *Proc. 27<sup>th</sup> Meeting, API, San Fransisco*, 351-366.
- Chalakov, G.S., W.A. Wakeham., R.P. Stateva., (1999), *Fluid Phase Equilibria*, 163, 21-42.
- Chang, C.H., X. Zhao., (1990), *Fluid Phase Equilibria.*, 58, 231-238.
- Chen, N.H., (1965), *J. Chem. Eng. Data.*, 10, 207.
- Chueh, P.L., A.C. Swanson., (1973), (a) *Chem. Eng. Progr.*, 69, 7, 83 (b) *Can. J. Chem. Eng.*, 51, 596.
- Chueh, P.L., J.M. Prausnitz., (1967), *Aiche Journal*, 13, 1099.
- Clapeyron, J., (1834), *l'Ecole Polytechnique*, 14, 23, , 153.
- Coniglio, L., J.L. Daridon., (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 139, 15-35.
- Constantinou, L., R. Gani, (1994), *Aiche Journal*, vol 40, n°10, 1697-1710.
- Constantinou, L. R. Gani., J. P. O'Connell, (1995), *Fluid Phase Equilibria*, 103, 11-22.
- Cox, E.R., (1923), *Ind. Eng. Chem.* , 15, 592.

### D

---

- Daubert, T.E., (1980), Hydrocarbon Processing, N°3, 107.
- Daubert T.E. et Bartakovits R.(1989), Ind. Eng. Chem. Res., 28, 638.
- De la Tour., C., (1822), Ann. Chim. Phys., 21, 127-132.
- Derr, E.L., C.H. Deal., (1969), Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3.
- Duran, J.L., et al., (1976), Hydrocarbon Process., 55, 8, 153.
- Durand, J.P., (1998), Analisis Magazine, 26, N°1, 17-21.
- Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Borrás, J., Hennion, M.-C., (2010) Energy & Fuels, 24(8), 4430–4438.
- Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Bertoncini, F., Hennion, M.-C., (2010). Journal of separation science, 33(12), 1787–96.
- Dutriez, T., Borrás, J., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Hennion, M.-C., (2011). Journal of chromatography. A, 1218(21), 3190–9.

### E

---

- Edmister, W.C., (1958), Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Pet. Refiner, 37.
- El Hadi. D., F. Souahi., C.E. Chitour, (1994), Première Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Marrakech, Maroc, du 4 au 6 mai.
- Elhassan, A. E.; Barrufet, M. A.; Eubank, P. T. Fluid Phase Equilib. , 78, 139 –155.
- Ely, J.F., H.J.M. Hanley., (1981), Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 323.
- Ely, J.F., (1982), Proc. 61<sup>st</sup> GPA Annual Convention, Gas Processors Association, Tulsa, OK.
- Ely, J.F., (1984), Proc. 63<sup>st</sup> GPA Annual Convention, Gas Processors Association, Tulsa, OK.
- Escobedo, J., G.A. Mansoori., (1996), Aiche Journal, vol.42, N°5.
- Eyring, H., (1936), J. Chem. Phys., 4, 238.
- Eyssautier, J., Levitz, P., Espinat, D., Jestin, J., Gummel, J., Barré, L., (2011) .The journal of physical chemistry. B, 115(21), 6827–37.

### F

---

- Fanchi, J.R., (1990), SPE Reservoir Eng., August, 433-436.
- Fedors, R.F., (1974), Polymer Eng. Sci., 14, 147,153.
- Fedors, R.F., (1982), Chem. Eng. Commun., 16, 149.
- Ferguson, A., S.J. Kennedy., (1936), Trans. Faraday Soc., 32, 1474.
- Fredenslund, A. R.L. Jones, J.M. Prausnitz, (1975) AIChE J. 21 1086-1099.
- Fredenslund, A. J. Gmehling, P. Rasmussen, (1977). Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam.

## Références Bibliographiques

---

### G

---

- Gilyazetdinov, L.P., (1995), *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 31, No.3-4, 135-137.
- Gomez-Nieto, M., G. Thodos., (1977), *Canadian Journal of Chemical Engineering.*, 55,445; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 254-259; (1978), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 45.
- Grunberg, L., A.H. Nissan., (1949), *Nature*, 164, 799.

### H

---

- Hadden, S.T., (1964), Private communication, as recorded in *Technical Data Book - Petroleum Refining*, American Petroleum Institute, Washington.
- Hakim, D.I., D. Steinberg., L.I. Stiel., (1971), *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 10, 174-175.
- Halm, R.L., L.I. Stiel., (1970), *Aiche Journal*, 16, 3.
- Han. B., D-Y. Peng., (1993), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol.71, april, 332-334.
- Hankinson, R.W., G.H. Thomson., (1979), *Aiche Journal*, 25, 653.
- Heyen, G., (1983), *Proc., Second World Congress Chem. Eng., Montreal*, October 4-9.
- Horvath A.L. (1992), *Molecular Design*, Elsevier, Amsterdam.
- Hoshino, D., K. Nagahama., M. Hirata., (1982), *Chem. Eng. Japan*, 15, 153-155.
- Hoshino, D., K. Nagahama., M. Hirata., (1983), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 430.
- Hu, W.; Lovland, J.; Vonka, P. *Congress Chem. Eng. In Chemical Equipment Design and Automation CHISA 93*, 29 August to 3 September, 1993.
- Hwang; M.J., W.B. Whiting., (1987), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1758.

### I

---

- Irving, J.B., (1977), *National Eng. Lab., Report N°.631*, East Kilbridge, Glaskow, Scotland.
- Ishikawa, T., W. K. Chung and B. C. Y. Lu., (1980), *Aiche Journal*, 26, 372.
- Joback, K.G., (1984), S. M. thesis in *Chemical Engineering*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

### J

---

- Jalowka J.W. et Daubert T.E, (1986), *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, 25, 139.
- Johnson, A.I., C.J. Huang., (1955), *Can. J. Technol.*, 33, 421.
- Johnson, R.L., H.G. Grayson., (1961), *Petroleum Refiner*, vol.40, N°2, 123.

### K

---

- Katz, D.L., A. Firoozabadi., (1978), *J. Pet. Technol.*, November, 1649-1655.
- Kay, W.B., (1936), *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1014-1019.

## Références Bibliographiques

---

- Kay, W.B., (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1273-1277.  
Kesler, M.G., B.I. Lee., (1976), *Hydrocarbon Processing*, 55, 3, 153-158.  
Klincewicz, K.M., R.C. Reid., (1984), *Aiche Journal*, vol.30, N°1, 137-142.  
Kojima .K., K. Tochigi,(1979), *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*. Elsevier, Amsterdam ; Oxford.  
Kreglewski, A., B.J. Zwolinski., (1961), *J. Phys. Chem.*, 65, 1050-1051.  
Kreglewski, A., W.B. Kay., (1969), *J. Phys. Chem.*, 73, 33.  
Kubic, W. L. J., (1982), *Fluid Phase Equilibria*, vol.9, 79.  
Kudchadker, A.P., G.H. Alani., B.J. Zwolinsky., (1968), *Chem. Rev.*, 68, 659-735.

### L

- Langmuir, I., (1925), *Colloid Symposium*, Chemical Catalog Co., New York, 48.  
Le Bas, G., (1915), *The Molecular Volumes of Liquids Chemical Compounds*, Longmans, Green, NY.  
Lee, B.I., M.G. Kesler., (1975), *Aiche Journal*, 21, 510-527.  
Li, P., P. S. Ma., J.G. Dai., W. Cao., (1996), *Fluid Phase Equilibria*, 118, 13-26.  
Li, P., P.S. Ma., S.Z. Yi., Z.G. Zhao., L.Z. Cong., (1994), *Fluid Phase Equilibria*, 101, 101-119.  
Li, P., Y.H. Liang., P.S. Ma., C. Zhu., (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 137, 63-74.  
Li. C.C., (1972), *Can. J. Chem. Eng.*, 50, 152.  
Lielmezs, J., T.A. Herrick., (1986), *Chem. Eng. J.*, 32, 165-169.  
Lin, H.M., K.C. Chao., (1984), *Aiche Journal*, vol.30, N°6, .981-983.  
Lipkin et Martin, cités par Bentamin, T., S. Brooks., J.R. Kurtz., C.E. Boord. and L. Sherling., *The chemistry of petroleum Hydrocarbon*, vol.11, Reinhold Publicashing Corporation.  
Liu, L., S. Chen., (1996), *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35, N°7, 2484-2486.  
Lu, B.C., (1959), *Chem. Eng.*, 66, 9, 137.  
Luckas, M., K.Lucas., (1986), *Aiche Journal*, vol.32, N°1.  
Lydersen, A.L., (1955), *Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Engineering Experimental Station Rept.* 3.

### M

- Ma, P., X. Zhao., (1993), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 3180-3183.  
Ma, P.S., P. Li. et al., (1994), *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 45, 1, 112-116.  
Ma, P.S., P. Li. et al., (1993), *Petrochem. Technol. (China)*, 22, 8, 522.  
Macleod, D.B., (1923), *Trans. Faraday. Soc.*, 19, 38.  
Magoulas, K., D. Tassios., (1990), *Fluid Phase Equilibria*, 56, 119.  
Marrero, J., R. Gani., (2001), *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 183-208.  
Marrero-Morejon, J., Pardillo- Fontdevilla, E., (1999), *Aiche Journal*, vol.45, N°3, 615-621.

## Références Bibliographiques

---

- Mathews, J.F., (1972), Chem. Rev., 72, 71-100.  
Mehrotra, A.K., (1994), Can. J. Chem. Eng., *ibid*, 72, 554.  
Mehrotra, A.K., (1995), Chem. Eng. Res. Des., 73, 87.  
Mehrotra, A.K., (1991), Ind. Eng. Chem. Res., *ibid*, 30.  
Meissner, H.P., R. Seferian., (1951), Chem. Eng. Prog., 47, 579.  
Miller, D.G., (1963), Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 78.  
Missenard, F.A., (1965), C.R., 260, 5521.  
Moharam, H.M., R.A. El-Mehaideb., M.A. Fahim., (1995), Fuel, 74, 1776.  
Monnery, W.D., A.K. Mehrotra et W.Y. Svrcek., (1991), Can. J. Chem. Eng., 69, 1213.  
Morgan, D. L.; Kobayashi, R. (1991). Fluid Phase Equilib., 63, 317 – 327.  
Myrdal, P.B., J.F. Krzyzaniak., E.H. Yalkowsky., (1996), Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1788-1792.

### N

---

- Nerst- Bingham cité par Yaws, C.L., J.W. Miller. And C.R. Shorr., (1976), Chem. Eng., 25.  
Nokay, R., (1959), Chem. Eng., February, 23, 147-148.

### O

---

- Okeson, K.J., R.L. Rowley., (1991), Int. J. Thermophys., 12, 119.  
Orbey, H., S.I. Sandler., (1993), The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.71., June, 437-446.  
Orrick, C., J.H. Erbar., (1974), Private communication, december.  
Othmer, cité par Yaws, C.L., H.C. Yang., X. Pan., (1991),. Chem. Eng., 98, 3, 140-151.

### P

---

- Pardillo- Fontdevilla, E., Gonzalez-Rubio. R., (1998), Chem. Eng. Comm., vol.163, 245-254.  
Patel ., A. Teja., (1982), Chem. Eng. Sci., vol.37, n°3, 463.  
Pedersen, K. S., P. Thomassen., Aa. Fredenslund., (1984), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23, 566.  
Pedersen, K.S., A. Fredenslund., (1986), Chem. Eng. Sci., 42, 182.  
Pedersen, K.S., A. Fredenslund., (1987), Chem. Eng. Sci., 42, 182-186.  
Pedersen, K.S., T. Lund., Aa. Fredenslund.,(1988), J. Can. Pet. Tech., in Press.  
Pedersen,K.S., A. Fredenslund., P.L. Christensen et P. Thomassen., (1984), Chem. Eng. Sci., vol.39, N°6, 1011-1016.  
Peloksky, A.H., (1966), J. Chem. Eng. Data, 11, 394-397.  
Peneloux, A., E. Rauzy., (1982), Fluid Phase Equilibria, 8, 7.  
Pénélox, A. W. Abdoul, E. Rauzy, (1989). Fluid Phase Equilib. 47 115-132.  
Peng, D. Y., D. B. Robinson., (1976), Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59.

## Références Bibliographiques

---

- Pitzer, K. S., D.Z. Lippmann., Jr. R. F. Curl., C.M. Huggins., D.E. Petersen., (1955), J. Am. Chem. Soc., 77, 3433.  
Pitzer, K. S., (1955), J. Am. Chem. Soc. , 77, 3427.  
Pitzer, K. S., Jr. R. F. Curl., (1957), J. Am. Chem. Soc., 79, 2369.  
Pitzer, K. S., Jr. R. F. Curl., (1958), Ind. Eng. Chem., 50, 265.

---

### Q

---

- Quadri, S.K., K.C. Khilar, A.P. Kudchadker., M.J. Patni., (1991), J. Chem. Thermodyn., 23, 67-76.

---

### R

---

- Rackett, H.G., (1970), J. Chem. Eng. Data, vol.15, N°4, 514-517.  
Ramsay, W., S. Young., (1887), Philos. Trans. R. Soc. London, A, 178.,57-93.  
Rao, V.K., M.F. Bardon., (1985), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 24, 500-506.  
Redlich, O., J. N. S. Kwong., (1949), Chem. Rev., 44, 233.  
Reidel, L., (1954), Chem. Ing. Tech., 26, 679.  
Riazi, M.R., Al Sahhaf, T.A., (1996), Fluid Phase Equilibria, 117, 217-224.  
Riazi, M.R., Al Sahhaf, T.A., (1995), Ind. Eng. Chem. Res., vol.34, N°11, 4145-4148.  
Riazi, M.R., Daubert, T.E., (1980), Hydrocarbon Processing, 115-16, March.  
Riazi, M.R., T.E. Daubert, (1987), Ind. Eng. Chem. Res., 26, N°4, 755-759.  
Riazi. M.R., T. E.Daubert, (1986), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25.  
Rice, P., A.S. Teja., (1982), J. Colloid Interface Sci., 86, 158-163.  
Riedel, L., (1954), Chem. Ing. Tech., 26, 83-89.  
Rihani, D.N., L.K. Doraiswamy., (1965), Ind. Eng. Chem. Fund., vol.4, N°1,17.  
Robert, cité par Chitour, C.E., (1983)."*Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*", Edition OPU, Tome 2, Alger.  
Robinson, D.B., D.B. Peng., (1978), Research Report 28, GPA, Tulsa.  
Rogalski, M., E. Neau., (1990), Fluid Phase Equilibria, 56, 59-69.  
Rosenthal, D.J., A.S. Teja., (1989), Aiche Journal, 35, 1829-1834.  
Rowe. A.M., (1978), paper SPE 7475 presented at the 53<sup>rd</sup> Annual Fall Technical Conference and Exhibition.

---

### S

---

- Sanchez, I.C., (1985), Aiche Journal, vol.31, N°9, 1563-1565.  
Sastri, S.R.S., K.K. Rao., (1992), The Chemical Engineering Journal, 50, 9-25.  
Souahi, F., S. Sator et C.E. Chitour, (1998), Fluid Phase Equilibria, 153, 73.  
Schmidt, G., H. Wenzel., (1980), Chem. Eng. Sci., vol.35, 1503.  
Schotte, W., (1992), The Chemical Engineering Journal, 48, 167-172.  
Shaw, R., (1969), J. Chem. Eng. Data., 14, 461.

## Références Bibliographiques

---

- Sim, W.J., T.E. Daubert., (1980), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, vol.19, N°3, 380-393.
- Simrock, K.H., R. Janowsky et A. Ohnorge., (1986), *Chemistry Data Series*, vol. 2, Dechema, Franckort.
- Skander, N. C.E. Chitour, (2007). *Review Oil and Gas Science and Technology*, Review of the French Petroleum Institute., vol. 62 No. 3, pp. 391-398.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2003). *Revue Sciences et Technologies des Hydrocarbures- revue du CRD*, vol.4, N°1, 44-52.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2003). *Journal de la société algérienne de chimie*, vol.13, N°2, 141-150.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2003). *Journal de la société algérienne de chimie*, vol.13, N°2, 151-161.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2003). *Journal Petroleum and Coal*, vol.45, 3-4, December, 168-173.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2002). *Revue Oil & Gas Science and Technologie,- Revue de l'Institut français du pétrole*, vol.57, N°4, 369-376.
- Skander, N., F. Souahi and C. E. Chitour., (2000), *The Arabian journal for science and engineering (Dahran)*, volume 25, Number 1A, january.
- Skander, N., F. Souahi and C. E. Chitour, (2000). *The Arabian journal for science and engineering (Dahran)*, volume 25, Number 1A, january, 3-10.
- Skander, N., C. E. Chitour, (2000). *Revue des Editions Entropie (France)*, N°29, 32-35.
- Skander, N., F. Souahi et C.E. Chitour, (1999). *Revue des Editions Entropie (France)*, N°216, 46-51.
- Skander, N., F. Souahi et C.E. Chitour, (1995). *AJOT, Série D*, Vol.11., n°1.
- Skander, N., F. Souahi et C.E. Chitour, (1996). *AJOT, Série D*, Vol.12., n°1.
- Smith, R.L., A.S. Teja., W.B. Kay., (1987), *Aiche Journal.*, 33, 232-238.
- Soave, G., (1972), *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197.
- Spencer, C.F., R.P. Danner., (1972), *J. Chem. Eng. Data.*, 17, 236.
- Spencer, C.F., R.P. Danner., T.E. Daubert, (1973), *Aiche Journal*, 19, 522.
- Spencer, F.F., and Danner, R.P., (1973), *J. Chem. Eng. Data*, vol.18, N°2, 230-234.
- Stenby, E.H., R. Amin et J. Jespen., (1993), *Fluid Phase Equilibria*, 82, 149-156.
- Stiel. L.I., G. Thodos., (1962), *Aiche Journal*, 8, 527-529.
- Stipp, G.K., S.D. Bai., L.I. Stiel., (1973), *Aiche Journal*, 19, 227.
- Sugden, S., J. (1924), *Chem. Soc.*, 1177, 125, 32.
- Svoboda, V., P. Dockalova., (1990) *Fluid Phase Equilibria*, 54, 293-299.
- Svrcek, W.Y., A.K. Mehrotra., (1988), *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 323.

---

### T

---

- Teja, A.S., D.J. Lee., D. Rosenthal. et M. Anselme., (1990), *Fluid Phase Equilibria*, 56, 153-169.
- Teja, A.S., P. Rice., (1981), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 77.
- Thinh, T.P., T.K. Trong., (1976), *Can. J. Chem. Eng.*, 54, 344.



## Références Bibliographiques

---

- Thomas, L.H., (1946), *J. Chem. Soc.*, 573.
- Thomson, G.H., K.R. Brobst., R.W. Hankinson., (1982), *Aiche Journal*, 28, 4, 671-676.
- Tochigi, K. B.C.Y. Lu, K. Ochi, K. Kojima, (1981). *AIChE J.* 27 1022-1024.
- Trouton, F., (1884), *On Molecular Latent Heat*, *Philos. Mag.*, 18, 54-57.
- Tsonopoulos, C., (1987), *Aiche Journal*, 33, 2080-2083.
- Tsonopoulos, C.; Tan, Z. (1993). *Fluid Phase Equilib.* , 83, 127-138.
- Tu, C-H., (1995), *Chemical Engineering Science*, vol.50, N°22, 3515-3520.
- Twu, C. H., Coom, J. E. et Cunningham, J. R., (1995), *Fluide Phase Equilibria*, 105, 61.
- Twu, C.H., (1984), *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137-150.
- Twu, C.H., (1985), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, 1287.
- Tyn, M.T., W.F. Calus., (1975), *Processing*, 21, 4, 16.

### U

---

- Ungerer, P., C. Batut., (1997), *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 52, N°6, Nov-déc.

### V

---

- Vakili-Nezhaad, G.R., H. Madarress., (2002), *Oil and Gas Science and Technology- Rev. IFP.*, vol.57, N°2, 149-154.
- Vakili-Nezhaad, G.R., H. Sabbaghian-Bidgoli., (2011), *J. Chem. Eng. Data*, 56, 1042-1046.
- Valderrama J.O. (2003), *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 1603-1618.
- Valderrama J.O. (1990), *J. Chem. Eng. Jpn.* 23 87-91.
- Van der Waals, J. D., (1873), *Doctoral Dissertation*, Leiden, Holland.
- Van Velzen, D., R.L. Cardozo. Et H. Langenkamp. , (1972), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 20.
- Vetere, A., (1973), *New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds*, *Laboratori Ricerche Chimica Industriale, SNAM PROGETTI*, San Donato Milanese.
- Vetere, A., (1987), *Chem. Eng. J.*, 34, 151-153.
- Vitu, S. J.N. Jaubert, F. (2006), *Mutelet, Fluid Phase Equilib.* 243 9-28.

### W

---

- Wagner, W., (1973), *Cryogenics*, 13, 470.
- Wakabayashi, T., (1997), *Fuel*, vol.76, N°11, 1049-1056.
- Wakeham, W.A., G.St. Cholakov., R.P. Stateva., (2002), *J. Chem. Eng. Data.*, 47, 559-570.
- Wilson G.M., C.H. Deal, (1962). *Ind. Eng. Fundam.* 1 20-23.
- Walsh.R.P., J.V.Mortimer., (1971), *Hydrocarbon Processing*, September.
- Wang, L. S., J. Gmehling., (1999), *Chemical Engineering Science*, vol. 54, N°17.
- Watanasiri, S., V.H. Owens., K.E. Starling. , (1985), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, 294-296.

## Références Bibliographiques

- Watson, K.M., (1943), *Cryogenics*, 13, 470-482.  
Watson, K.M., E.F. Nelson., G.B. Murphy., (1937), *Ind. And Eng. Chem.*, 27, 1460.  
Watson, K.M., E.F. Nelson., (1933), *Ind. Eng. Chem.*, vol.25, N°8, 880.  
Whitson, C. H., (1983), *SPE Journal*, August, 688.  
Whitson, C.H., (1984), *SPE Journal*, Dec., 685-696.  
Winn, F.W., (1957), *Pet. Refiner.*, 36, 2, 157.  
Wu, G.Z.A., L.I. Stiel., (1985), *Aiche Journal*, 31, 1632.

### Y

- Yamada, T., Gunn, R., (1973), *J. Chem. Eng. Data*, vol.18, N°2, 234-236.  
Yoneda, Y., (1979), *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 52, 1297.  
Young, C.L., (1972), *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 65-75.  
Young, S., (1891), *J. Chem. Soc.*, 59, 911-936.

## Bases de données

- American Petroleum Institute, (1983), *Technical Data Book*, Washington, D.C.  
American Petroleum Institute, (1988), *Technical Data Book*, Washington, D.C.  
DIPPR, (1995), Design Institute of Chemical Engineers, *Data Compilation of pure Compound Properties*.  
TRC, (1994), Thermodynamics Research Center, *Thermodynamic Tables Hydrocarbon*, Texas, Engineering Experiment Station, The Texas A & M University System, College Station, Texas.

## Ouvrages et thèses

### A

- Adam, F., (2010), "*Recherche de sélectivité pour l'analyse moléculaire des distillats moyens par chromatographie multidimensionnelle*", thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris.  
Ahmed, T., (1989), "*Hydrocarbon Phase Behavior*", Houston, Gulf Publishing Company.  
AFNOR. – *Produits pétroliers et lubrifiants*. Tome 1 : Combustibles liquides. 825 p. Tome 2 : Lubrifiants et huiles industrielles. 827 p. Tome 3: Combustibles gazeux. Liants hydrocarbonés. Mesurage. Terminologie. Divers. 667 p. 8e édition. 1992.

## Références Bibliographiques

---

Alban, A. et Kies, F., (1997), « *Contribution à l'étude des équations d'état et application aux fractions pétrolières* » Mémoire de Projet de Fin d'Etudes sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

ASTM, (1981), Annual Book of ASTM Standards, Part 23, ASTM, Philadelphia, PA.

ASTM. – Annual book of ASTM standards petroleum products, lubricants and fossil fuels. Vol. 05.01 : 996 p ; vol. 05.02 : 1 020 p. ; vol. 05.03 : 1 196 p ; Gaseous fuels, coal and coke. Vol 05.05 : 509 p. 1996. ASTM.

ASTM, (2007), Annual Book of ASTM standards.

Alazard-Toux, N. (2011), "*Heavy Crude oils in the perspective of world oil demand*" : *Heavy Crude Oil- From Geology to Upgrading an Overview*, A.Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, Chap. 1.

Altgelt, K.H., Boduszynski, M.M., (1994) "*Complementary characterization method*": *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*, Marcel Dekker, Inc, New York, 365–393, Chap. 9.

### B

Bouamra, F., (1990), "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes*", Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

BP Statistical Review, (2012) "BP Statistical review of world energy".

Bruhat, G., (1968), "*Thermodynamique*", 6<sup>ème</sup> Edition, Masson & C<sup>ie</sup>.

### C

Chitour, C.E., (1983), "*Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*", Edition OPU, Tome 2, Alger.

Chitour, C.E., (1998), "*Thermodynamique des fluides réels*", Edition OPU, volume 2.

Coustet, C (2003)., "*Caractérisation du comportement rhéologique des bruts lourds en vue de l'optimisation de leur transport*", thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale, Brest.

### D

Dermoune, O., (1990), « *Contribution à l'étude des propriétés des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques* », Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Dreyfus, G. (2002), « *Réseaux de neurones, Méthodologie et application* », Ed. Eyrolles.

## Références Bibliographiques

---

Dutriez, T., (2010). "*Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement,*" thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris.

### E

Edmister, W. C., B. I. Lee., (1986), "*Applied Hydrocarbon Thermodynamics*", volume 1, Second Edition, Houston, Gulf Publishing Company. EIA, (2011). "*Percentages of Total Imported Crude Oil by API Gravity*".

### F

Favennec, J. P., (2003), "*Les perspectives énergétiques mondiales, le rôle du raffinage dans la satisfaction des besoins d'énergie*", 1<sup>er</sup> Séminaire International sur l'évolution de l'industrie du raffinage, Boumerdès, 19-20 mai.

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

### G

Gori, S., (2004) « *Caractérisation des fractions pétrolières par différentes approches utilisant l'intelligence artificielle* » Mémoire de Projet de Fin d'Etudes sous la direction du Docteur F. Souahi. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Guibet, J.C. et Faure, E. (1997), *Carburants et moteurs*. Technologies-Énergie-Environnement. 830 p. Éditions Technip.

Grand Dictionnaire Encyclopédique Larousse, 1984. Librairie Larousse, Tomes 7, 8, 9 et 10.

### H

Hougen, O.A., K.M. Watson., R.A. Ragatz., (1959), *Chemical Process Principles*, Wiley and Sons.

### K

Khovanski, G., (1976), "*Eléments de nomographie*", Editions Mir, Moscou.

Kitous.O., (1990), "*Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières*". Thèse de Magister à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

## Références Bibliographiques

---

### M

---

Maxwell, J.B., (1961), "*Data Book on Hydrocarbon*", ed. Van Nostrand.

Merghache, S., (1995), "*Contribution à l'étude analytique de pétroles bruts à partir de corrélations- Application au pétrole brut HRS162*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Mezioud, K., (2004) « *Caractérisation des hydrocarbures purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières par les réseaux de neurones artificiels* » Thèse de Magistère sous la direction du Docteur F. Souahi.. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

### N

---

Nelson, W.L., (1958), "*Petroleum Refinery Engineering*", Ed. Mc Graw Hill.

Normand, X., (1977), « *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole* », tome 1, édition Technip.

Parks G.S. et Huffmann H.M. (1932) "Free Energies of some Organic Compounds, American Chemical Society", monograph n°60, , The Chemical Catalog Co. Inc., New York.

### P

---

Parizeau, M. , 2004, « *Réseaux de neurones* », Université Laval.

Parocchia, D. Juin (1994). « *Histoire et philosophie du concept de réseaux de neurones* », colloque : « *Le neuromimetisme* », Ed .Hermes.

Pedersen, K. S., Aa. Fredenslund, P. Thomassen., (1989), "*Properties of oils and natural gases*", Houston, Gulf Publishing Company.

### R

---

Rebas, O., (2006), « *Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs* », Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Reid, R.C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling, (1988), "*The properties of gases and liquids*", 4<sup>ème</sup> Edition, McGraw- Hill.

Reid, R.C., J. M. Prausnitz and T.K. Sherwood., 1977. "*The properties of gases and liquids*", 3<sup>ème</sup> Edition, McGraw- Hill.

### S

---

Sarmant, J.P., (1981), "*Dictionnaire de Physique*", Edition Hachette.

## Références Bibliographiques

---

Sator. S., (1997) ,« *Elaboration d'équations d'état et application à l'étude de pétroles bruts Algériens* » Thèse de Magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Si-Moussa, C., (2010), « *Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels* ». Thèse de doctorat en génie chimique, Alger, Ecole Nationale Polytechnique.

Skander.N., (1997), "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par la méthode de contribution de groupe*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique.Alger.

Skander.N., (2006), "*Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et pas corrélations*". Thèse de doctorat sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique.Alger.

Soreide, I., (1989), Thèse Université de Trondheim.

### T

Terahi, M., (2003), "*Quelles stratégies d'adaptation des raffineries d'hydroskimming face aux nouvelles spécifications des carburants*", 1<sup>er</sup> Séminaire International sur l'évolution de l'industrie du raffinage, Boumerdès, 19-20 mai.

Touzet, C. (1992), « *Les réseaux de neurones artificiels introduction au connexionnisme* ».

### V

Van Ness, K., H.A. Van Westen., (1954), "Aspects of the constitution of Mineral oils",Elsevier Publishing Co., Inc. New York.

Vidal, J., (1997), "*Thermodynamique- Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière*", Publication de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris.

### W

Wauquier, J.P., (1994), "*Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication*",Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, Tome 1.

Wuithier, P., (1972), «*le Pétrole: Raffinage et Génie Chimique*», Tome 1, ed.Technip.

### Z

Zidelkheir, B., (1993) "*Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupe*", Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

# *ANNEXES*



## Propriétés Thermiques

Tableau I.1 Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la température d'ébullition(K)

| N-paraffines (N-p)                                   |              | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes  |              |
|--|--------------|---|-------------|---|-------------|--|--------------|
| a  | 2,75095E-02  | a   | 8,9445E-02  | a   | 1,7344E-01  | a  | 1,64968E-01  |
| b  | 2,00378E-02  | b   | -1,1569E-01 | b   | 3,4398E-03  | b  | 3,93316E-03  |
| c  | 1,76328E-01  | c   | 5,5037E-01  | c   | 2,0645E-02  | c  | 2,88348E-02  |
| m  | 1,27231E-01  | m   | 1,4701E-01  | m   | 4,3655E-01  | m  | 3,92075E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 3,50066E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 2,6343E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 4,6944E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | -8,35820E-02 |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 2,72534E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | -2,2881E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 2,9847E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 2,66923E+00  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 3,50066E-01  | -CH<  | -3,0155E+00 | -CH<  | 6,8152E+00  | -CH<   | 2,90698E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,94054E-01  | >C<   | -5,7229E+00 | >C<   | 1,0652E+01  | >C<  | 4,87111E+00  |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | -1,31338E+00 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -2,0737E-03 | =CH <sub>2</sub>                                  | -2,0808E+00 | ≡CH  | -1,96804E+00 |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -3,4753E-02 | =CH-  | 1,8756E-01  | ≡C-  | 8,46762E-01  |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,8891E-02  | =C<   | 2,4057E+00  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | -7,75648E-01 |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,0706E-02  | cis   | -4,7284E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -4,07817E-01 |
|  |              | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -4,8668E-02 | trans   | -4,6401E-01 | CH=CH-CH <sub>2</sub> -                              | -3,41480E-01 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 3,4398E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,1905E-02 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -6,21053E-02 |
|  |              | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,6842E-02 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,0059E-02  | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | -3,46439E-01 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 1,0080E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,1011E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 3,13185E+00  |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,4586E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 1,0141E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | -9,08985E-01 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 5,7471E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 4,6803E-01  | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | -1,34670E+00 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 6,5444E-03  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -1,0666E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 3,66682E+00  |
|  |              | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | -9,0207E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 1,3852E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                               | 6,62693E-01  |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 1,0433E-02  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 1,0523E-01  | -C≡C-CH-   | 1,21040E-01  |
|  |              | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 6,6281E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,1776E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 1,62370E+00  |
|  |              | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | 4,0152E-03  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 7,2889E-02  | -CH-CH <sub>2</sub> -C≡                              | -5,94229E+00 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 2,7772E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,4134E-01  | -CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | -2,33281E-01 |
|  |              | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | 3,6949E-03  | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 8,3396E-02  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | -5,42275E+00 |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|--|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a  | 1,2301E-01  | Paramètres                                  | a   | 1,8127E-01  |
|   | b  | 8,6774E-02  |   | b   | 3,6883E-03  |
|   | c  | -5,0479E-02 |   | c   | 1,3308E-02  |
|   | m  | 1,0593E+00  |   | m   | 7,3490E-01  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,9318E+00  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,9606E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 5,9875E-01  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 2,3329E+00  |
|   | -CH<   | -6,5876E-01 |   | -CH<  | 4,3153E+00  |
|   | >C<  | -1,7435E+00 |   | >C<   | 6,2762E+00  |
| Positions                                   | cis  | -1,6587E-01 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 6,9723E-01  |
|   | trans  | -1,2341E-02 |   | =C<   | 1,0839E+00  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>    | -2,8312E-02 | Chaîne linéaire                             | -CH-CH=CH-  | -2,1494E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                 | 2,6391E-01  |   | -CH-CH=C-   | 6,8590E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                  | -3,4166E-01 |   | -CH=CH-C-   | -3,6857E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                               | -1,2569E-01 |   | -CH=C-CH=   | 2,2162E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                  | -4,1197E-02 |   | -C=CH-C=  | 5,9658E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                   | 2,7570E-01  |   | -C=C-CH=  | 9,2898E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                                | 8,3022E-03  |   | -C-C=CH-  | -5,7070E-02 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                                | 8,3058E-03  |   | -C-C=C-   | 6,0376E-01  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                               | 5,0233E-01  |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,8789E-01  |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                                | 2,4657E-01  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -5,9616E-01 |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 6,6806E-02  | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -1,2762E-01 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -6,6826E-02 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -1,9150E-01 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>  | -1,9579E-02 |   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=              | -5,7376E-01 |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>  | -2,8749E-02 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | -3,1170E-02 |
|   |  |             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 3,0909E-02  |

R : radical; C : cycle.



**Tableau I.2** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, et Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour la température de congélation (K)

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcyne   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|--|-------------|
| a  | 7,5136E-01  | a   | 3,9169E-02  | a   | 5,9352E-01  | a  | 3,8088E-01  |
| b  | 2,8944E-02  | b   | -2,0332E-01 | b   | 4,4029E-01  | b  | 4,6886E-01  |
| c  | -2,8320E-01 | c   | 9,3889E-01  | c   | -5,8394E-01 | c  | -4,2938E-01 |
| m  | 1,1363E-01  | m   | -3,7790E-03 | m   | 8,0559E-01  | m  | 9,0008E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -1,9891E-01 | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,1890E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,0780E+00  | -CH <sub>3</sub>                                     | 8,5543E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,1030E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | -1,0126E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 7,0156E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,8307E-01  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -1,1974E+00 | -CH<  | -2,1046E+00 | -CH<  | 7,8983E-01  | -CH<   | -4,5759E-01 |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,3536E-01  | >C<   | -4,3474E+00 | >C<   | -4,7802E-01 | >C<  | -7,5881E-01 |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | -2,6681E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 4,0170E-02  | =CH <sub>2</sub>                                  | 8,2370E-01  | ≡CH  | 5,4157E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,4903E-01 | =CH-  | 7,1281E-01  | ≡C-  | -9,0714E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 3,9697E-01  | =C<   | -5,5084E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 1,7098E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,2311E-02  | cis   | -2,9061E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1,2431E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 6,9445E-02  | trans   | -6,3175E-01 | CH=C-CH <sub>2</sub> -                               | 7,0261E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 5,0015E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,6347E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 4,4751E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 5,6872E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,8179E-02 | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 5,5231E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 6,8906E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -1,3181E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | -4,4084E-03 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,8612E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 6,6126E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | -5,6330E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 3,3338E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 3,8729E-01  | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | -1,0272E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 2,5565E-01  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -2,8768E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 6,6870E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,4823E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 2,4855E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                               | -5,3316E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 7,8928E-02  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 1,1232E-01  | -C≡C-CH-   | 1,9490E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 3,7175E-01  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -1,1501E-01 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | -2,5294E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | 3,3902E-01  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -2,8711E-02 | -CH-CH <sub>2</sub> -C≡                              | 2,6342E-01  |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -C                             | -3,1842E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,5740E-01  | -CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | 1,4376E-01  |
|  |             | CH-CH-C   | 2,3355E-01  | -   | -           | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | 1,1403E+00  |

| Naphtènes                                   |  |                       | Aromatiques                                 |                    |   |                         |
|---|--|-----------------------|---|--------------------|---|-------------------------|
| Paramètres                                  | a  | -4,3010E-01           | Paramètres                                  | a                  | -3,7969E-01   |                         |
|   | b  | 9,7910E-02            |   | b                  | 7,4315E-01  |                         |
|   | c  | 6,2700E-01            |   | c                  | -6,0598E-01   |                         |
|   | m  | 3,3707E-02            |   | m                  | 9,9307E-01  |                         |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                     | 3,1326E+00            | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>   | 1,1648E+00  |                         |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,5909E+00            |   | -CH <sub>2</sub> - | 3,4611E-01  |                         |
|   | -CH<   | -1,4089E+00           |   | -CH<               | -5,6786E-01   |                         |
|   | >C<  | -4,3366E+00           |   | >C<                | -1,6932E+00   |                         |
| Positions                                   | cis  | -8,0573E-01           | Positions                                   | =CH-               | 9,8595E-01  |                         |
|   | trans  | -4,2861E-01           |   | =C<                | 1,5655E-01  |                         |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>    | -1,3157E+00           | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-         | -1,7328E-01   |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                 | -7,9242E-01           |   | -CH-CH=C-          | 3,4778E-01  |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                  | -1,1452E+00           |   | -CH=CH-C=          | -4,0499E-01   |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                               | -6,8021E-01           |   | -CH=C-CH=          | 5,3322E-01  |                         |
|   | CH-CH-CH   | 7,0417E-01            |   | -C=CH-C=           | -7,0322E-02   |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                  | -8,7662E-01           |   | -C=C-CH=           | 7,1999E-01  |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                   | -1,1918E+00           |   | -C-C=CH-           | -3,5600E-01   |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                                | -1,3086E+00           |   | -C=C-C-            | 1,1830E-01  |                         |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                                | -1,3086E+00           |   | Chaîne linéaire    | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 4,2681E-01              |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                               | -1,9039E-01           |   |                    | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,5115E-01             |
|   | Chaîne linéaire                                      | C-CH <sub>2</sub> -CH |   | 2,2322E-01         | Cycle-chaîne linéaire                               | CH <sub>2R</sub> -C-CH= |
| C-CH <sub>2</sub> -C                        |  | 1,3129E-01            | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                     | -1,7544E-01        |   |                         |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -6,1721E-02           | CHR-C=C-                                    | 7,2990E-01         |   |                         |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,2990E+00           | CH <sub>3</sub> -C-CH=                      | -7,1263E-01        |   |                         |
|   |  |                       | CH <sub>3</sub> -C-C=                       | -3,8325E-01        |   |                         |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.3** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, et Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour l'enthalpie de vaporisation (kj/mol)

| N-paraffines (N-p)                                     |         | I-paraffines (I-p)                                     |          | Oléfines   |         |
|--|---------|--|----------|--|---------|
| a  | 9,0817  | a  | -54,6937 | a  | 8,5269  |
| b  | -0,2601 | b  | 86,6126  | b  | 0,6058  |
| c  | 2,4086  | c  | -38,8244 | c  | 2,6658  |
| m  | -0,1796 | m  | 1,4726   | m  | -1,0796 |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 0,238   | -CH <sub>3</sub>                                       | 1,2280   | -CH <sub>3</sub>                                     | 0,0003  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 0,4134  | -CH <sub>2</sub> -                                     | -0,0398  | -CH <sub>2</sub> -                                   | -0,2857 |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | -0,5621 | -CH<   | -1,3040  | -CH<   | -0,6664 |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | -0,3044 | >C<  | -2,5640  | >C<  | -0,2765 |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH- CH <sub>2</sub> -                | -0,0018  | =CH <sub>2</sub>                                     | 2,7436  |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH- CH <sub>3</sub>                  | -0,0022  | =CH-   | 2,6734  |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | -0,0070  | =C<  | 2,3889  |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH-                | -0,0107  | cis  | -0,1599 |
|  |         | CH <sub>3</sub> - C- CH <sub>3</sub>                   | -0,0002  | trans  | -0,1743 |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH-               | 0,0006   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 0,2877  |
|  |         | CH <sub>3</sub> - C- CH <sub>2</sub> -                 | 0,0023   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=               | -0,0823 |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - CH- CH <sub>2</sub> -               | 0,0064   | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -               | -0,0880 |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH- CH-                              | 0,0007   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 0,0762  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | -0,0019  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 0,3404  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - CH- CH-                             | 0,0082   | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                              | -0,0303 |
|  |         | CH <sub>3</sub> - C- CH-                               | 0,0050   | -CH <sub>2</sub> -CH=CH-                             | -0,0741 |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - C-                 | 0,0019   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                               | -0,0970 |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - C-                | 0,0012   | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -                 | 0,1196  |
|  |         | CH <sub>3</sub> - CH- C-                               | -0,0012  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | -0,0426 |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - C- CH <sub>2</sub> -                | 0,0001   | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | 0,0105  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> - C- CH-                              | 0,0006   | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                              | -0,0453 |

| Naphtènes                                   |  |         | Aromatiques                                 |  |         |
|---|--|---------|---|--|---------|
| Paramètres                                  | a  | 9,7149  | Paramètres                                  | a  | 8,5966  |
|   | b  | -0,2709 |   | b  | -0,4301 |
|   | c  | 1,6662  |   | c  | 3,3694  |
|   | m  | 0,4588  |   | m  | 0,2342  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                       | 0,5749  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                     | 0,0087  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 0,4087  |   | -CH <sub>2</sub> -                                   | 0,4392  |
|   | -CH<   | 0,5483  |   | -CH<   | 0,4633  |
|   | >C<  | -0,0361 |   | >C<  | -0,2875 |
| Positions                                   | cis  | -6,1788 | Positions                                   | =CH-   | 0,3180  |
|   | trans  | -8,5648 |   | =C<  | -0,0744 |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 0,0123  | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-   | -0,2011 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                 | 0,5541  |   | -CH-CH=C-  | -0,1555 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                 | -1,1583 |   | -CH=CH-C=  | 0,0723  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                               | 1,1589  |   | -CH=C-CH=  | -0,0354 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                  | 0,4819  |   | -C=CH-C=   | -0,0686 |
|   | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                  | -0,0361 |   | -C=C-CH=   | -0,1442 |
| Chaîne linéaire                             | -CH-CH <sub>2</sub> -CH-                               | -0,5354 | Chaîne linéaire                             | -C-C=CH-   | 0,0584  |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | -0,6411 |   | -C-C=C-  | -0,0435 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | -0,5961 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -0,4559 |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> - | 0,2564  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -0,5127 |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | -0,6411 |   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 0,0208  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -  | 2,6034  |   | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 0,5711  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> -   | 1,1589  |   | -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                 | 0,7192  |
|   | CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -   | 0,7409  |   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 0,4829  |
|   | CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>3R</sub>     | -0,0361 |   | -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> = | -0,1588 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.4** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, et Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour l'entropie de vaporisation (j/mol.K)

| N-paraffines (N-p)                                   |         | I-paraffines (I-p)                                   |          | Oléfines   |         |
|--|---------|--|----------|--|---------|
| p  | -0,9975 | p  | -0,5056  | p  | -1,0006 |
| a  | 73,0005 | a  | 7,7254   | a  | 56,4583 |
| b  | -1,2788 | b  | 0,0020   | b  | -1,7641 |
| c  | 4,0057  | c  | 0,0171   | c  | 8,4669  |
| m  | 0,7829  | m  | 0,7631   | m  | 0,6848  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -0,0169 | -CH <sub>3</sub>                                     | 93,0272  | -CH <sub>3</sub>                                     | -0,1138 |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | -0,2261 | -CH <sub>2</sub> -                                   | 11,3088  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,3400  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2,9863  | -CH<   | -72,5675 | -CH<   | 2,4463  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,7514  | >C<  | -156,445 | >C<  | 1,4389  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 0,9689   | =CH <sub>2</sub>                                     | 6,1831  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 0,6739   | =CH-   | 6,0273  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2,2078   | =C<  | 7,7464  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                | 3,7438   |  | 0,5845  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | -0,5109  | trans  | 0,8037  |
|  |         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                | 0,1850   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -1,7060 |
|  |         | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | -0,9306  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=               | 0,5855  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -               | -1,9768  | -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -               | 0,0831  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH-CH-                              | -0,1420  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 0,0434  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 0,9345   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | -1,2548 |
|  |         | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                             | -2,6154  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                              | 0,5383  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -C-CH-                               | -1,7449  | -CH <sub>2</sub> -CH=CH-                             | 0,7564  |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                 | -0,7763  | CH <sub>3</sub> -C=CH-                               | 0,7792  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                | 0,3776   | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -                 | -0,3013 |
|  |         | CH <sub>3</sub> -CH-C-                               | 0,1411   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 0,1867  |
|  |         | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | -0,4179  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | -0,4547 |

| Naphtènes                                   |  |         | Aromatiques                                 |   |           |
|---|--|---------|---|---|-----------|
| Paramètres                                  | p  | -1,0023 | Paramètres                                  | p   | -1,8077   |
|   | a  | 84,2788 |   | a   | 3091,4483 |
|   | b  | 0,5568  |   | b   | -4,7185   |
|   | c  | 0,5182  |   | c   | 1,8471    |
|   | m  | 0,3836  |   | m   | 1,2985    |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                       | -0,4452 | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 17,9615   |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 0,3786  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | -17,7592  |
|   | -CH<   | -0,5099 |   | -CH<  | -29,7247  |
|   | >C<  | -0,9955 |   | >C<   | -48,2920  |
| Positions                                   | cis  | 0,0175  |   | =CH-  | 6,7993    |
|   | trans  | -0,3547 |   | =C<   | 22,1083   |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | -0,3062 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | 4,8561    |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                 | -0,1022 |   | -CH-CH=C-   | -5,4899   |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                 | 0,9943  |   | -CH=CH-C-   | -9,1680   |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                               | 0,5574  |   | -CH=C-CH=   | -5,8053   |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                  | 0,0024  |   | -C=CH-C-  | -6,4779   |
|   | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                  | -0,9955 |   | -C=C-CH=  | -5,3193   |
| Chaîne linéaire                             | -CH-CH <sub>2</sub> -CH-                               | 0,7113  |   | -C-C=CH-  | 5,1908    |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | -0,8663 |   | -C-C-C-   | -10,8924  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 0,5506  | chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 5,7711    |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> - | 0,4611  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 26,4910   |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | -0,8663 |   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -               | -0,8552   |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -  | -0,2038 |   | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                  | -15,0974  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> -   | 0,5574  |   | -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                | -26,5420  |
|   | CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -   | 0,5011  |   | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                 | -30,0159  |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.5** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, et Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le facteur acentrique

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes  |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|--|-------------|
| p  | -4,7863E-01 | p   | 4,3695E-01  | p   | 8,3658E-01  | p  | 6,9291E-01  |
| a  | -2,0271E-01 | a   | 2,1035E+00  | a   | 3,2874E-01  | a  | -6,1250E-01 |
| b  | 4,5305E-03  | b   | 8,6213E-01  | b   | 5,2903E-01  | b  | 6,2042E-01  |
| c  | 1,8553E+00  | c   | -1,4144E+00 | c   | 5,1419E-01  | c  | 5,6557E-01  |
| m  | -9,1943E-01 | m   | 7,1075E-01  | m   | -4,9329E-01 | m  | -4,7548E-01 |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -3,1914E-01 | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,5847E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 8,0773E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 5,9198E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 6,4046E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0123E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 9,8030E-02  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 3,4486E-01  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 6,8959E-01  | -CH<  | 6,7177E-01  | -CH<  | -1,0918E+00 | -CH<   | -           |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -4,0113E-01 | >C<   | -2,8185E-01 | >C<   | -1,5390E+00 | >C<  | -           |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | 3,6077E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 6,6583E-02  | =CH <sub>2</sub>                                  | 3,0813E-01  | ≡CH  | 8,9893E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 6,3928E-02  | =CH-  | -5,5561E-02 | ≡C-  | -4,0799E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,6913E-02 | =C<   | -8,9384E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 8,9893E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 7,8651E-02  | cis   | 4,2454E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -1,0107E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -6,2086E-02 | trans   | 4,1426E-01  | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | -1,0107E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,7800E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,2864E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,4117E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 5,1089E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -2,1308E-02 | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | -2,1067E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,4056E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,2861E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | -2,1067E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 5,3241E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -2,4190E-01 | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | -2,1067E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -9,2616E-02 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -3,1976E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -1,4831E-01 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -6,8098E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                               | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 2,6840E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -5,5902E-02 | -C≡C-CH-   | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | -2,3393E-02 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -2,6139E-01 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 2,3416E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -2,4002E-01 | -CH-CH <sub>2</sub> -C≡                              | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | 7,3715E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -2,4002E-01 | -CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -2,3187E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -2,2591E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | -           |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques             |   |             |
|---|--|-------------|-------------------------|---|-------------|
| Paramètres                                  | p  | 3,3758E-02  | Paramètres              | p   | 2,7669E-01  |
|   | a  | 5,5641E+02  |                         | a   | 2,9501E+00  |
|   | b  | 6,3793E+02  |                         | b   | -7,3233E-01 |
|   | c  | 7,0965E-01  |                         | c   | 1,1054E+00  |
| Groupements structuraux                     | m  | 9,5264E+00  | Groupements structuraux | m   | 1,7747E+00  |
|   | -CH <sub>3</sub>                                       | 5,4423E-01  |                         | -CH <sub>3</sub>                                    | 7,1777E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 1,2112E-01  |                         | -CH <sub>2</sub> -                                  | 4,2033E-01  |
|   | -CH<   | 4,2479E-01  |                         | -CH<  | 1,0942E-01  |
| Positions                                   | >C<  | -6,4010E-02 | >C<                     | -3,9115E-01   |             |
|   | cis  | 6,6328E-03  | =CH-                    | 6,6836E-01  |             |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | trans  | 1,2183E+00  | =C<                     | -3,6404E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>      | -1,2109E-01 | -CH-CH=CH-              | -7,4537E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                   | -4,8575E-02 | -CH-CH=C-               | -8,2834E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                    | -7,9605E-02 | -CH=CH-C=               | -6,3730E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                                 | -6,0631E-01 | -CH=C-CH=               | -7,9519E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                    | 5,2190E-02  | -C=CH-C=                | -8,8896E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                     | -1,4098E-01 | -C=C-CH=                | 8,6642E-03  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                                  | -2,8993E-01 | -C-C=CH-                | -6,9483E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                                  | -2,8993E-01 | -C-C=C-                 | -7,7079E-02   |             |
| Chaîne linéaire                             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                                 | -1,5291E+00 | Chaîne linéaire         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -8,0137E-02 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                                  | -2,0886E+00 |                         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,1408E-03 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | 3,6403E-01  | Cycle-chaîne linéaire   | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | 1,9761E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 5,2688E-01  |                         | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | 7,1918E-01  |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | 3,6403E-01  |                         | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 1,0914E+00  |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>    | 1,8091E-01  |                         | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 1,7001E-02  |

R : radical; C : cycle.

## Propriétés Critiques

**Tableau I.6** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la température critiques(K)

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                   |             | Oléfines  |             | Alcynes  |             |
|--|-------------|--|-------------|---|-------------|--|-------------|
| a  | -8,7100E-02 | a  | -1,0720E-01 | a   | -1,9870E-01 | a  | 1,7900E-02  |
| b  | 9,2900E-02  | b  | 8,7680E-01  | b   | 6,8920E-01  | b  | 1,0007E+00  |
| c  | 9,0020E-01  | c  | -4,4770E-01 | c   | -3,7400E-02 | c  | -2,8200E-02 |
| m  | 9,5600E-02  | m  | 1,2825E+00  | m   | 3,2814E+00  | m  | -1,2732E+01 |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -1,5300E-01 | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,1639E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 8,7850E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 9,7300E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 5,1317E-03  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,2330E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | -8,0300E-02 | -CH <sub>2</sub> -                                   | 5,3282E-03  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -1,5300E-01 | -CH<   | -9,7600E-01 | -CH<  | -4,2870E-01 | -CH<   |             |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,1100E-02  | >C<  | -2,1184E+00 | >C<   | 3,4190E-01  | >C<  |             |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                 | 6,9300E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 6,2880E-03  | =CH <sub>2</sub>                                  | -9,5200E-02 | ≡CH  | -2,6400E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 7,1169E-03  | =CH-  | -5,1670E-01 | ≡C-  | -2,6900E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -6,1297E-03 | =C<   | -5,6600E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | -2,6400E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 8,7750E-03  | cis   | -5,6020E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -2,6400E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                | -6,8958E-03 | trans   | 1,1320E-01  | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | -2,6400E-02 |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | 1,3100E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,2300E-01  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,9894E-03 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | 1,0900E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,1940E-01  | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | -3,4870E-01 |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -               | 1,0000E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 1,9700E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | -3,4870E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                               | 4,1751E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 1,7680E-01  | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | -3,4870E-01 |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,0200E-02  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 1,7730E-01  |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                             | 2,4224E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 1,2110E-01  |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH-                               | 5,6078E-03  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -5,7700E-02 |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                 | -8,0559E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -3,8250E-01 |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C-                               | -1,0400E-02 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 1,2850E-01  |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                | 9,4624E-03  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -6,6100E-02 |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | -9,5602E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                           | 4,3540E-01  |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -C-CH-                              | 1,2514E-03  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | -5,5170E-01 |  |             |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|--|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a  | 5,8120E-01  | Paramètres                                  | a   | 4,2566E+00  |
|   | b  | 3,5490E-01  |   | b   | -1,0950E-01 |
|   | c  | -1,4150E-01 |   | c   | -1,4417E+01 |
|   | m  | 1,6888E+00  |   | m   | -7,6520E-01 |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                       | 6,6240E-01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 2,4122E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 6,8610E-01  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | -3,2490E-01 |
|   | -CH<   | -3,4520E-01 |   | -CH<  | -2,9074E+00 |
|   | >C<  | -8,2990E-01 |   | >C<   | -5,5778E+00 |
| Positions                                   | cis  | 7,4875E-03  | Positions                                   | =CH-  | 2,0300E-02  |
|   | trans  | -3,9866E-03 |   | =C<   | 1,4247E+00  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | -6,5530E-01 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | 3,2493E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                 | -3,2610E-01 |   | -CH-CH=C-   | 1,5066E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                 | -4,2780E-01 |   | -CH=CH-C=   | 3,2782E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                               | -1,6510E-01 |   | -CH=C-CH=   | 7,4580E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                  | -4,1500E-01 |   | -C=CH-C=  | 1,5489E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                  | -8,2990E-01 |   | -C=C-CH=  | -8,9940E-01 |
| Chaîne linéaire                             | -CH-CH <sub>2</sub> -CH-                               | -1,3131E-03 | Chaîne linéaire                             | -C-C=CH-  | 7,7010E-01  |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | -3,0980E-01 |   | -C-C=C-   | -8,7030E-01 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | -6,2980E-01 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 3,7586E-03  |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2</sub> C- | -5,4100E-01 |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 3,2900E-02  |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | -3,0980E-01 |   | -CH <sub>2R</sub> -C-CH=                            | -2,0000E-02 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2</sub> C-  | -2,2900E-01 |   | -CH <sub>2R</sub> -C=CH-                            | 7,9500E-02  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> -   | -1,6510E-01 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 6,5900E-02  |
|   |  |             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | -4,9200E-02 |
|   |  |             |   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=              | 5,2416E-03  |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.7** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la pression critique(bar)

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                   |             | Oléfines  |             | Alcynes  |             |
|--|-------------|--|-------------|---|-------------|--|-------------|
| a  | 1,7047E+00  | a  | -1,1749E+00 | a   | 9,4367E+00  | a  | -5,0885E+00 |
| b  | 1,2564E+00  | b  | 1,1242E+00  | b   | 7,1864E+01  | b  | -1,9490E-01 |
| c  | 2,1197E-03  | c  | 3,1912E+01  | c   | -3,7598E+01 | c  | 3,6350E-01  |
| m  | 2,6399E+00  | m  | -1,9730E+00 | m   | 9,3650E-01  | m  | 3,3275E+00  |
| d  | 2,1197E-03  | d  | 3,1911E+01  | d   | -3,7598E+01 | d  | 3,6350E-01  |
| n  | 2,6399E+00  | n  | -1,9730E+00 | n   | 9,3650E-01  | n  | 3,3275E+00  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 8,2680E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,3035E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 6,2590E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,0252E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 1,1228E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,9781E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 3,7770E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 8,2900E-02  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | -1,7340E-01 | -CH<   | 2,1358E+00  | -CH<  | 1,3100E-02  | -CH<   | -           |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 3,0960E-01  | >C<  | 2,0605E+00  | >C<   | 2,6220E-01  | >C<  | -           |
| CH <sub>3</sub> ... CH <sub>3</sub>                    | 6,5330E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 8,5600E-02  | =CH <sub>2</sub>                                  | 1,7700E-01  | ≡CH  | -4,5770E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 9,9900E-02  | =CH-  | -1,8170E-01 | ≡C-  | 2,4900E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -7,1600E-02 | =C<   | 4,4500E-02  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 5,4240E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 9,3700E-02  | cis   | 1,4460E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 5,4240E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                | -9,8000E-02 | trans   | 3,1600E-02  | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 5,4240E-01  |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | 1,3240E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 4,4100E-02  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,4800E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | 8,4000E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,2200E-01  | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 7,4040E-01  |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -               | 5,8000E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -1,1150E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | -2,5960E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                               | 8,4100E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -1,7090E-01 | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | -2,5960E-01 |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,3560E-01  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -1,5340E-01 |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                             | 8,6700E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 6,9100E-02  |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH-                               | 1,0450E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 6,0000E-02  |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                 | -1,5210E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -1,0850E-01 |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C-                               | -7,1000E-02 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 6,0900E-02  |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                | 4,0900E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | 2,0660E-04  |  |             |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques             |   |             |
|---|--|-------------|-------------------------|---|-------------|
| Paramètres                                  | a  | 1,9595E+00  | Paramètres              | a   | 8,4760E-01  |
|   | b  | 9,0210E-01  |                         | b   | 1,4548E+00  |
|   | c  | 8,3924E-03  |                         | c   | 7,1020E-03  |
|   | m  | 2,5452E+00  |                         | m   | 2,7950E+00  |
|   | d  | 8,3924E-03  |                         | d   | 7,1020E-03  |
| Groupements structuraux                     | n  | 2,5452E+00  | Groupements structuraux | n   | 2,7950E+00  |
|   | -CH <sub>3</sub>                                       | 9,8910E-01  |                         | -CH <sub>3</sub>                                    | 8,7560E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 8,4900E-01  |                         | -CH <sub>2</sub> -                                  | 8,7520E-01  |
|   | -CH<   | -7,5800E-02 |                         | -CH<  | 4,2460E-01  |
| Positions                                   | >C<  | 4,6110E-01  | >C<                     | 4,9260E-01  |             |
|   | cis  | -3,5000E-01 | =CH-                    | 7,2230E-01  |             |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | trans  | -4,2080E-01 | =C<                     | 8,6840E-01  |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 1,1070E-01  | -CH-CH=CH-              | -6,7200E-02   |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                 | 7,0900E-01  | -CH-CH=C-               | 4,0950E-01  |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                 | 5,1490E-01  | -CH=CH-C=               | -1,4140E-01   |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                               | 4,8740E-01  | -CH=C-CH=               | -1,4100E-01   |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                  | 2,3060E-01  | -C=CH-C=                | 2,6750E-01  |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                  | 4,6110E-01  | -C=C-CH=                | -7,8100E-02   |             |
| Chaîne linéaire                             | -CH-CH <sub>2</sub> -CH-                               | 1,3250E+00  | -C=C-CH-                | -3,0720E-01   |             |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | 2,3950E-01  | -C-C=C-                 | -1,3000E-01   |             |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 2,3680E-01  | Chaîne linéaire         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -4,7436E-03 |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> - | -5,0000E-02 |                         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,2500E-02 |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | 2,3950E-01  | Cycle-chaîne linéaire   | -CH <sub>2R</sub> -C-CH=                            | -1,5500E-02 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -  | -1,8260E-01 |                         | -CH <sub>2R</sub> -C=CH-                            | -3,2570E-01 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> -   | 4,8740E-01  |                         | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | -3,1210E-01 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.8** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le Volume critique ( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                   |             | Oléfines  |             | Alcynes  |             |
|--|-------------|--|-------------|---|-------------|--|-------------|
| p  | -8,6280E-01 | p  | -9,0390E-01 | p   | -9,2430E-01 | p  | -9,7850E-01 |
| a  | -1,8221E+02 | a  | -2,3059E+01 | a   | -1,7327E+02 | a  | -7,0696E+01 |
| b  | -1,0505E+00 | b  | 2,1708E+00  | b   | 2,2231E+00  | b  | 3,9476E+00  |
| c  | 1,8336E+01  | c  | 4,5667E+01  | c   | 3,0594E+01  | c  | 1,8169E+00  |
| m  | 7,5100E-01  | m  | 3,0690E-01  | m   | 3,4850E-01  | m  | 8,3860E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 9,4761E+00  | -CH <sub>3</sub>                                     | 3,1170E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,9165E+01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 7,5465E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | -1,9718E+00 | -CH <sub>2</sub> -                                   | 8,7425E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 9,7640E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                   | 1,0095E+01  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 9,4761E+00  | -CH<   | 1,2745E+01  | -CH<  | 2,6300E-01  | -CH<   | -           |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 7,7195E+00  | >C<  | 1,7048E+01  | >C<   | 2,2242E+01  | >C<  | -           |
| CH <sub>3</sub> ... CH <sub>3</sub>                  | 1,7952E+01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | 2,4130E-01  | =CH <sub>2</sub>                                  | 3,6950E+01  | ≡CH  | 8,1469E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>                  | 4,9200E-01  | =CH-  | 2,5373E+01  | ≡C-  | 6,5467E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -1,4290E-01 | =C<   | -1,6445E+01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 8,1469E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | 2,8100E-01  | cis   | -1,6402E+01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 7,1470E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                | -1,5720E-01 | trans   | 2,2306E+00  | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 7,1470E+00  |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | 2,0870E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,7080E-01  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -7,9500E-04 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                 | 1,8320E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2,0845E+00  | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 8,7408E+00  |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -               | -4,6900E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -4,1171E+00 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | 8,7408E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                               | 1,2010E-01  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -5,7102E+00 | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | 8,7408E+00  |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 4,1440E-01  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -4,7310E+00 |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                             | 7,3592E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 8,8810E-01  |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH-                               | 8,4400E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 9,9800E-02  |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                 | -6,2060E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -7,0152E+00 |  |             |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C-                               | -3,3080E-01 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -9,8793E+00 |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                | -2,5200E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -9,8790E-01 |  |             |
|  |             | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | 3,9600E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                           | 4,1680E-01  |  |             |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|--|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | p  | -9,8700E-01 | Paramètres                                  | p   | -8,6740E-01 |
|   | a  | -6,7512E+01 |   | a   | -1,3787E+02 |
|   | b  | 3,3782E+01  |   | b   | 9,6780E+00  |
|   | c  | 7,0998E+01  |   | c   | 3,0607E+01  |
|   | m  | 4,4860E-01  |   | m   | 7,3370E-01  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                       | 1,3889E+00  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,4260E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                     | 1,2300E-01  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 9,8040E-01  |
|   | -CH<   | 1,4071E+00  |   | -CH<  | 5,7460E-01  |
|   | >C<  | 1,3723E+00  |   | >C<   | 1,8090E-01  |
| Positions                                   | cis  | -1,2130E-01 | Positions                                   | =CH-  | 1,2165E+00  |
|   | trans  | -1,2130E-01 |   | =C<   | 4,9920E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   | 8,5970E-01  | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | 4,5390E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-                 | 3,0120E-01  |   | -CH-CH=C-   | 7,1890E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                 | 5,1320E-01  |   | -CH=CH-C=   | 3,2640E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH-CH-                               | -3,1100E-02 |   | -CH=C-CH=   | 6,5920E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-                  | 1,8620E-01  |   | -C=CH-C=  | 5,5750E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                  | 3,7240E-01  |   | -C=C-CH=  | 9,5580E-01  |
|   | -CH-CH <sub>2</sub> -CH-                               | -2,1970E-01 |   | -C-C-CH-  | 4,6120E-01  |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -    | 4,6420E-01  | Chaîne linéaire                             | -C-C=C-   | 7,6810E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>     | 1,0847E+00  |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,5560E-01  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> - | 4,4050E-01  | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 6,2556E-03  |
|   | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> - | 4,6420E-01  |   | -CH <sub>2R</sub> -C-CH=                            | -4,7400E-02 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> -  | -3,5600E-02 |   | -CH <sub>2R</sub> -C=CH-                            | 8,0800E-02  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> -   | -3,1100E-02 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 5,2700E-02  |
|   |  |             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | -4,1400E-02 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.9** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, et Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le facteur de compressibilité critique

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes  |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|--|-------------|
| p  | 1,9558E-02  | p   | 1,0868E-01  | p   | 8,2285E-01  | p  | 1,9995E-01  |
| a  | -1,7214E+06 | a   | 4,9012E+00  | a   | 3,9029E-01  | a  | 3,2541E-01  |
| b  | 1,1568E+05  | b   | -6,1456E+00 | b   | 4,4836E-01  | b  | 1,3962E+00  |
| c  | 1,2809E+07  | c   | 1,2388E+01  | c   | 5,1369E-01  | c  | 1,6185E+00  |
| m  | -1,1803E+00 | m   | 6,6832E-01  | m   | -1,2044E+00 | m  | -1,9927E+00 |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -2,2583E-01 | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,3848E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,7315E-01  | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,0394E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 8,2158E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | -3,9168E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 6,5135E-03  | -CH <sub>2</sub> -                                   | -3,0831E-01 |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 8,2259E-01  | -CH<  | -1,8704E+00 | -CH<  | -4,1896E-01 | -CH<   | -           |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,5389E-01 | >C<   | -3,3245E+00 | =CH <sub>2</sub>                                  | 7,7006E-01  | >C<  | -           |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | 5,9597E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2,4675E-03  | =CH-  | 2,7748E-01  | ≡CH  | 1,0268E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -6,6402E-02 | =C<   | -2,3174E-01 | ≡C-  | 3,9647E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,5325E-03  | cis   | -1,2880E-01 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                | 1,0268E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,5004E-02 | trans   | -1,6120E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2,7077E-02  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 8,0096E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,3066E-02 | CH≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 2,7077E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -4,0214E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -7,8821E-02 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,0887E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -3,0233E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,8390E-02 | -C≡C-CH <sub>2</sub> -                               | 1,6558E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 4,5363E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 3,8296E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡                 | 1,6558E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | -3,7474E-02 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 7,7128E-02  | -C≡C-CH <sub>3</sub>                                 | 1,6558E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,4642E-01  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 9,4318E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -                | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 8,2814E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -1,7751E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                               | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -5,0997E-02 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -5,8125E-02 | -C≡C-CH-   | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | -5,2437E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -6,9682E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                   | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 4,5181E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -              | -6,9682E-02 | -CH-CH <sub>2</sub> -C≡                              | -           |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -1,5176E-02 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -1,0614E-01 | -CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -                | -           |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 4,8434E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                           | -4,2057E-03 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-               | -           |

| Naphtènes                                   |  |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|--|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | p  | 1,7028E-01  | Paramètres                                  | p   | 4,9543E-01  |
|   | a  | 1,1715E+00  |   | a   | -3,3945E-02 |
|   | b  | 9,1479E-01  |   | b   | 5,4862E-01  |
|   | c  | 1,9440E+00  |   | c   | 7,0680E-01  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                     | 1,4027E-01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 8,1314E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                   | -4,3477E-03 |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 2,2047E-02  |
|   | -CH<   | -1,9450E-01 |   | -CH<  | -7,6642E-01 |
|   | >C<  | 4,9221E-01  |   | >C<   | -1,5541E+00 |
| Positions                                   | cis  | -2,3306E+00 | Positions                                   | =CH-  | 8,2861E-01  |
|   | trans  | -2,4049E+00 |   | =C<   | -1,9274E-01 |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>    | 6,1937E-03  | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | -3,9094E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                 | 6,1210E-01  |   | -CH-CH=C-   | -3,6316E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                  | 9,9557E-01  |   | -CH=CH-C=   | -4,0902E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                               | 1,7368E+00  |   | -CH=C-CH=   | -3,2212E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                  | 3,4532E-01  |   | -C=CH-C=  | -3,6560E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                   | 5,1293E-01  |   | -C=C-CH=  | -2,1357E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                                | 1,9226E-01  |   | -C-C=CH-  | -3,2554E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                                | 1,9226E-01  |   | -C-C=C-   | -2,1789E-01 |
| Chaîne linéaire                             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                               | 1,4167E+00  | Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -6,4994E-02 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                                | -9,7406E-01 |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -3,9447E-02 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -2,7634E-01 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -7,8566E-03 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -8,1822E-02 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | 5,0119E-02  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH<-            | -1,0515E-01 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 8,2863E-02  |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH<-CH <sub>2C</sub>               | -2,7634E-01 | CH <sub>3</sub> -C-CH=                      | -7,8946E-03   |             |

R : radical; C : cycle.



## Propriétés de transports

**Tableau I.10** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la masse volumique à 20°C(kg/m<sup>3</sup>)

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | 2,2948E-01  | a   | 6,2625E-02  | a   | 1,7105E-02  | a   | -8,2216E-02 |
| b  | 7,6633E-02  | b   | 1,6202E-02  | b   | 9,5508E-02  | b   | 2,6304E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 1,4496E-02  | -CH <sub>3</sub>                                  | 2,2262E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 7,9367E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 8,6238E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 9,6101E-02  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0454E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,6511E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 6,5658E-02  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1,4496E-02  | -CH<  | 1,6403E+00  | -CH<  | -4,5511E-01 | -CH<  | 3,6894E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,1686E-01  | >C<   | 1,8027E+00  | >C<   | -1,0885E+00 | >C<   | -6,4463E-01 |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | -1,9710E+00 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 3,8796E-02  | =CH <sub>2</sub>                                  | 2,2755E-01  | ≡CH   | 5,2811E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 3,4030E-02  | =CH-  | -3,8503E-01 | ≡C-   | -2,5521E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,2378E-01 | =C<   | -1,0591E+00 | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | -8,4159E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,6949E-01 | cis   | -2,9824E-02 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,8867E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,4559E-01  | trans   | -2,2944E-02 | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | -3,0750E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -8,5564E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 5,5804E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,3349E-03 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 5,7438E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,3676E-02  | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | -3,0699E-02 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 3,5291E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -3,5359E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -5,9013E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | -2,2182E-02 | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -6,2502E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | -3,0284E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -6,1594E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 1,3457E-02  | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | -2,0078E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -4,6848E-05 | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | 7,7391E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -5,3754E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 1,6350E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | -3,2391E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | -2,6968E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -5,5347E-02 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 5,4276E-03  | C≡C-CH  | 2,7124E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 6,2915E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,3215E-03  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -2,1488E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -2,0552E-02 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -9,3339E-03 | CH <sub>2</sub> -CH-C≡                            | -3,7757E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -6,8315E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,6009E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,6815E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | -2,4155E-02 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 1,1569E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -2,6353E-01 |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | -9,1641E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,0872E-02  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | -2,9936E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-C                             | 2,9743E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -3,2861E-03 | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | -9,3384E-01 |

| Naphtènes   |   |                         | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------------------|---|---|-------------|
| Paramètres  | a   | 1,9005E-02              | Paramètres                                  | a   | 8,7323E-01  |
|   | b   | 7,7004E-02              |   | b   | -4,4851E-02 |
| Groupements structuraux                             | -CH <sub>3</sub>                                    | 5,6748E-01              | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,3672E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 2,0165E-01              |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | -3,5938E-01 |
|   | -CH<  | -2,0246E-01             |   | -CH<  | -2,1472E+00 |
|   | >C<   | -5,3404E-01             |   | >C<   | -3,8306E+00 |
| Positions   | cis   | -3,6326E-02             | Positions                                   | =CH-  | 6,8851E-01  |
|   | trans   | -4,4934E-03             |   | =C<   | 5,9891E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -9,4021E-03             | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | 2,2258E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 4,7896E-02              |   | -CH-CH=C-   | 1,5200E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 3,9390E-02              |   | -CH=CH-C=   | 2,2259E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 4,2227E-02              |   | -CH=C-CH=   | 1,3128E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | -1,5173E-01             |   | -C=CH-C=  | 1,5288E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 3,7547E-01              |   | -C=C-CH=  | 5,9230E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 1,3322E-01              |   | -C-C=CH-  | 1,3476E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 1,3322E-01              |   | -C-C=C-   | 6,3332E-01  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 1,3685E-01              |   |   |             |
| Chaîne linéaire                                     | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | -9,8825E-02             | Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,3395E-02 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -C                                | -3,1784E-01             |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,1726E-02 |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 6,1065E-02              | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -1,1782E-03 |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | 1,1465E-02  | CH <sub>2R</sub> -C=CH- |   | -4,2401E-02   |             |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -6,6232E-02   | CH <sub>R</sub> -C=C-   |   | -7,9480E-03   |             |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -2,7304E-02   | CH <sub>3</sub> -C-CH=  |   | -2,1583E-02   |             |
| CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -4,1358E-02   | CH <sub>3</sub> -C-C=   |   | -2,0338E-02   |             |
| CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | 1,3758E-02  | CH <sub>3</sub> -C-C-   |   | -2,2201E-02   |             |
|   |   |                         | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C=       | 2,5890E-02  |             |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I .11** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le Volume à 20°C ( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | 9,5501E+01  | a   | 4,9675E+01  | a   | 1,4158E+01  | a   | 1,5738E+00  |
| b  | 1,0032E+02  | b   | 1,5951E+00  | b   | 1,6885E+00  | b   | 1,6473E+00  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | -2,2493E-02 | -CH <sub>3</sub>                                  | 6,2979E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 7,5079E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 6,6238E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 7,4994E-02  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0555E+01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 9,3734E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0365E+01  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | -2,2493E-02 | -CH<  | 1,2628E+01  | -CH<  | 1,1802E+01  | -CH<  | 8,9354E+00  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 8,8067E-02  | >C<   | 1,0381E+01  | >C<   | 1,3416E+01  | >C<   | 1,0367E+01  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                   | -4,4986E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 4,0859E-01  | =CH <sub>2</sub>                                  | 1,3610E+01  | ≡CH   | 3,2586E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 3,5147E-01  | =CH-  | 1,6412E+01  | ≡C-   | 9,0495E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,1946E+00 | =C<   | 1,5682E+01  | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 5,0921E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,6802E+00 | cis   | -1,6585E+00 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 5,3088E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,4393E+00  | trans   | -1,2803E+00 | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | 8,5808E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -8,1965E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,1204E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,0970E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 5,8887E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,3427E-01 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | -2,7890E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 3,9652E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -2,6328E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 8,0846E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | -2,1866E-01 | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -4,5311E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 1,0793E+01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -5,5147E-01 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 8,4369E-01  | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | 7,4758E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 1,3766E-02  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | 3,7999E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2,3431E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 1,6865E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 1,4272E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | 9,2797E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -5,7596E-01 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 3,0989E-01  | C≡C-CH  | -1,2320E+01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 6,3901E-01  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,6873E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 4,4558E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -2,3485E-01 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -5,5900E-01 | CH <sub>2</sub> -CH-C≡                            | 3,5340E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -4,3127E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 8,6395E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 1,9767E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | -2,2255E-01 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 1,1066E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -2,3581E+00 |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | -9,2331E-01 | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 5,7559E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 5,9349E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-C                             | 2,9646E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -3,0222E-01 | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | 1,4040E+01  |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | 1,5318E+01  | Paramètres                                  | a   | -2,1721E+00 |
|   | b   | 3,4120E+00  |   | b   | 2,7681E+00  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,4285E+01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 2,8553E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 5,7549E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 5,8079E+00  |
|   | -CH<  | -5,8345E+00 |   | -CH<  | 9,7768E+00  |
|   | >C<   | -1,5594E+01 |   | >C<   | 1,2070E+01  |
| Positions                                   | cis   | -1,0072E+00 |   | =CH-  | 1,8132E+00  |
|   | trans   | -2,9666E-01 |   | =C<   | 2,9537E+00  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -1,2887E+00 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | 3,6775E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 2,2168E-01  |   | -CH-CH=C-   | 4,4179E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 4,7364E-01  |   | -CH=CH-C=   | 3,5921E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 2,4664E-01  |   | -CH=C-CH=   | 4,5520E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 9,0796E-02  |   | -C=CH-C=  | 4,2099E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 2,3460E-01  |   | -C=C-CH=  | 5,5875E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 1,1373E+00  |   | -C-C=CH-  | 3,8814E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 1,1374E+00  |   | -C-C=C-   | 4,8310E+00  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 2,5443E+00  |   |   |             |
| Chaîne linéaire                             | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | 1,3862E+00  | Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -9,5923E-03 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -C                                | 9,1469E-01  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,8869E-01  |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -6,2365E-01 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | 2,1482E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -9,4329E-01 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | 1,3696E-01  |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -6,9189E-01 |   | CH <sub>R</sub> -C=-C=                              | 7,1543E-01  |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -1,0933E+00 |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 5,2832E-01  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -8,6709E-01 |   | CH <sub>3</sub> -C-C=                               | 1,3131E-01  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | 9,5623E-01  |   | CH <sub>3</sub> -C=C-                               | 1,8195E-01  |
|   |   |             |   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C=               | -2,8844E-01 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I .12** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour la tension superficielle (N/m)

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | 4,4627E+03  | a   | 1,8936E+03  | a   | 3,8209E+03  |
| b  | -1,5095E+00 | b   | 5,5927E+01  | b   | 1,4796E+02  |
| c  | 9,7735E+00  | c   | -4,9371E+00 | c   | 2,0488E+01  |
| m  | 1,1409E+00  | m   | 1,2937E+00  | m   | 1,6061E+00  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -6,9014E+00 | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,5786E+01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 7,8347E-02  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 7,9710E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0469E+01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,8175E+00  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -7,9006E+00 | -CH<  | -4,1948E+00 | -CH<  | 1,5892E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 9,5370E+00  | >C<   | -2,5311E+01 | >C<   | 7,7459E+00  |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | -3,8456E+00 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 3,2513E+00  | =CH <sub>2</sub>                                  | 2,0993E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,0377E+01  | =CH-  | -1,0499E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,6992E+00  | =C<   | -5,0134E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -2,1231E-01 | cis   | -6,4408E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 6,9170E+00  | trans   | 2,6757E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,1734E+00  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,1474E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 4,7501E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 6,4370E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -7,1267E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -5,8003E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -2,6299E-01 | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -3,7962E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 6,7908E+00  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -1,1049E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,1854E+00  | CH <sub>3</sub> -CH=CH                            | 9,5458E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 3,0550E+00  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -2,5997E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 6,6848E+00  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 2,1484E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -7,6008E+00 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 2,1051E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -6,4516E+00 | CH <sub>3</sub> -C=-CH <sub>3</sub> -             | 5,8452E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 1,5605E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 4,0299E+00  |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | 3,1333E+00  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 3,3045E+00  |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | 1,9554E+03  | Paramètres                                  | a   | 2,4412E+03  |
|   | b   | 2,7868E+01  |   | b   | 2,7478E+02  |
|   | c   | 7,1317E+01  |   | c   | 4,1630E-01  |
|   | m   | 1,4735E+00  |   | m   | 1,9290E+00  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,4153E+00  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,0801E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,0857E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,4402E+00  |
|   | -CH<  | 4,1953E-01  |   | -CH<  | 3,0865E+00  |
|   | >C<   | 6,1467E-01  |   | >C<   | 5,3796E-02  |
| Positions                                   | cis   | -5,4687E-01 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 9,9293E-01  |
|   | trans   | -3,2256E-01 |   | CH-CH=CH-   | 1,9740E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 8,7608E-02  | CH-CH=C-                                    | -4,0239E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 3,4454E-01  | CH=CH-C=                                    | 1,1688E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 5,2131E-01  | CH=C-CH=                                    | -1,0195E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 3,5061E-01  | C=CH-C=                                     | -7,0478E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 3,0734E-01  | C=C-CH=                                     | 2,0418E-02  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 6,1467E-01  | C-C=CH-                                     | -1,1164E+00   |             |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 5,2503E-01  | C-C=C-                                      | -8,0600E-01   |             |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,5520E-01  | Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 3,5314E-02  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -1,5817E-01 |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,5417E+00 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | 3,0039E-01  | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -8,8463E-01 |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 1,3043E-01  |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | 1,5174E+00  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 3,5061E-01  |   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=              | 1,0371E+01  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | 2,5520E-01  |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 5,2832E-01  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | 2,7339E-01  |   | CH <sub>3</sub> -C-C=                               | 1,3131E-01  |
|   | CH <sub>3R</sub> -CC-CH <sub>2C</sub>               | 1,5367E-01  |   | CH <sub>3</sub> -C-C-                               | 1,8195E-01  |
|   |   |             |   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C=               | -2,8844E-01 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I .13** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour la viscosité à 100°F

| N-paraffines (N-p)                                   |             | Oléfines  |             |
|--|-------------|---|-------------|
| a  | -4,4905E+00 | a   | -3,7929E+00 |
| b  | 1,1241E+01  | b   | 6,5001E+00  |
| c  | 2,2892E+00  | c   | 4,9846E-06  |
| m  | 4,8436E-01  | m   | 6,1904E+00  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 1,2896E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 3,8597E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | -7,6210E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | -3,9036E-02 |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 2,5792E+00  | =CH <sub>2</sub>                                  | 2,8602E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,0585E-05  | =CH-  | 2,8602E+00  |
| CH <sub>3</sub> ... CH <sub>3</sub>                  | 7,2635E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,7262E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2,8602E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 2,8602E+00  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 2,8602E+00  |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | -5,8879E+00 | Paramètres                                  | a   | 7,5520E+00  |
|   | b   | 7,0735E+00  |   | b   | 2,6646E+00  |
|   | c   | 4,1080E-05  |   | c   | 1,1582E-04  |
|   | m   | 6,3695E+00  |   | m   | 4,2108E+00  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 7,1518E+01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | -2,8124E-01 |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,1142E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 6,0559E+00  |
|   | -CH<  | 7,1518E+01  |   | >C<   | 1,8528E+00  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -1,4207E+01 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 8,7121E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | -2,8327E+01 |   | CH-CH=CH-   | 2,2092E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | -2,8538E+01 |   | CH-CH=C-  | -1,2811E+00 |
|   |   |             |   | CH=CH-C=  | -1,2811E+00 |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,4287E+00 | Chaîne linéaire                             | CH=C-CH=  | -1,2811E+00 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -1,4207E+01 |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,1870E+00 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -2,8538E+01 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -7,0158E+00 |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -4,1546E+01 |   | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -7,9157E-01 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -2,8327E+01 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -7,9157E-01 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -2,7903E+01 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 3,0089E+00  |
|   |   |             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 3,0089E+00  |
|   |   |             | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | -3,1878E+00   |             |
|   |   |             | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | 1,5579E+00  |             |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I .14** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, Oléfines, Naphtènes et Aromatiques pour la viscosité à 210°F

| N-paraffines (N-p)                                   |             | Oléfines  |             |
|--|-------------|---|-------------|
| a  | 3,9582E+01  | a   | -1,6696E+02 |
| b  | 3,9087E+01  | b   | 3,0780E+02  |
| c  | 1,5311E+00  | c   | 7,4220E+00  |
| m  | 5,2707E-01  | m   | 8,6554E+00  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 5,3107E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | -1,7227E-01 |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | -6,9873E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 7,8501E-01  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 1,0621E+00  | =CH <sub>2</sub>                                  | 8,2766E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 6,9155E-02  | =CH-  | -1,7227E-01 |
| CH <sub>3</sub> ... CH <sub>3</sub>                  | 4,6029E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -8,1101E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,7227E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -1,7227E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -1,7227E-01 |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | 5,9076E+01  | Paramètres                                  | a   | 1,5889E+02  |
|   | b   | 9,5433E+00  |   | b   | -7,4979E+00 |
|   | c   | 1,0050E-07  |   | c   | 6,1141E+03  |
|   | m   | 6,7319E+00  |   | m   | -1,1152E+00 |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 7,2388E+01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,3799E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,0001E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 8,0633E-01  |
|   | -CH<  | 7,2388E+01  |   | >C<   | 4,3707E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 2,1786E+00  | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 3,7764E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | -1,3804E+01 |   | CH-CH=CH-   | 2,0583E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | -2,7608E+01 |   | CH-CH=C-  | 1,3799E+00  |
|   |   |             |   | CH=CH-C=  | 1,3799E+00  |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,7825E+01 | Chaîne linéaire                             | CH=C-CH=  | 1,3799E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -1,7952E+00 |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,2073E+00  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -1,3852E+01 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,0504E-01  |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -2,7825E+01 |   | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -6,7071E-01 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -4,0321E+01 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -2,1419E-01 |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -2,7295E+01 |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | 6,0181E-01  |
|   |   |             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 6,0181E-01  |
|   |   |             | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | -6,7071E-01   |             |
|   |   |             | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | -1,1002E+00   |             |

R : radical; C : cycle.

## Propriétés optiques

**Tableau I.15** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour l'indice de réfraction à 20°C

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| p  | -5,2879E+01 | p   | -8,4128E+00 | p   | -5,8504E+01 | p   | -6,9185E+01 |
| b  | 6,6794E+01  | b   | 1,6782E+00  | b   | 2,2100E+03  | b   | 5,6445E+04  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | -4,1375E+04 | -CH <sub>3</sub>                                  | 3,4782E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,7639E+04  | -CH <sub>3</sub>                                  | -2,1850E+04 |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | 8,0713E+04  | -CH <sub>2</sub> -                                | 3,3310E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 5,5770E+04  | -CH <sub>2</sub> -                                | -1,4838E+05 |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | -4,1375E+04 | -CH<  | -2,4225E+00 | -CH<  | 1,0288E+05  | -CH<  | 1,7805E+04  |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,4663E+05  | >C<   | -4,2163E+00 | >C<   | 1,6201E+05  | >C<   | 2,6536E+04  |
| CH <sub>3</sub> ....CH <sub>3</sub>                  | -8,2749E+04 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -7,1476E-02 | =CH <sub>2</sub>                                  | -7,7510E+04 | ≡CH   | 1,9924E+05  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,0282E-02  | =CH-  | -2,6799E+04 | ≡C-   | -1,2105E+05 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,0053E-01  | =C<   | 1,1827E+05  | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 1,7111E+05  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 3,5151E-01  | cis   | -2,2092E+03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,6704E+05  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -2,5527E-01 | trans   | -8,1118E+03 | CH=C-CH <sub>2</sub>                              | -5,0862E+02 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 1,3759E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,2742E+04  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,0397E+05  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,3405E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,1950E+04  | C=C-CH <sub>2</sub>                               | 4,8882E+05  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,2025E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 1,1752E+04  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,3211E+04  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,7839E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -6,2291E+03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 1,0794E+03  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,3415E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 9,3519E+03  | C=C-CH <sub>3</sub>                               | 2,2119E+05  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -2,1263E-02 | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -6,8146E+04 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 7,1045E+04  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | -5,9792E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 1,1894E+04  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | -4,1289E+03 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 1,1946E-01  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -1,5012E+04 | C=C-CH  | 3,6224E+05  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -2,0047E-01 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 1,0175E+04  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 8,8453E+03  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | 1,7896E-02  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 1,7511E+04  | CH <sub>2</sub> -CH-C≡                            | 1,0362E+05  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,1436E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -3,4630E+03 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 9,7646E+04  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | 5,1309E-02  | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -2,0414E+04 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,2377E+05  |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | 1,6961E-01  | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -2,0483E+04 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | -1,5289E+03 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-C                             | -1,0055E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 9,4317E+03  | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | 3,1377E+05  |

| Naphtènes   |   |                                       | Aromatiques                                 |                         |   |             |
|---|---|---------------------------------------|---|-------------------------|---|-------------|
| Paramètres  | p   | -3,4442E+01                           | Paramètres                                  | p                       | -1,4429E+00   |             |
|   | b   | 4,3538E+00                            |   | b                       | 4,6343E-02  |             |
| Groupements structuraux                             | -CH <sub>3</sub>                                    | 2,0815E+04                            | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>        | 1,8043E+00  |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 3,9980E+03                            |   | -CH <sub>2</sub> -      | 1,2364E-01  |             |
|   | -CH<  | -3,5669E+03                           |   | -CH<                    | -2,1911E+00   |             |
|   | >C<   | -7,8859E+03                           |   | >C<                     | -3,8153E+00   |             |
| Positions   | cis   | 1,7108E+04                            | Positions                                   | =CH-                    | 2,0207E+00  |             |
|   | trans   | 9,3087E+03                            |   | =C<                     | 2,1814E+00  |             |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 3,3073E+03                            | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-              | 4,4282E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | -5,5310E+03                           |   | -CH-CH=C-               | 3,5209E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | -7,5544E+03                           |   | -CH=CH-C=               | 4,6103E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | -1,1385E+04                           |   | -CH=C-CH=               | 3,3255E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | -7,4796E+03                           |   | -C=CH-C=                | 3,7267E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | -1,0755E+04                           |   | -C=C-CH=                | 2,1585E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | -1,5269E+04                           |   | -C-C=CH-                | 3,6910E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | -1,5269E+04                           |   | -C-C=C-                 | 2,5147E+00  |             |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | -2,3402E+04                           |   | Chaîne linéaire         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 1,7249E-02  |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | -5,6439E+03                           |   |                         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -2,8188E-01 |
| Chaîne linéaire                                     | C-CH <sub>2</sub> -C                                | -2,9594E+03                           | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH= | -1,8548E-01   |             |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,6082E+04                            |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH- | -1,3589E-01   |             |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -2,4430E+03   | CH <sub>R</sub> -C=C-                 |   | -3,5391E-01             |   |             |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | 9,7014E+03  | CH <sub>3</sub> -C-CH=                |   | -1,8100E-01             |   |             |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 5,1601E+03  | CH <sub>3</sub> -C-C=                 |   | 8,2829E-03              |   |             |
| CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 5,8490E+03  | CH <sub>3</sub> -C=C-                 |   | -1,5565E-02             |   |             |
| CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | -1,0281E+03   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C= |   | 2,3289E-01              |   |             |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I .16** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour l'indice de corrélation à 20°C

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | -4,5676E+02 | a   | 4,5354E+02  | a   | -3,5143E+02 | a   | -1,1364E+03 |
| b  | -2,0131E-01 | b   | 3,6441E+00  | b   | -1,9966E+01 | b   | -2,1431E+01 |
| c  | 2,4077E+01  | c   | 2,4831E+02  | c   | 2,5694E+02  | c   | 2,8001E+02  |
| m  | 5,8188E-01  | m   | 2,1766E-01  | m   | 6,3301E-01  | m   | 6,3746E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 3,6228E+02  | -CH <sub>3</sub>                                  | 2,5340E+01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 4,5613E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 6,7512E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 1,4135E+02  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,2044E+01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 3,5496E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 4,7774E+00  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 3,6228E+02  | -CH<  | -1,5962E+00 | -CH<  | 1,4248E+00  | -CH<  | 1,1080E+01  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 1,5822E+02  | >C<   | -1,7970E+01 | >C<   | -8,5746E-01 | >C<   | 9,2245E+00  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                   | 7,2321E+02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 1,3069E-01  | =CH <sub>2</sub>                                  | 1,1082E+01  | ≡CH   | 1,0533E+01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -2,3311E+00 | =CH-  | 1,0204E+01  | ≡C-   | 9,5537E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,7164E+00 | =C<   | 8,2515E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 4,5176E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,1166E+00 | cis   | -1,4911E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 5,5437E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -3,2662E-01 | trans   | 2,0103E-02  | CH=C-CH <sub>2</sub>                              | 1,0753E+01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 1,7284E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,3769E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,4831E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -2,3726E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,4550E-02 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | -3,9542E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 7,1157E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 9,7907E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -2,3559E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 9,3310E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -1,4341E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 1,0387E+01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2,4619E+00  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | -5,7938E-02 | C=-C-CH <sub>3</sub>                              | 1,0612E+01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | 6,9697E-02  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 3,2862E-01  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 4,3018E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | -4,4481E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | -9,3631E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | 7,3568E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 4,9301E-04  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 1,1918E-02  | C≡C-CH  | -1,2265E+01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 1,8044E+00  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -4,1292E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 3,0748E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | 7,6042E-01  | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -1,2960E-01 | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | -5,7657E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 3,0497E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,3235E-01  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -3,6998E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | -2,5864E-01 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -3,5075E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,0278E+01 |

| Naphtènes   |   |                         | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------------------|---|---|-------------|
| Paramètres  | a   | 5,9000E+02              | Paramètres                                  | a   | 2,7655E+02  |
|   | b   | -1,9141E+00             |   | b   | -7,7395E-02 |
|   | c   | 5,6396E+00              |   | c   | 1,5346E+01  |
|   | m   | 8,9640E-01              |   | m   | 5,6503E-01  |
| Groupements structuraux                             | -CH <sub>3</sub>                                    | 4,3942E+02              | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,8600E+02  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 4,4379E+01              |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 3,3349E+02  |
|   | -CH<  | -7,1830E+01             |   | -CH<  | 6,3551E+02  |
|   | >C<   | -2,8970E+02             |   | >C<   | 7,1583E+02  |
| Positions   | cis   | 8,4443E+01              | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 1,1100E+02  |
|   | trans   | 7,8978E+01              |   | =C<   | 1,8615E+02  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles         | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 1,2311E+02              | Chaîne linéaire                             | -CH-CH=CH-  | 1,9026E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 1,7672E+01              |   | -CH-CH=C-   | 2,5214E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 5,9771E+01              |   | -CH=CH-C=   | 2,3537E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | -8,6478E+00             |   | -CH=C-CH=   | 2,2530E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 2,7705E+01              |   | -C=CH-C=  | 2,7007E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | -3,1854E+01             |   | -C=C-CH=  | 3,6218E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | -1,5082E+01             |   | -C-C=CH-  | 2,3654E+02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | -1,5082E+01             |   | -C-C=C-   | 3,8283E+02  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | -4,1567E+01             |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,9283E+01  |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | -1,3466E+02             |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2,8598E+01  |
| C-CH <sub>2</sub> -C                                | -9,5839E+01   | CH <sub>2R</sub> -C-CH= | 9,0801E+01                                  |   |             |
| Chaîne linéaire                                     | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 9,9587E+01              | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | 1,8856E+02  |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | 1,1909E+02              |   | CH <sub>R</sub> -C=-C=                              | 1,2094E+02  |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -3,9234E+01             |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 8,8673E+01  |
| CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 8,7002E+01  | CH <sub>3</sub> -C-C=   |   | -1,6125E+01   |             |

R : radical; C : cycle.

## Propriétés Thermodynamiques

**Tableau I .17** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la capacité calorifique standard du gaz parfait (j/mol.K)

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | -1,2078E-01 | a   | 1,3030E-01  | a   | -1,5850E-01 | a   | -1,7420E-01 |
| b  | -2,9244E-02 | b   | 1,5390E-02  | b   | -1,2603E-02 | b   | 8,7857E-03  |
| c  | 8,8232E-01  | c   | 1,0629E+00  | c   | 8,3982E-01  | c   | 8,2161E-01  |
| m  | -7,9027E-02 | m   | -5,2218E-01 | m   | -3,4361E-03 | m   | -5,1759E-02 |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 7,9158E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,6129E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | -1,7460E+00 | -CH <sub>3</sub>                                  | -3,8564E-01 |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | -5,5938E-04 | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,0115E+00  | -CH <sub>2</sub> -                                | 5,6210E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,5611E+00  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 7,9158E-01  | -CH<  | 5,6029E-01  | -CH<  | 9,9236E+00  | -CH<  | 1,9755E-01  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 2,5109E-03  | >C<   | -2,3047E+00 | >C<   | 8,2427E+00  | >C<   | 1,4417E+00  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                   | -4,1685E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -6,8945E-01 | =CH <sub>2</sub>                                  | 1,8905E+00  | ≡CH   | -2,9448E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 2,0073E+00  | =CH-  | -3,6697E+00 | ≡C-   | 3,4923E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 2,4351E+00  | =C<   | 4,3256E+00  | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | -6,8318E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 1,9734E+00  | cis   | 1,8080E+00  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -6,4158E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 6,2125E-01  | trans   | 3,9787E+00  | CH=C-CH <sub>2</sub>                              | -6,5455E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,3007E+00 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -4,9505E-01 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,2266E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -2,0371E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,8859E-01  | C=C-CH <sub>2</sub>                               | -1,4990E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,5231E+00 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -5,1761E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 1,9755E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | -7,7204E-01 | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 5,3359E+00  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 2,1042E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,2704E+00 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 4,6867E+00  | C=C-CH <sub>3</sub>                               | 2,2580E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -1,3298E+00 | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | 4,1193E+00  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -2,9810E-02 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 4,6402E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | -3,8952E+00 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | 9,5018E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 1,9366E+00  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -3,4470E-01 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 4,8057E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -8,7241E-01 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -1,1781E-01 | C=C-CH  | -1,0839E+00 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -1,4386E+00 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 2,7975E+00  | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | 6,3867E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,0890E+00 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 2,3069E+00  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 1,8651E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | -1,2767E+00 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -5,1874E-02 | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 7,6694E-01  |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | 1,1685E-01  | Paramètres                                  | a   | -1,0822E-01 |
|   | b   | -2,4534E-01 |   | b   | 8,8619E-02  |
|   | c   | 7,1968E-01  |   | c   | 1,6931E+00  |
|   | m   | 5,6644E-01  |   | m   | -9,8742E-01 |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,3677E-01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | -1,5781E-01 |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 7,5440E-01  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 2,3925E-01  |
|   | -CH<  | 1,1920E-01  |   | -CH<  | 5,1402E-01  |
|   | >C<   | -3,5620E-02 |   | >C<   | 8,4659E-01  |
| Positions                                   | cis   | -1,5757E+00 | Positions                                   | =CH-  | 5,3266E-01  |
|   | trans   | -1,7091E+00 |   | =C<   | 7,1414E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -3,7128E-01 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | -CH-CH=CH-  | -2,0178E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 3,9727E-01  |   | -CH-CH=C-   | 1,6544E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 4,4857E-02  |   | -CH=CH-C=   | -2,2120E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 6,5885E-01  |   | -CH=C-CH=   | -3,6253E-01 |
|   | CH-CH-CH  | 0,0000E+00  |   | -C=CH-C=  | 1,8073E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | -1,7811E-02 |   | -C=C-CH=  | -1,6542E-02 |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | -3,5621E-02 |   | -C-C=CH-  | -3,3121E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 0,0000E+00  |   | -C-C=C-   | 5,4099E-02  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 1,0000E+00  |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,3839E-01 |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 7,9359E-01  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | 3,7010E-02  |
| Chaîne linéaire                             | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | 0,0000E+00  | Chaîne linéaire                             | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -3,9803E-02 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -C                                | 0,0000E+00  |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                              | -1,2045E-01 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,6688E+00 | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -9,1263E-02 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -7,8812E-01 |   | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | 2,8630E-02  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -8,8919E-01 |   | CH <sub>3</sub> -C-C=                               | 9,3470E-02  |

R : radical; C : cycle.



**Tableau I.18** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcyne, Naphtènes et Aromatiques pour le pouvoir calorifique supérieur standard (kj/mol)

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcyne  |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| p  | -1,0002E+00 | p   | -9,9303E-01 | p   | -1,0010E+00 | p   | -1,0007E+00 |
| b  | 4,0211E+00  | b   | 1,3983E+03  | b   | 8,2945E+02  | b   | 7,5346E+02  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 8,7780E+01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,2020E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,4837E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 3,1001E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 6,5329E+01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 4,3989E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 7,9564E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 8,7268E-01  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 8,7780E+01  | -CH<  | 3,5727E-01  | -CH<  | 1,0429E+00  | -CH<  | 5,4486E-01  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 8,6575E+01  | >C<   | 2,8124E-01  | >C<   | 1,2887E+00  | >C<   | 9,1641E-01  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                   | 1,7456E+02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,5212E-03 | =CH <sub>2</sub>                                  | 8,4251E-01  | ≡CH   | 5,7983E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 4,9268E-03  | =CH-  | 1,0855E+00  | ≡C-   | 4,1590E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,3764E-03  | =C<   | 1,3222E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 3,5564E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 8,0329E-03  | cis   | -1,0961E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,6245E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -2,0130E-05 | trans   | -6,8366E-03 | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | 5,3660E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,2324E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,8592E-05  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 9,3205E-04  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,3008E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -7,5012E-04 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | 2,6307E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -5,1339E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 8,8080E-04  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 5,4486E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,0363E-04  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 2,5051E-03  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 7,1288E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,5210E-03 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,0201E-03  | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | 9,7347E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -3,4932E-03 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -1,8369E-04 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2,3419E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 1,5038E-04  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | -6,9747E-04 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | 3,2978E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 2,5295E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -1,4601E-03 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 3,0547E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -7,0805E-03 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -2,5852E-03 | C≡C-CH  | 6,5956E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -1,0385E-03 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -2,8276E-03 | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | 5,8593E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,1681E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -6,8735E-04 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 1,4391E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | 7,0177E-04  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -3,3847E-03 | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 4,6701E-01  |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | 4,2351E-04  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,4898E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,3326E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-C                             | -4,3532E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                           | -2,1525E-03 | C-CH <sub>2</sub> -C≡                             | 4,3174E-01  |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | p   | -1,0127E+00 | Paramètres                                  | p   | -1,0056E+00 |
|   | b   | 7,7674E+02  |   | b   | 1,0206E+03  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 6,9646E-01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 2,9906E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,0459E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 8,7474E-01  |
|   | -CH<  | 8,3986E-01  |   | -CH<  | 1,0446E+00  |
|   | >C<   | 4,2438E-01  |   | >C<   | 1,4191E+00  |
| Positions                                   | cis   | -3,9585E-03 | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 1,9916E-01  |
|   | trans   | -7,4217E-03 |   | =C<   | 3,0789E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -1,0102E-01 | Chaîne linéaire                             | -CH-CH=CH-  | 3,5922E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 1,5528E-01  |   | -CH-CH=C-   | 5,0674E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 2,8428E-01  |   | -CH=CH-C=   | 3,6221E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 1,6622E-01  |   | -CH=C-CH=   | 4,7118E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 2,0093E-01  |   | -C=CH-C=  | 5,0850E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 4,0186E-01  |   | -C=C-CH=  | 4,1685E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 5,1442E-01  |   | -C-C=CH-  | 4,7679E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 5,1442E-01  |   | -C-C=C-   | 4,3083E-01  |
| Chaîne linéaire                             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 4,8746E-01  | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,9814E-01 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | 5,1442E-01  |   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,9646E-01 |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -8,6171E-02 | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                     | 1,8046E-03  |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -8,7916E-02 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                      | -4,7351E-02   |             |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -2,6230E-01 | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                     | -2,0482E-01   |             |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -8,6171E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH=                      | 4,1070E-02  |             |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -2,4796E-01 | CH <sub>3</sub> -C-C=                       | 3,7580E-02  |             |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | 1,6622E-01  | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | -4,2070E-03   |             |
|   |   |             | CH <sub>3</sub> -C=C-                       | 1,5231E-01  |             |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.19** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le pouvoir calorifique inférieur standard (kJ/mol)

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| p  | -1,0077E+00 | p   | -9,8999E-01 | p   | -1,0011E+00 | p   | -1,0008E+00 |
| b  | 4,4310E+00  | b   | 1,2879E+03  | b   | 7,7407E+02  | b   | 7,0519E+02  |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 8,2766E+01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,0534E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 5,4894E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 3,1384E-01  |
| -CH <sub>2</sub>                                     | 6,7341E+01  | -CH <sub>2</sub>                                  | 4,3298E-01  | -CH <sub>2</sub>                                  | 7,9547E-01  | -CH <sub>2</sub>                                  | 8,7062E-01  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>  | 8,2766E+01  | -CH<  | 3,5583E-01  | -CH<  | 1,0419E+00  | -CH<  | 5,4586E-01  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> | 8,0953E+01  | >C<   | 2,9047E-01  | >C<   | 1,2870E+00  | >C<   | 9,1905E-01  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                 | 1,6453E+02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -4,0236E-04 | =CH <sub>2</sub>                                  | 8,4585E-01  | ≡CH   | 5,9322E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 6,5675E-03  | =CH-  | 1,0878E+00  | ≡C-   | 4,2235E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 7,5292E-03  | =C<   | 1,3229E+00  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 3,6266E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 8,5506E-03  | cis   | -1,1125E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,7013E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 2,7542E-04  | trans   | -7,2780E-03 | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | 5,5026E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,3669E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 3,5639E-05  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,0251E-03  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,2013E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -7,4248E-04 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | 2,6161E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -3,9789E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 9,4548E-04  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 5,4586E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 1,4015E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 2,5986E-03  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 7,2780E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,3247E-03 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 2,0972E-03  | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | 9,8770E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -2,4562E-03 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | -2,3459E-04 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2,3457E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 5,2373E-04  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -7,7330E-04 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | 3,3047E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 3,5268E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -1,5652E-03 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 3,0635E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -7,1837E-03 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -2,8001E-03 | C≡C-CH  | 6,6095E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -2,3412E-04 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -3,0165E-03 | CH-CH <sub>2</sub> -C≡                            | 5,8942E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | -1,2885E-03 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -6,7787E-04 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 1,4298E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | 5,6159E-04  | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -3,6375E-03 | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 4,6970E-01  |
|  |             | CH-CH <sub>2</sub> -CH                            | -1,4157E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -1,5581E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | 2,2854E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-C                             | -3,5270E-03 | CH <sub>3</sub> -CH-CH=                           | -2,2928E-03 | C-CH <sub>2</sub> -C≡                             | 4,2893E-01  |

| Naphtènes                                   |   |   | Aromatiques                                 |   |             |
|---|---|---|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | p   | -1,0137E+00                                       | Paramètres                                  | p   | -1,0017E+00 |
|   | b   | 7,2950E+02  |   | b   | 9,5417E+02  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 6,9708E-01  | Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                  | 2,8769E-01  |
|   | -CH <sub>2</sub>                                    | 1,0536E+00  |   | -CH <sub>2</sub>                                  | 8,6328E-01  |
|   | -CH<  | 8,4115E-01  |   | -CH<  | 1,0082E+00  |
|   | >C<   | 4,2008E-01  |   | >C<   | 1,3923E+00  |
| Positions                                   | cis   | -4,3955E-03                                       | Groupements principaux d'interaction-Cycles | =CH-  | 1,9536E-01  |
|   | trans   | -8,1116E-03                                       |   | =C<   | 2,9575E-01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -1,0830E-01                                       | Chaîne linéaire                             | -CH-CH=CH-  | 3,5739E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 1,5229E-01  |   | -CH-CH=C-   | 4,9259E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 2,7997E-01  |   | -CH=CH-C=   | 3,5629E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 1,6537E-01  |   | -CH=C-CH=   | 4,5453E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 1,9815E-01  |   | -C=CH-C=  | 4,8478E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 3,9630E-01  |   | -C=C-CH=  | 3,9770E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 5,1521E-01  |   | -C-C=CH-  | 4,5761E-01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 5,1521E-01  |   | -C-C=C-   | 4,0815E-01  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 4,9427E-01  |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,1085E-03  |
| C-CH <sub>2</sub> -CH                       | 5,1521E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,7770E-02                                 |   |             |
| Chaîne linéaire                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | -9,2461E-02                                       | Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                           | -1,9147E-01 |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | -9,4247E-02                                       |   | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | 5,6358E-02  |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | -2,6788E-01                                       | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                     | -2,1357E-01                                       |             |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -9,2461E-02                                       | CH <sub>3</sub> -C-CH=                      | 4,8314E-02  |             |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | -2,5253E-01                                       | CH <sub>3</sub> -C-C=                       | 5,5577E-04  |             |
|   | CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>  | 1,6537E-01  | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C=      | -2,1326E-01                                       |             |
|   |   |   | CH <sub>3</sub> -C=C-                       | 1,5675E-01  |             |

R : radical; C : cycle.

## Propriétés spécifiques au pétrole brut

**Tableau I .20** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le facteur de caractérisation de Watson

| N-paraffines (N-p)                                     |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| a  | 6,4169E-01  | a   | 5,5274E+01  | a   | -1,5837E+00 | a   | 1,2365E+00  |
| b  | 5,6110E-01  | b   | -5,5719E+00 | b   | 8,5564E-01  | b   | 6,4733E-01  |
| c  | 9,8153E-01  | c   | -3,6945E+01 | c   | 1,7436E+00  | c   | 1,0519E+00  |
| m  | 5,4943E-01  | m   | -1,0196E-02 | m   | 4,9405E-01  | m   | 5,6431E-01  |
| -CH <sub>3</sub>                                       | 6,3033E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,5096E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,0374E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 9,4955E-01  |
| -CH <sub>2</sub> -                                     | 6,9759E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | -2,1141E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 9,8616E-01  | -CH <sub>2</sub> -                                | 1,2194E+00  |
| CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  | 6,3033E-01  | -CH<  | -1,9679E+00 | -CH<  | 9,1509E-01  | -CH<  | 2,4157E-01  |
| -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - | 7,7734E-01  | >C<   | -3,7715E+00 | >C<   | 8,6897E-01  | >C<   | 3,6473E-01  |
| CH <sub>3</sub> .... CH <sub>3</sub>                   | -7,4129E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 5,9258E-03  | =CH <sub>2</sub>                                  | 6,4171E-01  | ≡CH   | 5,4836E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 4,5174E-03  | =CH-  | 5,4995E-01  | ≡C-   | 5,5670E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,6294E-02 | =C<   | 6,4293E-01  | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | 3,9543E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,6565E-02 | cis   | 1,0375E-01  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,9943E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,8115E-02  | trans   | 6,5659E-02  | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | -8,7759E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -1,6592E-03 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -2,7201E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 4,2979E-02  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 8,6135E-03  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -1,0849E-01 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | -2,5615E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 2,8102E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | 9,1917E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 2,3191E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | -2,7828E-04 | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | 2,6792E-03  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | -4,1624E-02 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,3002E-05 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | -5,5160E-02 | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | -2,6566E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -6,1327E-04 | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -1,4216E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 3,3186E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 2,9858E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | 9,2973E-02  | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | -5,9872E-03 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -1,0151E-02 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | -2,3655E-02 | C≡C-CH  | 6,8796E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | 8,4960E-03  | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | -2,4865E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 1,2158E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-C                             | -2,0533E-03 | CH <sub>3</sub> -CH=CH-                           | 1,7855E-03  | CH <sub>2</sub> -CH-C≡                            | 3,3258E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 1,5865E-03  | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | -5,0344E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 3,4754E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -C-CH                             | -2,2995E-03 | CH <sub>3</sub> -C=CH-                            | -1,9933E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -2,5900E-02 |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques   |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | a   | -2,2580E+01 | Paramètres  | a   | -3,3555E+00 |
|   | b   | 4,6372E-01  |   | b   | 5,8579E-02  |
|   | c   | 1,9414E+01  |   | c   | 1,3881E+00  |
|   | m   | 9,5202E-02  |   | m   | 2,9510E-01  |
| Groupements structuraux                     | -CH <sub>3</sub>                                    | 5,3913E+00  | Groupements structuraux                             | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,0899E+01  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,8499E+00  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 1,6154E+01  |
|   | -CH<  | -1,6810E+00 |   | -CH<  | 1,9182E+01  |
|   | >C<   | -5,5827E+00 |   | >C<   | 2,7133E+01  |
| Positions                                   | cis   | 2,8092E-01  | Groupements principaux d'interaction-Cycles         | =CH-  | 6,6621E+00  |
|   | trans   | 1,0683E-01  |   | =C<   | 1,1412E+01  |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 1,6671E-01  | Chaîne linéaire                                     | -CH-CH=CH-  | 1,0253E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 2,2852E-01  |   | -CH-CH=C-   | 1,1219E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | -2,0818E-01 |   | -CH=CH-C=   | 9,8414E+00  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | -7,3309E-02 |   | -CH=C-CH=   | 1,0527E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 1,4033E-01  |   | -C=CH-C=  | 1,1308E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 2,9112E-01  |   | -C=C-CH=  | 1,0875E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 1,6462E-01  |   | -C-C=CH-  | 1,1691E+01  |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 1,6462E-01  |   | -C-C=C-   | 1,2206E+01  |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | 1,9661E-01  |   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -1,2653E-01 |
| Chaîne linéaire                             | C-CH <sub>2</sub> -C                                | 1,8543E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -4,5179E-01   |             |
|   | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -3,3328E-01 | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -6,2341E-01   |             |
|   | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  | 2,6265E-02  | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -9,5807E-01   |             |
| Cycle-chaîne linéaire                       | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> | 1,8560E-01  | CH <sub>R</sub> -C=C-                               | -1,8217E+00   |             |
|   | CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub> | 1,2457E-03  | CH <sub>3</sub> -C-CH=                              | -2,0335E+00   |             |
|   |   |             | CH <sub>3</sub> -C-C=                               | 1,4976E-01  |             |

R : radical; C : cycle.

**Tableau I.21** Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le paramètre I/d

| N-paraffines (N-p)                                   |             | I-paraffines (I-p)                                |             | Oléfines  |             | Alcynes   |             |
|--|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| p  | 5,2682E-01  | p   | 1,5514E-01  | p   | 4,2953E-01  | p   | 2,7113E-01  |
| a  | 1,5385E-01  | a   | 2,4743E+00  | a   | -4,4291E-01 | a   | -1,4680E-01 |
| b  | 1,2005E-01  | b   | 8,7416E-01  | b   | 2,1345E-01  | b   | 2,7170E-01  |
| c  | 1,6261E+00  | c   | 2,7173E+00  | c   | 1,8517E+00  | c   | 2,1010E+00  |
| m  | -3,7875E-02 | m   | -3,0932E-02 | m   | -5,3507E-01 | m   | -3,8561E-01 |
| d  | 5,9529E-03  | d   | 2,7173E+00  | d   | 1,8517E+00  | d   | 2,1010E+00  |
| n  | 1,9486E+01  | n   | -3,0932E-02 | n   | -5,3507E-01 | n   | -3,8561E-01 |
| -CH <sub>3</sub>                                     | 3,5581E-01  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,0373E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,0879E+00  | -CH <sub>3</sub>                                  | 1,4440E+00  |
| -CH <sub>2</sub> -                                   | -9,7650E-03 | -CH <sub>2</sub> -                                | -5,8825E-02 | -CH <sub>2</sub> -                                | -1,6808E-01 | -CH <sub>2</sub> -                                | 6,9199E-01  |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -  | 3,5581E-01  | -CH<  | -1,3943E+00 | -CH<  | -1,3232E+00 | -CH<  | -3,3457E-01 |
| -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -6,7752E-03 | >C<   | -2,6474E+00 | >C<   | -2,6061E+00 | >C<   | -6,0563E-01 |
| CH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub>                   | -2,8815E-01 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 4,5083E-02  | =CH <sub>2</sub>                                  | 3,1900E+00  | ≡CH   | 1,5246E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 7,1246E-02  | =CH-  | 2,2190E+00  | ≡C-   | 1,8595E+00  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,9757E-02 | =C<   | 8,7009E-01  | CH <sub>3</sub> -C-C≡                             | -7,4886E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -3,8345E-02 | cis   | -2,1396E-01 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 6,1644E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | 6,4953E-02  | trans   | -1,7004E-01 | CH≡C-CH <sub>2</sub>                              | -1,0987E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH              | -2,3481E-02 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | 1,0134E-01  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -7,4388E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>                | 3,0262E-02  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,4769E-02 | C≡C-CH <sub>2</sub>                               | -1,9840E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | 7,6415E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=             | -2,8387E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>               | 9,7006E-01  |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH-CH                            | 2,7752E-02  | CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               | -9,1965E-02 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡              | 8,6583E-01  |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> | -3,4350E-02 | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -              | 9,8513E-02  | C≡C-CH <sub>3</sub>                               | -4,4710E-01 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH-CH                            | -5,9745E-04 | CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -              | -5,7900E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>               | -7,0799E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -C-CH                             | 2,5953E-03  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=              | -7,0071E-02 | CH <sub>3</sub> -CH-C≡                            | -7,0918E-01 |
|  |             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -7,7827E-02 | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>                | 3,5064E-02  | C≡C-CH  | -1,1696E+00 |
|  |             | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C               | -1,2719E-02 | CH <sub>2</sub> -CH=CH                            | 4,5630E-02  | CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>                | -5,3522E-01 |

| Naphtènes                                   |   |             | Aromatiques   |   |             |
|---|---|-------------|---|---|-------------|
| Paramètres                                  | p   | 4,9307E-01  | Paramètres  | p   | 7,8644E-02  |
|   | a   | 3,6632E-01  |   | a   | 6,8744E+01  |
|   | b   | -2,0352E-03 |   | b   | 6,3862E-01  |
|   | c   | 1,7243E+00  |   | c   | 4,3558E-01  |
|   | m   | -1,0371E-01 |   | m   | 1,4940E+00  |
|   | d   | 1,0707E-01  |   | d   | -1,3768E+00 |
| Groupements structuraux                     | n   | 4,0890E-01  | Groupements structuraux                             | n   | 1,1243E+00  |
|   | -CH <sub>3</sub>                                    | 4,1140E+00  |   | -CH <sub>3</sub>                                    | 1,1956E+00  |
|   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 9,5604E-01  |   | -CH <sub>2</sub> -                                  | 5,6777E-02  |
|   | -CH<  | -1,8532E+00 |   | -CH<  | -1,8984E+00 |
| Positions                                   | >C<   | -7,8578E+00 | >C<   | -4,8027E+00   |             |
|   | cis   | 5,8532E+00  | =CH-  | 1,2410E+00  |             |
| Groupements principaux d'interaction-Cycles | trans   | 3,3972E+00  | =C<   | 1,3083E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>   | 3,1505E+00  | -CH-CH=CH-  | 6,5235E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH                | 1,4704E+00  | -CH-CH=C-   | 5,4786E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>                 | 1,1510E+00  | -CH=CH-C=   | 1,3364E+00  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-CH                              | 8,4509E-01  | -CH=C-CH=   | 7,0403E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C                 | 1,9729E+00  | -C=CH-C=  | 8,6321E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>                  | 2,2066E+00  | -C=C-CH=  | -5,4960E-01   |             |
|   | CH <sub>2</sub> -C-CH                               | 2,2851E+00  | -C-C=CH-  | 2,8444E-01  |             |
|   | CH <sub>2</sub> -CH-C                               | 2,2851E+00  | -C-C=C-   | -1,1214E+00   |             |
|   | CH-CH <sub>2</sub> -CH                              | -2,1824E+00 | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -4,0018E-01   |             |
| Chaîne linéaire                             | C-CH <sub>2</sub> -CH                               | 8,7597E-01  | Chaîne linéaire                                     | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -8,5357E-01 |
|   | C-CH <sub>2</sub> -C                                | 4,1350E+00  | Cycle-chaîne linéaire                               | CH <sub>2R</sub> -C-CH=                             | -1,8116E-01 |
|   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - | -9,9573E-01 |   | CH <sub>2R</sub> -C=CH-                             | -3,0565E-01 |

R : radical; C : cycle.

**Tableau II.1** Caractéristiques physico- chimiques du pétrole brut d'El Agreb

| Caractéristiques                           | Valeurs |
|--|---------|
| Densité à 15°C                             | 0.7926  |
| °API                                       | 46.8    |
| Viscosité Cinématique , cSt                |         |
| à 20°C                                     | 2.00    |
| à 37.8 °C                                  | 1.58    |
| Tension de Vapeur Reid, Kg/cm <sup>2</sup> | 0.950   |
| Teneur en eau et sédiment, % vol           | Nulle   |
| Teneur en eau par extraction, % vol        | Nulle   |
| Point Eclair, Vase fermé, °C               | <15     |
| Soufre, %pds                               | 0.0863  |

**Tableau II.2** Composition CPG de la fraction pétrolière FPN<sup>4</sup> issue de la distillation du brut d'El Agreb

| N° | Constituants                   | % massiques   |
|----|--------------------------------|---------------|
| 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          |
|    | <b>Total</b>                   | <b>100.00</b> |

**Tableau II.3** Caractéristiques des fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb

| Fractions | Intervalles<br>(°C) | T <sub>mav</sub> (K) | d <sub>20</sub> | SpGr   | Kuop  | n <sub>20</sub> | T <sub>cg</sub> (K) | μ <sup>37.8°C</sup><br>(cSt) |
|-----------|---------------------|----------------------|-----------------|--------|-------|-----------------|---------------------|------------------------------|
| FP N° 1   | 17.5-65             | 314.40               | 0.6379          | 0.6432 | 12.86 | 1.3720          | -                   | -                            |
| FP N° 2   | 65-70               | 340.65               | 0.6800          | 0.6851 | 12.40 | 1.3925          | -                   | -                            |
| FP N° 3   | 70-75               | 345.65               | 0.6944          | 0.6994 | 12.21 | 1.3994          | -                   | -                            |
| FP N° 4   | 75-80               | 350.65               | 0.703           | 0.7080 | 12.12 | 1.4032          | -                   | -                            |
| FP N° 5   | 80-85               | 355.65               | 0.7043          | 0.7092 | 12.15 | 1.4041          | -                   | -                            |
| FP N° 6   | 85-90               | 360.65               | 0.7049          | 0.7098 | 12.20 | 1.4045          | -                   | -                            |
| FP N° 7   | 90-95               | 365.65               | 0.7067          | 0.7116 | 12.22 | 1.4049          | -                   | -                            |
| FP N° 8   | 95-100              | 370.65               | 0.7200          | 0.7149 | 12.22 | 1.4068          | -                   | -                            |
| FP N° 9   | 100-105             | 375.65               | 0.7274          | 0.7322 | 11.99 | 1.4154          | -                   | -                            |
| FP N° 10  | 105-110             | 380.65               | 0.7282          | 0.7330 | 12.03 | 1.4176          | -                   | -                            |
| FP N° 11  | 110-115             | 385.65               | 0.7306          | 0.7354 | 12.04 | 1.4180          | -                   | -                            |
| FP N° 12  | 115-120             | 390.65               | 0.7311          | 0.7359 | 12.08 | 1.4184          | -                   | -                            |
| FP N° 13  | 120-125             | 395.65               | 0.7328          | 0.7376 | 12.11 | 1.4189          | -                   | -                            |
| FP N° 14  | 125-130             | 400.65               | 0.7413          | 0.7460 | 12.02 | 1.4237          | -                   | -                            |
| FP N° 15  | 130-135             | 405.65               | 0.7461          | 0.7508 | 11.99 | 1.4268          | -                   | -                            |
| FP N° 16  | 135-140             | 410.65               | 0.7478          | 0.7525 | 12.02 | 1.4272          | -                   | -                            |
| FP N° 17  | 140-145             | 415.65               | 0.7496          | 0.7542 | 12.04 | 1.4277          | -                   | -                            |
| FP N° 18  | 145-150             | 420.65               | 0.7547          | 0.7593 | 12.00 | 1.4296          | -                   | -                            |
| FP N° 19  | 150-155             | 425.65               | 0.7595          | 0.7640 | 11.98 | 1.4328          | -                   | -                            |
| FP N° 20  | 155-160             | 430.65               | 0.7651          | 0.7696 | 11.94 | 1.4361          | -                   | -                            |
| FP N° 21  | 160-165             | 435.65               | 0.7674          | 0.7719 | 11.95 | 1.4378          | -                   | -                            |
| FP N° 22  | 165-170             | 440.65               | 0.7727          | 0.7771 | 11.91 | 1.4406          | -                   | -                            |
| FP N° 23  | 170-175             | 445.65               | 0.7735          | 0.7779 | 11.94 | 1.4413          | -                   | -                            |
| FP N° 24  | 175-180             | 450.65               | 0.7768          | 0.7813 | 11.94 | 1.4432          | -                   | -                            |
| FP N° 25  | 180-185             | 455.65               | 0.7794          | 0.7839 | 11.94 | 1.4448          | -                   | -                            |
| FP N° 26  | 185-190             | 460.65               | 0.7821          | 0.7865 | 11.95 | 1.4461          | -                   | -                            |
| FP N° 27  | 190-195             | 465.65               | 0.7853          | 0.7897 | 11.94 | 1.4473          | -                   | -                            |
| FP N° 28  | 195-200             | 470.65               | 0.7882          | 0.7926 | 11.94 | 1.4484          | -                   | -                            |
| FP N° 29  | 200-205             | 475.65               | 0.7897          | 0.7941 | 11.96 | 1.4492          | -                   | -                            |
| FP N° 30  | 205-210             | 480.65               | 0.7904          | 0.7948 | 11.99 | 1.4498          | -                   | -                            |
| FP N° 31  | 210-215             | 485.65               | 0.7922          | 0.7966 | 12.00 | 1.4505          | -                   | -                            |
| FP N° 32  | 215-220             | 490.65               | 0.7951          | 0.7995 | 12.00 | 1.4518          | -                   | -                            |
| FP N° 33  | 220-230             | 498.15               | 0.8038          | 0.8081 | 11.93 | 1.4562          | -                   | -                            |
| FP N° 34  | 230-240             | 508.15               | 0.8065          | 0.8108 | 11.97 | 1.4575          | -                   | -                            |
| FP N° 35  | 240-250             | 518.15               | 0.8145          | 0.8187 | 11.93 | 1.4628          | -                   | -                            |
| FP N° 36  | 250-260             | 528.15               | 0.8169          | 0.8211 | 11.98 | 1.4650          | 250                 | 2.43                         |
| FP N° 37  | 260-270             | 538.15               | 0.8229          | 0.8271 | 11.96 | 1.4682          | 252                 | 2.73                         |
| FP N° 38  | 270-280             | 548.15               | 0.831           | 0.8352 | 11.92 | 1.4736          | 253                 | 3.06                         |
| FP N° 39  | 280-290             | 558.15               | 0.8319          | 0.8361 | 11.98 | 1.4742          | 261                 | 3.54                         |
| FP N° 40  | 290-300             | 568.15               | 0.8338          | 0.8380 | 12.02 | 1.4747          | 264                 | 4.18                         |
| FP N° 41  | 300-310             | 578.15               | 0.8463          | 0.8504 | 11.92 | 1.4807          | 267                 | 5.89                         |
| FP N° 42  | 310-320             | 588.15               | 0.8574          | 0.8615 | 11.83 | 1.4865          | 277                 | 8.15                         |
| FP N° 43  | 320-330             | 598.15               | 0.8657          | 0.8698 | 11.78 | 1.4918          | 283                 | -                            |
| FP N° 44  | 330-340             | 608.15               | 0.8662          | 0.8703 | 11.84 | 1.4924          | 286                 | -                            |
| FP N° 45  | 340-350             | 618.15               | 0.8676          | 0.8717 | 11.89 | 1.4932          | 288                 | -                            |
| FP N° 46  | 350-360             | 628.15               | 0.8755          | 0.8795 | 11.84 | 1.4945          | -                   | -                            |
| FP N° 47  | 360-370             | 638.15               | 0.8817          | 0.8858 | 11.82 | 1.4968          | -                   | -                            |
| FP N° 48  | 370-375             | 645.65               | 0.8863          | 0.8904 | 11.81 | 1.5027          | -                   | -                            |
| FP N° 49  | 375-380             | 650.65               | 0.8884          | 0.8925 | 11.81 | 1.5035          | -                   | -                            |

**Tableau III.1** Calcul des facteurs acentriques  
des fractions légères du brut Algérien

|               | <b>Théorie</b> | <b>Méthode<br/>proposée<br/>AD (%)</b> | <b>Skander et<br/>al (2004)<br/>AD (%)</b> | <b>Lee et Kesler<br/>(1976)<br/>AD (%)</b> | <b>Watanasiri<br/>(1985)<br/>AD (%)</b> | <b>Edmister<br/>(1958)<br/>AD (%)</b> |
|---------------|----------------|--|--|--|---|---------------------------------------|
| FP N° 1       | 0,2551         | 2,5                                    | 3,5  | 6,3  | 6,2                                     | 3,2                                   |
| FP N° 2       | 0,2712         | 1,7                                    | 4,0  | 2,9  | 0,7                                     | 5,5                                   |
| FP N° 3       | 0,2670         | 2,6                                    | 3,7  | 6,4  | 0,4                                     | 9,0                                   |
| FP N° 4       | 0,2682         | 3,2                                    | 3,3  | 8,1  | 0,1                                     | 10,7                                  |
| FP N° 5       | 0,2758         | 1,9                                    | 1,9  | 8,4  | 1,5                                     | 10,9                                  |
| FP N° 6       | 0,2852         | 0,9                                    | 0,6  | 8,3  | 3,1                                     | 10,4                                  |
| FP N° 7       | 0,2942         | 0,0                                    | 0,4  | 8,1  | 4,0                                     | 9,8                                   |
| FP N° 8       | 0,3101         | 0,9                                    | 1,0  | 5,4  | 1,6                                     | 7,1                                   |
| FP N° 9       | 0,3028         | 0,3                                    | 0,6  | 8,7  | 0,7                                     | 10,3                                  |
| FP N° 10      | 0,3058         | 0,3                                    | 0,6  | 10,9                                       | 3,7                                     | 12,2                                  |
| FP N° 11      | 0,3152         | 0,7                                    | 1,0  | 10,4                                       | 4,1                                     | 11,7                                  |
| FP N° 12      | 0,3301         | 0,5                                    | 1,2  | 8,5  | 3,3                                     | 9,7                                   |
| FP N° 13      | 0,3362         | 0,4                                    | 1,5  | 9,5  | 4,7                                     | 10,4                                  |
| FP N° 14      | 0,3337         | 0,2                                    | 1,1  | 12,1                                       | 5,8                                     | 13,0                                  |
| FP N° 15      | 0,3368         | 0,9                                    | 1,1  | 13,4                                       | 6,6                                     | 14,0                                  |
| FP N° 16      | 0,3425         | 0,4                                    | 1,3  | 14,5                                       | 7,7                                     | 14,7                                  |
| FP N° 17      | 0,3543         | 0,6                                    | 1,8  | 13,5                                       | 7,0                                     | 13,7                                  |
| FP N° 18      | 0,3676         | 0,8                                    | 1,8  | 11,5                                       | 4,5                                     | 11,5                                  |
| FP N° 19      | 0,3788         | 0,0                                    | 1,8  | 10,6                                       | 2,7                                     | 10,3                                  |
| FP N° 20      | 0,3826         | 0,4                                    | 1,2  | 11,3                                       | 2,7                                     | 11,1                                  |
| FP N° 21      | 0,3859         | 0,2                                    | 1,0  | 13,2                                       | 3,9                                     | 12,5                                  |
| <b>AAD(%)</b> |                | <b>0,9</b>                             | <b>1,6</b>                                 | <b>9,6</b>                                 | <b>3,6</b>                              | <b>10,6</b>                           |

**Tableau III.2** Calcul des volumes molaires  
des fractions légères du brut Algérien ( $10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol)

|               | <b>Théorie</b> | <b>Méthode<br/>proposée<br/>AD (%)</b> | <b>Skander et al<br/>(2004)<br/>AD (%)</b> | <b>Riazi- Daubert<br/>(1987)<br/>AD (%)</b> | <b>Riazi- Daubert<br/>(1980)<br/>AD (%)</b> |
|---------------|----------------|--|--|---|---|
| FP N° 1       | 119,30         | 0,6                                    | 1,1  | 4,5   | 3,9   |
| FP N° 2       | 122,39         | 1,0                                    | 1,3  | 2,5   | 6,7   |
| FP N° 3       | 122,13         | 0,5                                    | 2,4  | 3,5   | 6,1   |
| FP N° 4       | 123,66         | 0,6                                    | 2,5  | 3,7   | 5,6   |
| FP N° 5       | 127,83         | 1,5                                    | 1,9  | 2,8   | 5,0   |
| FP N° 6       | 131,74         | 0,8                                    | 1,2  | 2,3   | 4,8   |
| FP N° 7       | 135,85         | 0,1                                    | 0,4  | 1,5   | 4,1   |
| FP N° 8       | 140,66         | 0,5                                    | 0,7  | 1,3   | 2,6   |
| FP N° 9       | 139,70         | 0,1                                    | 0,4  | 0,7   | 1,6   |
| FP N° 10      | 142,98         | 0,1                                    | 0,2  | 0,8   | 1,9   |
| FP N° 11      | 148,26         | 0,4                                    | 0,4  | 0,7   | 0,5   |
| FP N° 12      | 151,01         | 0,1                                    | 0,4  | 0,1   | 1,2   |
| FP N° 13      | 152,26         | 0,1                                    | 0,4  | 1,3   | 2,7   |
| FP N° 14      | 152,58         | 0,1                                    | 0,2  | 2,2   | 3,1   |
| FP N° 15      | 154,24         | 0,0                                    | 0,0  | 2,8   | 3,4   |
| FP N° 16      | 157,50         | 0,2                                    | 0,1  | 2,8   | 3,5   |
| FP N° 17      | 159,40         | 0,1                                    | 0,1  | 3,8   | 4,5   |
| FP N° 18      | 163,05         | 0,0                                    | 0,1  | 3,0   | 3,5   |
| FP N° 19      | 164,52         | 0,1                                    | 0,1  | 3,8   | 4,0   |
| FP N° 20      | 167,55         | 0,0                                    | 0,1  | 3,3   | 3,2   |
| FP N° 21      | 168,91         | 0,1                                    | 0,1  | 4,5   | 4,4   |
| <b>AAD(%)</b> |                | <b>0,3</b>                             | <b>0,7</b>                                 | <b>2,5</b>                                  | <b>3,6</b>                                  |

**Tableau III.3** Calcul des tensions superficielles à 20°C  
des fractions légères du brut Algérien (N/m)

|               | <b>Théorie</b> | <b>Méthode proposée<br/>AD (%)</b> | <b>Skander et al (2004)<br/>AD (%)</b> | <b>Brock et Bird (1955)<br/>AD (%)</b> | <b>Boundi<br/>AD (%)</b> |
|---------------|----------------|------------------------------------|--|--|--------------------------|
| FP N° 1       | 0,0169         | 0,4                                | 0,6                                    | 4,1                                    | 3,0                      |
| FP N° 2       | 0,0196         | 0,3                                | 0,5                                    | 4,1                                    | 2,0                      |
| FP N° 3       | 0,0205         | 0,0                                | 0,0                                    | 4,9                                    | 2,4                      |
| FP N° 4       | 0,0211         | 0,4                                | 0,5                                    | 5,2                                    | 2,4                      |
| FP N° 5       | 0,0211         | 0,0                                | 0,0                                    | 4,7                                    | 1,4                      |
| FP N° 6       | 0,0212         | 0,0                                | 0,0                                    | 4,7                                    | 0,9                      |
| FP N° 7       | 0,0214         | 0,0                                | 0,0                                    | 4,7                                    | 0,9                      |
| FP N° 8       | 0,0215         | 0,4                                | 0,9                                    | 4,2                                    | 0,0                      |
| FP N° 9       | 0,0223         | 0,6                                | 1,3                                    | 3,6                                    | 0,4                      |
| FP N° 10      | 0,0225         | 0,9                                | 1,3                                    | 4,4                                    | 0,4                      |
| FP N° 11      | 0,0223         | 1,2                                | 1,8                                    | 2,7                                    | 2,7                      |
| FP N° 12      | 0,0223         | 1,1                                | 1,8                                    | 2,2                                    | 3,1                      |
| FP N° 13      | 0,0227         | 1,0                                | 1,8                                    | 3,5                                    | 2,2                      |
| FP N° 14      | 0,0233         | 0,8                                | 1,3                                    | 4,3                                    | 1,7                      |
| FP N° 15      | 0,0236         | 0,2                                | 1,3                                    | 4,2                                    | 2,1                      |
| FP N° 16      | 0,0238         | 0,8                                | 1,3                                    | 4,6                                    | 2,1                      |
| FP N° 17      | 0,0241         | 0,4                                | 0,8                                    | 5,4                                    | 1,2                      |
| FP N° 18      | 0,0244         | 0,2                                | 0,4                                    | 5,3                                    | 1,6                      |
| FP N° 19      | 0,0248         | 0,2                                | 0,4                                    | 6,0                                    | 1,2                      |
| FP N° 20      | 0,0250         | 0,2                                | 0,4                                    | 5,6                                    | 2,0                      |
| FP N° 21      | 0,0251         | 0,2                                | 0,4                                    | 5,6                                    | 2,4                      |
| <b>AAD(%)</b> |                | <b>0,4</b>                         | <b>0,8</b>                             | <b>4,5</b>                             | <b>1,7</b>               |

**Tableau III.4** Calcul des indices de corrélation  
des fractions légères du brut Algérien

|               | <b>Définition</b> | <b>Méthode proposée<br/>AD (%)</b> | <b>Skander et al (2004)<br/>AD (%)</b> | <b>Riazi- Daubert (1980)<br/>AD (%)</b> |
|---------------|-------------------|------------------------------------|--|---|
| FP N° 1       | 0,227             | 1,5                                | 1,8                                    | 2,6                                     |
| FP N° 2       | 0,238             | 0,9                                | 1,3                                    | 1,7                                     |
| FP N° 3       | 0,242             | 1,1                                | 1,2                                    | 1,7                                     |
| FP N° 4       | 0,244             | 0,8                                | 0,8                                    | 1,2                                     |
| FP N° 5       | 0,245             | 1,0                                | 1,2                                    | 1,6                                     |
| FP N° 6       | 0,245             | 1,0                                | 1,2                                    | 1,6                                     |
| FP N° 7       | 0,245             | 0,2                                | 0,8                                    | 1,6                                     |
| FP N° 8       | 0,246             | 0,4                                | 0,8                                    | 1,6                                     |
| FP N° 9       | 0,251             | 0,2                                | 0,4                                    | 1,2                                     |
| FP N° 10      | 0,252             | 0,4                                | 0,8                                    | 1,6                                     |
| FP N° 11      | 0,252             | 0,5                                | 1,2                                    | 1,2                                     |
| FP N° 12      | 0,252             | 0,4                                | 1,2                                    | 1,2                                     |
| FP N° 13      | 0,252             | 0,2                                | 0,4                                    | 1,2                                     |
| FP N° 14      | 0,255             | 0,1                                | 0,4                                    | 1,2                                     |
| FP N° 15      | 0,257             | 0,0                                | 0,8                                    | 1,6                                     |
| FP N° 16      | 0,257             | 0,2                                | 0,4                                    | 1,2                                     |
| FP N° 17      | 0,257             | 0,0                                | 0,0                                    | 1,2                                     |
| FP N° 18      | 0,258             | 0,1                                | 0,4                                    | 0,8                                     |
| FP N° 19      | 0,260             | 0,0                                | 0,4                                    | 1,2                                     |
| FP N° 20      | 0,262             | 0,0                                | 0,8                                    | 1,1                                     |
| FP N° 21      | 0,262             | 0,1                                | 0,4                                    | 1,1                                     |
| <b>AAD(%)</b> |                   | <b>0,5</b>                         | <b>0,8</b>                             | <b>1,4</b>                              |



**Tableau III.5** Calcul des capacités calorifiques standards à l'état de gaz parfaits des fractions légères du brut Algérien (j/mol.K)

|               | <b>Théorie</b> | <b>Méthode proposée AD (%)</b> | <b>Skander et al (2004) AD (%)</b> | <b>API (1983) AD (%)</b> | <b>Lee et Kesler (1975) AD (%)</b> |
|---------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| FP N° 1       | 125,4          | 0,9                            | 0,2                                | 3,7                      | 3,7                                |
| FP N° 2       | 130,5          | 1,7                            | 1,5                                | 4,0                      | 4,1                                |
| FP N° 3       | 129,9          | 2,5                            | 2,3                                | 5,2                      | 5,8                                |
| FP N° 4       | 131,6          | 3,2                            | 2,6                                | 5,6                      | 6,4                                |
| FP N° 5       | 137,0          | 0,2                            | 2,6                                | 4,7                      | 5,2                                |
| FP N° 6       | 142,3          | 0,7                            | 2,5                                | 4,0                      | 4,4                                |
| FP N° 7       | 147,8          | 0,4                            | 2,3                                | 3,0                      | 3,3                                |
| FP N° 8       | 154,9          | 0,7                            | 1,4                                | 0,9                      | 1,1                                |
| FP N° 9       | 154,4          | 0,1                            | 0,6                                | 0,9                      | 1,6                                |
| FP N° 10      | 159,4          | 0,4                            | 0,8                                | 0,8                      | 1,2                                |
| FP N° 11      | 167,0          | 0,5                            | 0,8                                | 1,3                      | 0,9                                |
| FP N° 12      | 170,8          | 0,4                            | 0,8                                | 0,5                      | 0,3                                |
| FP N° 13      | 172,1          | 0,2                            | 1,2                                | 1,5                      | 1,6                                |
| FP N° 14      | 173,1          | 0,7                            | 1,3                                | 2,3                      | 2,5                                |
| FP N° 15      | 175,9          | 0,7                            | 1,3                                | 2,7                      | 2,9                                |
| FP N° 16      | 181,0          | 0,6                            | 1,1                                | 2,5                      | 2,6                                |
| FP N° 17      | 183,9          | 0,7                            | 0,8                                | 3,6                      | 3,6                                |
| FP N° 18      | 189,1          | 0,5                            | 0,7                                | 2,6                      | 2,6                                |
| FP N° 19      | 190,6          | 0,2                            | 0,7                                | 3,9                      | 3,8                                |
| FP N° 20      | 195,1          | 0,3                            | 0,6                                | 3,2                      | 3,2                                |
| FP N° 21      | 197,0          | 0,3                            | 0,7                                | 4,8                      | 4,6                                |
| <b>AAD(%)</b> |                | <b>0,8</b>                     | <b>1,3</b>                         | <b>2,9</b>               | <b>3,1</b>                         |

**Tableau III.6** Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions légères du brut Algérien (kJ/mol)

|               | <b>Théorie</b> | <b>Méthode proposée AD (%)</b> | <b>Skander et al (2004) AD (%)</b> | <b>Abaque de Wuithier (1972) AD (%)</b> |
|---------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------|---|
| FP N° 1       | 3713,9         | 0,6                            | 0,2                                | 2,7                                     |
| FP N° 2       | 3963,5         | 1,2                            | 1,3                                | 4,2                                     |
| FP N° 3       | 4022,2         | 0,8                            | 1,5                                | 4,5                                     |
| FP N° 4       | 4115,8         | 0,9                            | 1,3                                | 4,4                                     |
| FP N° 5       | 4268,2         | 0,4                            | 0,9                                | 3,4                                     |
| FP N° 6       | 4408,7         | 0,4                            | 0,6                                | 2,9                                     |
| FP N° 7       | 4563,9         | 0,1                            | 0,3                                | 2,1                                     |
| FP N° 8       | 4738,3         | 0,0                            | 0,0                                | 0,8                                     |
| FP N° 9       | 4777,5         | 0,0                            | 0,0                                | 1,1                                     |
| FP N° 10      | 4918,5         | 0,0                            | 0,0                                | 0,8                                     |
| FP N° 11      | 5101,0         | 0,0                            | 0,0                                | 0,4                                     |
| FP N° 12      | 5186,4         | 0,0                            | 0,0                                | 0,5                                     |
| FP N° 13      | 5260,3         | 0,0                            | 0,0                                | 1,6                                     |
| FP N° 14      | 5333,7         | 0,0                            | 0,0                                | 2,0                                     |
| FP N° 15      | 5427,3         | 0,0                            | 0,0                                | 2,4                                     |
| FP N° 16      | 5573,5         | 0,0                            | 0,0                                | 2,1                                     |
| FP N° 17      | 5647,4         | 0,0                            | 0,0                                | 3,2                                     |
| FP N° 18      | 5791,8         | 0,0                            | 0,0                                | 2,7                                     |
| FP N° 19      | 5860,0         | 0,0                            | 0,0                                | 3,6                                     |
| FP N° 20      | 5990,7         | 0,0                            | 0,0                                | 3,2                                     |
| FP N° 21      | 6048,1         | 0,0                            | 0,0                                | 4,6                                     |
| <b>AAD(%)</b> |                | <b>0,2</b>                     | <b>0,3</b>                         | <b>2,5</b>                              |

**Tableau III.7** Calcul des facteurs de caractérisation de Watson des fractions légères du brut Algérien

|               | Définition | Méthode proposée<br>AD (%) | Skander et al<br>(2004)<br>AD (%) | Whitson<br>(1983)<br>AD (%) |
|---------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| FP N° 1       | 12,86      | 1,7                        | 1,6                               | 1,3                         |
| FP N° 2       | 12,40      | 0,2                        | 2,5                               | 0,6                         |
| FP N° 3       | 12,21      | 0,3                        | 3,2                               | 0,4                         |
| FP N° 4       | 12,12      | 0,4                        | 3,5                               | 0,2                         |
| FP N° 5       | 12,15      | 0,1                        | 3,0                               | 0,2                         |
| FP N° 6       | 12,20      | 0,1                        | 2,5                               | 0,3                         |
| FP N° 7       | 12,22      | 0,1                        | 2,1                               | 0,3                         |
| FP N° 8       | 12,22      | 0,3                        | 2,0                               | 0,3                         |
| FP N° 9       | 11,99      | 0,6                        | 2,9                               | 0,1                         |
| FP N° 10      | 12,03      | 0,2                        | 2,4                               | 0,2                         |
| FP N° 11      | 12,04      | 0,1                        | 2,5                               | 0,2                         |
| FP N° 12      | 12,08      | 0,0                        | 2,5                               | 0,2                         |
| FP N° 13      | 12,11      | 0,2                        | 1,7                               | 0,2                         |
| FP N° 14      | 12,02      | 0,1                        | 1,6                               | 0,1                         |
| FP N° 15      | 11,99      | 0,1                        | 1,5                               | 0,0                         |
| FP N° 16      | 12,02      | 0,0                        | 1,2                               | 0,1                         |
| FP N° 17      | 12,04      | 0,1                        | 1,0                               | 0,1                         |
| FP N° 18      | 12,00      | 0,1                        | 1,3                               | 0,0                         |
| FP N° 19      | 11,98      | 0,1                        | 1,0                               | 0,0                         |
| FP N° 20      | 11,94      | 0,1                        | 1,3                               | 0,0                         |
| FP N° 21      | 11,95      | 0,1                        | 1,2                               | 0,0                         |
| <b>AAD(%)</b> |            | <b>0,2</b>                 | <b>2,0</b>                        | <b>0,2</b>                  |

**Tableau III.8** Calcul des facteurs I/d des fractions légères du brut Algérien

|               | Définition | Méthode proposée<br>AD (%) | Skander et al<br>(2004)<br>AD (%) | Riazi- Daubert<br>(1980)<br>AD (%) |
|---------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| FP N° 1       | 0,356      | 3,9                        | 2,8                               | 2,8                                |
| FP N° 2       | 0,351      | 1,8                        | 2,8                               | 2,3                                |
| FP N° 3       | 0,349      | 1,9                        | 3,2                               | 1,7                                |
| FP N° 4       | 0,347      | 1,8                        | 2,9                               | 1,4                                |
| FP N° 5       | 0,347      | 2,0                        | 3,2                               | 1,4                                |
| FP N° 6       | 0,347      | 1,9                        | 3,5                               | 1,4                                |
| FP N° 7       | 0,347      | 2,1                        | 3,5                               | 1,4                                |
| FP N° 8       | 0,342      | 0,3                        | 1,5                               | 1,5                                |
| FP N° 9       | 0,345      | 0,6                        | 2,3                               | 1,2                                |
| FP N° 10      | 0,346      | 0,2                        | 3,2                               | 1,7                                |
| FP N° 11      | 0,345      | 0,1                        | 3,2                               | 1,4                                |
| FP N° 12      | 0,345      | 0,2                        | 2,6                               | 1,4                                |
| FP N° 13      | 0,345      | 0,4                        | 2,9                               | 1,4                                |
| FP N° 14      | 0,344      | 0,3                        | 2,9                               | 1,5                                |
| FP N° 15      | 0,344      | 0,5                        | 3,2                               | 1,5                                |
| FP N° 16      | 0,343      | 1,1                        | 2,9                               | 1,2                                |
| FP N° 17      | 0,343      | 1,2                        | 2,6                               | 1,2                                |
| FP N° 18      | 0,342      | 0,8                        | 2,3                               | 0,9                                |
| FP N° 19      | 0,342      | 1,2                        | 2,3                               | 1,2                                |
| FP N° 20      | 0,342      | 1,1                        | 2,3                               | 1,2                                |
| FP N° 21      | 0,342      | 0,9                        | 2,0                               | 1,2                                |
| <b>AAD(%)</b> |            | <b>1,2</b>                 | <b>2,8</b>                        | <b>1,5</b>                         |

**Tableau IV.1** Calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières d'El- Agreb

## a- Fractions moyennes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)     | Edmister (1958) | AD (%)     |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|------------|-----------------|------------|
| <b>FP N° 22</b> | 0,425           | 2,6        | 0,42                  | 1,3        | 0,445                | 7,4        | 0,405             | 2,3        | 0,442           | 6,6        |
| <b>FP N° 23</b> | 0,425           | 2,6        | 0,428                 | 3,4        | 0,456                | 10,2       | 0,414             | 0,0        | 0,452           | 9,2        |
| <b>FP N° 24</b> | 0,423           | 2,6        | 0,406                 | 1,6        | 0,465                | 12,7       | 0,421             | 2,1        | 0,461           | 11,8       |
| <b>FP N° 25</b> | 0,437           | 3,2        | 0,424                 | 0,1        | 0,476                | 12,4       | 0,428             | 1,1        | 0,47            | 11,0       |
| <b>FP N° 26</b> | 0,436           | 3,2        | 0,442                 | 4,6        | 0,486                | 15,0       | 0,435             | 3,0        | 0,479           | 13,4       |
| <b>FP N° 27</b> | 0,468           | 1,4        | 0,438                 | 7,8        | 0,496                | 4,4        | 0,441             | 7,2        | 0,488           | 2,7        |
| <b>FP N° 28</b> | 0,467           | 1,5        | 0,488                 | 2,9        | 0,506                | 6,7        | 0,447             | 5,7        | 0,497           | 4,8        |
| <b>FP N° 29</b> | 0,484           | 0,6        | 0,482                 | 0,9        | 0,517                | 6,3        | 0,456             | 6,3        | 0,507           | 4,2        |
| <b>FP N° 30</b> | 0,484           | 0,6        | 0,468                 | 3,7        | 0,529                | 8,8        | 0,466             | 4,2        | 0,518           | 6,5        |
| <b>FP N° 31</b> | 0,497           | 2,3        | 0,483                 | 0,5        | 0,541                | 11,4       | 0,474             | 2,4        | 0,528           | 8,7        |
| <b>FP N° 32</b> | 0,512           | 0,0        | 0,47                  | 8,3        | 0,551                | 7,5        | 0,481             | 6,1        | 0,538           | 5,0        |
| <b>FP N° 33</b> | 0,529           | 0,4        | 0,496                 | 5,8        | 0,562                | 6,7        | 0,485             | 7,9        | 0,548           | 4,0        |
| <b>FP N° 34</b> | 0,555           | 0,9        | 0,483                 | 12,1       | 0,586                | 6,6        | 0,505             | 8,1        | 0,569           | 3,5        |
| <b>FP N° 35</b> | 0,553           | 0,9        | 0,556                 | 1,4        | 0,605                | 10,4       | 0,518             | 5,5        | 0,586           | 6,9        |
| <b>FP N° 36</b> | 0,584           | 1,3        | 0,52                  | 9,8        | 0,63                 | 9,3        | 0,541             | 6,1        | 0,608           | 5,5        |
| <b>FP N° 37</b> | 0,596           | 0,8        | 0,604                 | 2,2        | 0,652                | 10,3       | 0,561             | 5,1        | 0,627           | 6,1        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>1,6</b> |                       | <b>4,2</b> |                      | <b>9,1</b> |                   | <b>4,6</b> |                 | <b>6,9</b> |

## b- Fractions lourdes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Lee et Kesler (1976) | AD (%)     | Watanasiri (1985) | AD (%)      | Edmister (1958) | AD (%)     |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|-------------------|-------------|-----------------|------------|
| <b>FP N° 38</b> | 0,622           | 0,1        | 0,546                 | 12,2       | 0,67                 | 7,8        | 0,582             | 6,4         | 0,644           | 3,6        |
| <b>FP N° 39</b> | 0,645           | 0,5        | 0,638                 | 0,7        | 0,698                | 8,7        | 0,615             | 4,2         | 0,668           | 4,0        |
| <b>FP N° 40</b> | 0,665           | 0,7        | 0,686                 | 3,8        | 0,725                | 9,7        | 0,651             | 1,5         | 0,691           | 4,6        |
| <b>FP N° 41</b> | 0,688           | 0,6        | 0,812                 | 18,7       | 0,738                | 7,9        | 0,676             | 1,1         | 0,704           | 3,0        |
| <b>FP N° 42</b> | 0,691           | 0,6        | 0,692                 | 0,7        | 0,753                | 9,6        | 0,707             | 2,9         | 0,717           | 4,4        |
| <b>FP N° 43</b> | 0,720           | 0,0        | 0,734                 | 2,0        | 0,771                | 7,1        | 0,748             | 3,9         | 0,733           | 1,8        |
| <b>FP N° 44</b> | 0,731           | 1,5        | 0,793                 | 6,9        | 0,801                | 8,0        | 0,806             | 8,7         | 0,759           | 2,3        |
| <b>FP N° 45</b> | 0,756           | 1,7        | 0,775                 | 0,7        | 0,829                | 7,8        | 0,869             | 13,0        | 0,783           | 1,8        |
| <b>FP N° 46</b> | 0,783           | 1,7        | 0,816                 | 2,4        | 0,849                | 6,6        | 0,93              | 16,7        | 0,8             | 0,4        |
| <b>FP N° 47</b> | 0,786           | 1,3        | 0,858                 | 7,7        | 0,87                 | 9,2        | 1,001             | 25,7        | 0,819           | 2,8        |
| <b>FP N° 48</b> | 0,792           | 1,1        | 0,878                 | 9,6        | 0,886                | 10,6       | 1,059             | 32,1        | 0,833           | 3,9        |
| <b>FP N° 49</b> | 0,813           | 1,2        | 0,895                 | 8,8        | 0,899                | 9,2        | 1,102             | 33,9        | 0,844           | 2,6        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>0,9</b> |                       | <b>6,2</b> |                      | <b>8,5</b> |                   | <b>12,5</b> |                 | <b>2,9</b> |

**Tableau IV.2** Calcul des volumes molaires des fractions pétrolières d'El- Agreb ( $10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol)

a- Fractions moyennes

|                | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1987) | AD (%)     |
|----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|
| FP N° 22       | 180,364         | 0,2        | 183,85                | 2,1        | 178,35               | 0,9        | 179,13               | 0,5        |
| FP N° 23       | 180,270         | 0,2        | 185,56                | 3,1        | 182,33               | 1,3        | 183,11               | 1,8        |
| FP N° 24       | 179,900         | 0,2        | 200,76                | 11,8       | 185,24               | 3,2        | 186,33               | 3,8        |
| FP N° 25       | 184,176         | 0,2        | 201,92                | 9,8        | 188,46               | 2,5        | 189,82               | 3,2        |
| FP N° 26       | 183,981         | 0,2        | 202,32                | 10,1       | 191,69               | 4,4        | 193,32               | 5,2        |
| FP N° 27       | 195,349         | 0,2        | 209,58                | 7,5        | 194,66               | 0,2        | 196,67               | 0,8        |
| FP N° 28       | 195,018         | 0,2        | 204,99                | 5,3        | 197,77               | 1,6        | 200,15               | 2,8        |
| FP N° 29       | 199,793         | 0,2        | 209,06                | 4,9        | 201,55               | 1,1        | 204,19               | 2,4        |
| FP N° 30       | 199,737         | 0,2        | 208,42                | 4,6        | 205,74               | 3,2        | 208,58               | 4,7        |
| FP N° 31       | 203,970         | 2,4        | 207,58                | 4,2        | 209,43               | 5,2        | 212,61               | 6,8        |
| FP N° 32       | 210,637         | 0,2        | 212,11                | 0,9        | 212,59               | 1,1        | 216,28               | 2,9        |
| FP N° 33       | 215,228         | 0,1        | 218,33                | 1,5        | 215,21               | 0,1        | 220,12               | 2,4        |
| FP N° 34       | 225,803         | 0,1        | 220,18                | 2,4        | 223,1                | 1,1        | 228,89               | 1,5        |
| FP N° 35       | 224,971         | 0,1        | 232,8                 | 3,6        | 228,36               | 1,6        | 235,63               | 4,8        |
| FP N° 36       | 235,276         | 0,1        | 245,88                | 4,6        | 236,53               | 0,7        | 244,96               | 4,2        |
| FP N° 37       | 240,496         | 0,1        | 244,48                | 1,8        | 242,83               | 1,1        | 252,88               | 5,3        |
| <b>AAD (%)</b> |                 | <b>0,3</b> |                       | <b>4,9</b> |                      | <b>1,8</b> |                      | <b>3,3</b> |

b- Fractions lourdes

|                | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Riazi- Daubert (1980) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1987) | AD (%)     |
|----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| FP N° 38       | 254,576         | 0,2        | 251,51                | 1,0        | 247,96                | 2,4        | 259,93               | 2,3        |
| FP N° 39       | 271,024         | 0,1        | 260,77                | 3,6        | 257,16                | 5,0        | 270,7                | 0,0        |
| FP N° 40       | 274,711         | 0,1        | 277,16                | 1,0        | 265,92                | 3,1        | 281,3                | 2,5        |
| FP N° 41       | 285,656         | 0,2        | 340,92                | 19,5       | 268,49                | 5,9        | 286,48               | 0,4        |
| FP N° 42       | 286,786         | 0,2        | 273,32                | 4,6        | 271,79                | 5,1        | 292,32               | 2,1        |
| FP N° 43       | 301,320         | 0,2        | 289,72                | 3,7        | 276,7                 | 8,0        | 299,76               | 0,4        |
| FP N° 44       | 306,968         | 0,1        | 331,72                | 8,2        | 286,32                | 6,6        | 312,04               | 1,8        |
| FP N° 45       | 319,510         | 0,2        | 306,11                | 4,0        | 295,54                | 7,3        | 324,16               | 1,7        |
| FP N° 46       | 332,808         | 1,0        | 322,51                | 4,0        | 300,74                | 10,5       | 332,46               | 1,1        |
| FP N° 47       | 334,149         | 1,0        | 338,9                 | 0,4        | 306,95                | 9,0        | 341,98               | 1,4        |
| FP N° 48       | 338,043         | 1,0        | 347,13                | 1,7        | 311,64                | 8,7        | 349,28               | 2,3        |
| FP N° 49       | 350,305         | 0,3        | 353,97                | 0,8        | 315,4                 | 10,2       | 354,89               | 1,0        |
| <b>AAD (%)</b> |                 | <b>0,4</b> |                       | <b>4,4</b> |                       | <b>6,8</b> |                      | <b>1,4</b> |

**Tableau IV.3** Calcul des températures de congélation des fractions pétrolières d'El- Agreb (K)

a- Fractions moyennes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour (2004) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1980) | AD(%)      |
|-----------------|-----------------|------------|------------------------|------------|----------------------|------------|
| <b>FP N° 22</b> | 219,47          | 1,0        | 196,32                 | 9,7        | 204,3                | 6,0        |
| <b>FP N° 23</b> | 219,34          | 1,0        | 218,12                 | 0,4        | 206,2                | 5,1        |
| <b>FP N° 24</b> | 218,91          | 1,1        | 214,59                 | 0,9        | 208,8                | 3,6        |
| <b>FP N° 25</b> | 221,81          | 1,5        | 216,82                 | 0,8        | 211,2                | 3,4        |
| <b>FP N° 26</b> | 221,53          | 1,6        | 206,75                 | 5,2        | 213,6                | 2,1        |
| <b>FP N° 27</b> | 229,12          | 2,4        | 212,32                 | 5,1        | 216,2                | 3,4        |
| <b>FP N° 28</b> | 228,71          | 2,4        | 226,82                 | 1,6        | 218,7                | 2,1        |
| <b>FP N° 29</b> | 231,73          | 1,4        | 210,63                 | 7,8        | 220,7                | 3,4        |
| <b>FP N° 30</b> | 231,64          | 1,4        | 222,25                 | 2,7        | 222,6                | 2,5        |
| <b>FP N° 31</b> | 234,13          | 2,6        | 234,56                 | 2,8        | 224,7                | 1,5        |
| <b>FP N° 32</b> | 238,02          | 0,2        | 253,15                 | 6,2        | 227,1                | 4,8        |
| <b>FP N° 33</b> | 240,35          | 0,5        | 244,7                  | 1,3        | 231,8                | 4,0        |
| <b>FP N° 34</b> | 246,03          | 0,1        | 283,04                 | 15,0       | 235,7                | 4,3        |
| <b>FP N° 35</b> | 245,27          | 0,0        | 233,2                  | 4,9        | 240,8                | 1,8        |
| <b>FP N° 36</b> | 250,84          | 0,6        | 244,64                 | 3,1        | 244,6                | 3,1        |
| <b>FP N° 37</b> | 253,06          | 1,1        | 253,38                 | 0,9        | 249,1                | 2,6        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>1,2</b> |                        | <b>4,3</b> |                      | <b>3,4</b> |

b- Fractions lourdes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Riazi- Daubert (1980) | AD (%)     |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| <b>FP N° 38</b> | 266,72          | 1,5        | 253,3                 | 6,5        | 253,8                 | 6,3        |
| <b>FP N° 39</b> | 274,21          | 0,9        | 270,59                | 2,2        | 257,2                 | 7,0        |
| <b>FP N° 40</b> | 275,93          | 1,0        | 268,32                | 3,7        | 260,7                 | 6,4        |
| <b>FP N° 41</b> | 279,83          | 1,4        | 248,33                | 12,5       | 265,5                 | 6,5        |
| <b>FP N° 42</b> | 280,06          | 1,5        | 285,59                | 0,4        | 269,8                 | 5,1        |
| <b>FP N° 43</b> | 285,32          | 1,1        | 291,41                | 1,0        | 273,4                 | 5,2        |
| <b>FP N° 44</b> | 287,72          | 1,1        | 266,54                | 8,4        | 276,4                 | 5,0        |
| <b>FP N° 45</b> | 291,91          | 1,3        | 296,71                | 0,3        | 279,3                 | 5,6        |
| <b>FP N° 46</b> | 296,62          | 1,1        | 301,53                | 0,6        | 282,4                 | 5,8        |
| <b>FP N° 47</b> | 296,93          | 1,1        | 305,95                | 1,9        | 285,1                 | 5,0        |
| <b>FP N° 48</b> | 298,28          | 1,1        | 307,67                | 2,1        | 287                   | 4,8        |
| <b>FP N° 49</b> | 301,14          | 1,1        | 309,51                | 1,7        | 288,3                 | 5,3        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>1,2</b> |                       | <b>3,4</b> |                       | <b>5,7</b> |

**Tableau IV.4** Calcul des indices de corrélation des fractions pétrolières d'El- Agreb

a- Fractions moyennes

|                | Définition | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD(%)      | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     |
|----------------|------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| FP N° 22       | 0,264      | 0,264           | 0,1        | 0,26                  | 1,5        | 0,261                | 1,1        |
| FP N° 23       | 0,264      | 0,264           | 0,2        | 0,26                  | 1,5        | 0,261                | 1,1        |
| FP N° 24       | 0,265      | 0,265           | 0,1        | 0,265                 | 0,0        | 0,262                | 1,1        |
| FP N° 25       | 0,266      | 0,265           | 0,5        | 0,266                 | 0,0        | 0,263                | 1,1        |
| FP N° 26       | 0,267      | 0,265           | 0,7        | 0,263                 | 1,5        | 0,263                | 1,5        |
| FP N° 27       | 0,267      | 0,267           | 0,1        | 0,266                 | 0,4        | 0,264                | 1,1        |
| FP N° 28       | 0,268      | 0,267           | 0,4        | 0,267                 | 0,4        | 0,265                | 1,1        |
| FP N° 29       | 0,268      | 0,267           | 0,4        | 0,265                 | 1,1        | 0,265                | 1,1        |
| FP N° 30       | 0,269      | 0,267           | 0,7        | 0,268                 | 0,4        | 0,266                | 1,1        |
| FP N° 31       | 0,269      | 0,267           | 0,6        | 0,268                 | 0,4        | 0,266                | 1,1        |
| FP N° 32       | 0,270      | 0,269           | 0,5        | 0,27                  | 0,0        | 0,267                | 1,1        |
| FP N° 33       | 0,272      | 0,270           | 0,9        | 0,271                 | 0,4        | 0,269                | 1,1        |
| FP N° 34       | 0,273      | 0,271           | 0,7        | 0,272                 | 0,4        | 0,27                 | 1,1        |
| FP N° 35       | 0,275      | 0,272           | 1,2        | 0,273                 | 0,7        | 0,272                | 1,1        |
| FP N° 36       | 0,276      | 0,271           | 1,8        | 0,265                 | 4,0        | 0,273                | 1,1        |
| FP N° 37       | 0,278      | 0,272           | 2,1        | 0,278                 | 0,0        | 0,275                | 1,1        |
| <b>AAD (%)</b> |            |                 | <b>0,7</b> |                       | <b>0,8</b> |                      | <b>1,1</b> |

b- Fractions lourdes

|                | Théorie | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Riazi- Daubert (1980) | AD (%)     |
|----------------|---------|-----------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| FP N° 38       | 0,2625  | 0,2628          | 0,1        | 0,266                 | 1,3        | 0,277                 | 5,5        |
| FP N° 39       | 0,2637  | 0,2647          | 0,4        | 0,282                 | 6,9        | 0,277                 | 5,0        |
| FP N° 40       | 0,2638  | 0,2637          | 0,0        | 0,282                 | 6,9        | 0,278                 | 5,4        |
| FP N° 41       | 0,2651  | 0,2649          | 0,1        | 0,265                 | 0,0        | 0,281                 | 6,0        |
| FP N° 42       | 0,2654  | 0,2652          | 0,1        | 0,290                 | 9,3        | 0,285                 | 7,4        |
| FP N° 43       | 0,2665  | 0,2673          | 0,3        | 0,290                 | 8,8        | 0,287                 | 7,7        |
| FP N° 44       | 0,2665  | 0,2657          | 0,3        | 0,267                 | 0,2        | 0,287                 | 7,7        |
| FP N° 45       | 0,2672  | 0,2663          | 0,3        | 0,291                 | 8,9        | 0,288                 | 7,8        |
| FP N° 46       | 0,2680  | 0,2685          | 0,2        | 0,291                 | 8,6        | 0,290                 | 8,2        |
| FP N° 47       | 0,2681  | 0,2687          | 0,2        | 0,291                 | 8,5        | 0,292                 | 8,9        |
| FP N° 48       | 0,2684  | 0,2689          | 0,2        | 0,291                 | 8,4        | 0,293                 | 9,2        |
| FP N° 49       | 0,2689  | 0,2695          | 0,2        | 0,291                 | 8,2        | 0,293                 | 9,0        |
| <b>AAD (%)</b> |         |                 | <b>0,2</b> |                       | <b>6,3</b> |                       | <b>7,3</b> |

**Tableau IV.5** Calcul des capacités calorifiques standards à l'état de gaz parfaits des fractions pétrolières d'El- Agreb (j/mol.K)

a- Fractions moyennes

|                | Méthode établie | AD (%)     | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | API (1983) | AD (%)     | Lee et Kesler 1975 | AD (%)     |
|----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|------------|------------|--------------------|------------|
| FP N° 22       | 222,423         | 5,2        | 215,26                | 1,8        | 210,11     | 0,6        | 209,66             | 0,8        |
| FP N° 23       | 222,210         | 5,2        | 220,1                 | 4,2        | 215,95     | 2,2        | 215,21             | 1,9        |
| FP N° 24       | 221,421         | 5,1        | 248,44                | 17,9       | 220,67     | 4,7        | 219,75             | 4,3        |
| FP N° 25       | 226,853         | 4,8        | 248,45                | 14,7       | 225,81     | 4,3        | 224,66             | 3,7        |
| FP N° 26       | 226,348         | 4,7        | 247,72                | 14,5       | 231,03     | 6,8        | 229,64             | 6,2        |
| FP N° 27       | 241,614         | 3,7        | 260,27                | 11,7       | 236,01     | 1,3        | 234,39             | 0,6        |
| FP N° 28       | 240,878         | 3,6        | 253,69                | 9,1        | 241,22     | 3,8        | 239,35             | 2,9        |
| FP N° 29       | 247,159         | 3,4        | 255,27                | 6,8        | 247,3      | 3,5        | 245,1              | 2,5        |
| FP N° 30       | 247,010         | 3,4        | 259,21                | 8,5        | 253,93     | 6,3        | 251,36             | 5,2        |
| FP N° 31       | 246,672         | 3,3        | 255,4                 | 7,0        | 260,07     | 8,9        | 257,15             | 7,7        |
| FP N° 32       | 265,804         | 3,8        | 261,42                | 2,1        | 265,66     | 3,7        | 262,43             | 2,5        |
| FP N° 33       | 271,360         | 3,5        | 270,09                | 3,0        | 271,58     | 3,6        | 268,02             | 2,2        |
| FP N° 34       | 281,295         | 2,6        | 278,28                | 1,5        | 285,13     | 4,0        | 280,73             | 2,4        |
| FP N° 35       | 279,553         | 2,5        | 282,94                | 3,7        | 295,68     | 8,4        | 290,58             | 6,5        |
| FP N° 36       | 298,919         | 2,9        | 297,51                | 2,4        | 310,34     | 6,8        | 304,24             | 4,7        |
| FP N° 37       | 305,754         | 2,7        | 297,33                | 0,1        | 322,89     | 8,5        | 315,89             | 6,1        |
| <b>AAD (%)</b> |                 | <b>3,8</b> |                       | <b>6,8</b> |            | <b>4,8</b> |                    | <b>3,8</b> |

b- Fractions lourdes

|                | Méthode établie | AD (%)     | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | API (1983) | AD (%)     | Lee et Kesler 1975 | AD (%)     |
|----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|------------|------------|--------------------|------------|
| FP N° 38       | 318,854         | 0,2        | 309,59                | 2,7        | 334,15     | 5,0        | 326,27             | 2,5        |
| FP N° 39       | 337,214         | 0,2        | 318,12                | 5,9        | 351,42     | 4,0        | 342,28             | 1,3        |
| FP N° 40       | 342,300         | 0,2        | 342,67                | 0,1        | 368,54     | 7,4        | 358,09             | 4,4        |
| FP N° 41       | 357,573         | 0,2        | 438,94                | 22,5       | 377,1      | 5,3        | 365,82             | 2,1        |
| FP N° 42       | 359,057         | 0,2        | 334,12                | 7,1        | 386,69     | 7,5        | 374,46             | 4,1        |
| FP N° 43       | 379,373         | 0,1        | 356,94                | 6,0        | 398,92     | 5,0        | 385,55             | 1,5        |
| FP N° 44       | 387,331         | 0,1        | 418,32                | 7,9        | 419,12     | 8,1        | 404,19             | 4,3        |
| FP N° 45       | 404,938         | 0,1        | 379,76                | 6,3        | 439,18     | 8,4        | 422,65             | 4,3        |
| FP N° 46       | 425,972         | 0,1        | 402,57                | 5,5        | 453,06     | 6,3        | 435,25             | 2,1        |
| FP N° 47       | 427,712         | 0,1        | 425,39                | 0,6        | 468,94     | 9,6        | 449,73             | 5,1        |
| FP N° 48       | 433,304         | 0,0        | 436,84                | 0,8        | 481,13     | 11,0       | 460,85             | 6,4        |
| FP N° 49       | 448,359         | 0,0        | 446,36                | 0,4        | 490,52     | 9,4        | 469,45             | 4,7        |
| <b>AAD (%)</b> |                 | <b>0,1</b> |                       | <b>5,5</b> |            | <b>7,2</b> |                    | <b>3,6</b> |

**Tableau IV.6** Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions pétrolières d'El- Agreb (kJ/mol)

## a- Fractions moyennes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Abaque de Wuithier (1972) | AD (%)     |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|---------------------------|------------|
| <b>FP N° 22</b> | 6242,080        | 3,7        | 6470,66               | 0,2        | 6444,9                    | 0,6        |
| <b>FP N° 23</b> | 6241,904        | 3,7        | 6594,05               | 1,8        | 6600,44                   | 1,9        |
| <b>FP N° 24</b> | 6239,162        | 3,6        | 7334,24               | 13,3       | 6738,62                   | 4,1        |
| <b>FP N° 25</b> | 6418,845        | 3,4        | 7384,5                | 11,1       | 6884,23                   | 3,6        |
| <b>FP N° 26</b> | 6421,009        | 3,4        | 7328,87               | 10,3       | 7031,82                   | 5,8        |
| <b>FP N° 27</b> | 7138,479        | 1,2        | 7669,94               | 6,1        | 7176,18                   | 0,7        |
| <b>FP N° 28</b> | 7130,887        | 1,2        | 7464,12               | 3,4        | 7324,97                   | 1,5        |
| <b>FP N° 29</b> | 7323,831        | 1,1        | 7570,56               | 2,2        | 7488,63                   | 1,1        |
| <b>FP N° 30</b> | 7322,983        | 1,1        | 7639,04               | 3,1        | 7662,42                   | 3,5        |
| <b>FP N° 31</b> | 7495,683        | 1,2        | 7571,84               | 2,3        | 7828,57                   | 5,7        |
| <b>FP N° 32</b> | 7870,273        | 0,5        | 7744,38               | 2,1        | 7986,37                   | 1,0        |
| <b>FP N° 33</b> | 8060,798        | 0,4        | 7968,15               | 1,6        | 8182,68                   | 1,1        |
| <b>FP N° 34</b> | 8129,807        | 2,8        | 8136,15               | 2,7        | 8542,09                   | 2,2        |
| <b>FP N° 35</b> | 8121,524        | 2,6        | 8578,49               | 2,9        | 8853,36                   | 6,1        |
| <b>FP N° 36</b> | 8538,124        | 2,5        | 9173,86               | 4,8        | 9237,24                   | 5,5        |
| <b>FP N° 37</b> | 8752,078        | 2,5        | 9086,06               | 1,3        | 9588,21                   | 6,9        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>2,2</b> |                       | <b>4,3</b> |                           | <b>3,2</b> |

## b- Fractions lourdes

|                 | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Abaque de Wuithier (1972) | AD (%)     |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|---------------------------|------------|
| <b>FP N° 38</b> | 8861,064        | 4,9        | 9523,19               | 2,2        | 9919,92                   | 6,5        |
| <b>FP N° 39</b> | 9482,620        | 4,9        | 9769,11               | 2,0        | 10358,11                  | 3,9        |
| <b>FP N° 40</b> | 9627,809        | 4,8        | 10450,88              | 3,3        | 10796,91                  | 6,7        |
| <b>FP N° 41</b> | 10056,947       | 4,8        | 12658,63              | 19,8       | 11091,87                  | 5,0        |
| <b>FP N° 42</b> | 10120,689       | 4,7        | 10441,05              | 1,7        | 11407,06                  | 7,4        |
| <b>FP N° 43</b> | 10683,706       | 4,7        | 11094,84              | 1,0        | 11771,39                  | 5,0        |
| <b>FP N° 44</b> | 10901,830       | 4,6        | 12430,72              | 8,8        | 12279,63                  | 7,5        |
| <b>FP N° 45</b> | 11369,507       | 4,6        | 11748,65              | 1,5        | 12789,08                  | 7,3        |
| <b>FP N° 46</b> | 11931,618       | 4,7        | 12402,47              | 0,9        | 13195,02                  | 5,4        |
| <b>FP N° 47</b> | 11999,151       | 4,6        | 13056,31              | 3,8        | 13640,52                  | 8,5        |
| <b>FP N° 48</b> | 12158,383       | 4,5        | 13384,43              | 5,1        | 13982,77                  | 9,8        |
| <b>FP N° 49</b> | 12557,486       | 4,6        | 13657,27              | 3,8        | 14234,48                  | 8,2        |
| <b>AAD (%)</b>  |                 | <b>4,7</b> |                       | <b>4,5</b> |                           | <b>6,8</b> |



**Tableau IV.7** Calcul des facteurs de caractérisation de Watson des fractions pétrolières d'El- Agreb

## a- Fractions moyennes

|                 | Définition | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Whitson (1983) | AD (%)     |
|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------|------------|
| <b>FP N° 22</b> | 11,91      | 11,945          | 0,3        | 12,22                 | 2,6        | 11,92          | 0,1        |
| <b>FP N° 23</b> | 11,94      | 11,941          | 0,0        | 12,29                 | 2,9        | 11,95          | 0,1        |
| <b>FP N° 24</b> | 11,94      | 11,923          | 0,1        | 12,26                 | 2,7        | 11,95          | 0,1        |
| <b>FP N° 25</b> | 11,94      | 11,962          | 0,2        | 12,3                  | 3,0        | 11,96          | 0,2        |
| <b>FP N° 26</b> | 11,95      | 11,949          | 0,0        | 12,29                 | 2,8        | 11,96          | 0,1        |
| <b>FP N° 27</b> | 11,94      | 11,969          | 0,2        | 12,3                  | 3,0        | 11,96          | 0,2        |
| <b>FP N° 28</b> | 11,94      | 11,954          | 0,1        | 12,14                 | 1,7        | 11,96          | 0,2        |
| <b>FP N° 29</b> | 11,96      | 11,998          | 0,3        | 12,23                 | 2,3        | 11,98          | 0,2        |
| <b>FP N° 30</b> | 11,99      | 11,995          | 0,0        | 12,14                 | 1,3        | 12,01          | 0,2        |
| <b>FP N° 31</b> | 12,00      | 12,011          | 0,1        | 12,1                  | 0,8        | 12,03          | 0,2        |
| <b>FP N° 32</b> | 12,00      | 12,013          | 0,1        | 12,08                 | 0,7        | 12,03          | 0,2        |
| <b>FP N° 33</b> | 11,93      | 12,027          | 0,8        | 12,01                 | 0,7        | 11,97          | 0,3        |
| <b>FP N° 34</b> | 11,97      | 12,055          | 0,7        | 12,08                 | 0,9        | 12,02          | 0,4        |
| <b>FP N° 35</b> | 11,93      | 12,025          | 0,8        | 12,26                 | 2,8        | 11,99          | 0,5        |
| <b>FP N° 36</b> | 11,98      | 12,093          | 0,9        | 12,16                 | 1,5        | 12,04          | 0,5        |
| <b>FP N° 37</b> | 11,96      | 12,086          | 1,1        | 12,22                 | 2,2        | 12,03          | 0,6        |
| <b>AAD (%)</b>  |            |                 | <b>0,4</b> |                       | <b>2,0</b> |                | <b>0,3</b> |

## b- Fractions lourdes

| El-Agreb        | Théorie | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Whitson (1983) | AD (%)     |
|-----------------|---------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------|------------|
| <b>FP N° 38</b> | 12,54   | 12,54           | 0,0        | 11,98                 | 4,5        | 12,00          | 4,3        |
| <b>FP N° 39</b> | 12,61   | 12,60           | 0,1        | 12,16                 | 3,6        | 12,07          | 4,3        |
| <b>FP N° 40</b> | 12,63   | 12,62           | 0,1        | 12,20                 | 3,4        | 12,12          | 4,0        |
| <b>FP N° 41</b> | 12,64   | 12,63           | 0,1        | 12,92                 | 2,2        | 12,03          | 4,8        |
| <b>FP N° 42</b> | 12,64   | 12,63           | 0,1        | 11,93                 | 5,6        | 11,96          | 5,4        |
| <b>FP N° 43</b> | 12,67   | 12,67           | 0,0        | 11,96                 | 5,6        | 11,92          | 5,9        |
| <b>FP N° 44</b> | 12,71   | 12,70           | 0,1        | 12,36                 | 2,7        | 11,99          | 5,6        |
| <b>FP N° 45</b> | 12,74   | 12,74           | 0,0        | 11,99                 | 5,9        | 12,05          | 5,4        |
| <b>FP N° 46</b> | 12,79   | 12,78           | 0,1        | 12,02                 | 6,0        | 12,02          | 6,0        |
| <b>FP N° 47</b> | 12,79   | 12,78           | 0,1        | 12,05                 | 5,8        | 12,01          | 6,1        |
| <b>FP N° 48</b> | 12,80   | 12,79           | 0,1        | 12,07                 | 5,7        | 12,01          | 6,2        |
| <b>FP N° 49</b> | 12,88   | 12,83           | 0,4        | 12,08                 | 6,2        | 12,02          | 6,7        |
| <b>AAD (%)</b>  |         |                 | <b>0,1</b> |                       | <b>4,8</b> |                | <b>5,4</b> |

**Tableau IV.8** Calcul des facteurs I/d des fractions pétrolières d'El- Agreb

a- Fractions moyennes

|                | Définition | Méthode établie | AD(%)       | Skander-Chitour(2004) | AD (%)      | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     |
|----------------|------------|-----------------|-------------|-----------------------|-------------|----------------------|------------|
| FP N° 22       | 0,341      | 0,341           | 0,1         | 0,341                 | 0,0         | 0,337                | 1,2        |
| FP N° 23       | 0,342      | 0,346           | 1,3         | 0,341                 | 0,3         | 0,337                | 1,5        |
| FP N° 24       | 0,341      | 0,341           | 0,1         | 0,337                 | 1,2         | 0,337                | 1,2        |
| FP N° 25       | 0,341      | 0,338           | 0,9         | 0,338                 | 0,9         | 0,337                | 1,2        |
| FP N° 26       | 0,341      | 0,339           | 0,6         | 0,338                 | 0,9         | 0,337                | 1,2        |
| FP N° 27       | 0,340      | 0,341           | 0,4         | 0,338                 | 0,6         | 0,336                | 1,2        |
| FP N° 28       | 0,340      | 0,343           | 1,0         | 0,338                 | 0,6         | 0,336                | 1,2        |
| FP N° 29       | 0,340      | 0,334           | 1,7         | 0,339                 | 0,3         | 0,336                | 1,2        |
| FP N° 30       | 0,340      | 0,341           | 0,4         | 0,337                 | 0,9         | 0,336                | 1,2        |
| FP N° 31       | 0,340      | 0,335           | 1,4         | 0,338                 | 0,6         | 0,336                | 1,2        |
| FP N° 32       | 0,339      | 0,340           | 0,2         | 0,339                 | 0,0         | 0,336                | 0,9        |
| FP N° 33       | 0,338      | 0,339           | 0,2         | 0,338                 | 0,0         | 0,335                | 0,9        |
| FP N° 34       | 0,338      | 0,337           | 0,2         | 0,338                 | 0,0         | 0,335                | 0,9        |
| FP N° 35       | 0,338      | 0,335           | 0,8         | 0,333                 | 1,5         | 0,335                | 0,9        |
| FP N° 36       | 0,338      | 0,334           | 1,1         | 0,331                 | 2,1         | 0,334                | 1,2        |
| FP N° 37       | 0,338      | 0,337           | 0,3         | 0,337                 | 0,3         | 0,334                | 1,2        |
| <b>AAD (%)</b> |            |                 | <b>0,67</b> |                       | <b>0,63</b> |                      | <b>1,1</b> |

b- Fractions lourdes

|                | Définition | Méthode établie | AD(%)      | Skander-Chitour(2004) | AD (%)     | Riazi-Daubert (1980) | AD (%)     |
|----------------|------------|-----------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| FP N° 38       | 0,338      | 0,335           | 0,8        | 0,322                 | 4,7        | 0,334                | 1,2        |
| FP N° 39       | 0,338      | 0,336           | 0,6        | 0,336                 | 0,6        | 0,333                | 1,5        |
| FP N° 40       | 0,337      | 0,335           | 0,6        | 0,336                 | 0,3        | 0,333                | 1,2        |
| FP N° 41       | 0,336      | 0,335           | 0,4        | 0,336                 | 0,0        | 0,333                | 0,9        |
| FP N° 42       | 0,335      | 0,335           | 0,1        | 0,335                 | 0,0        | 0,332                | 0,9        |
| FP N° 43       | 0,335      | 0,335           | 0,0        | 0,335                 | 0,0        | 0,332                | 0,9        |
| FP N° 44       | 0,335      | 0,334           | 0,2        | 0,319                 | 4,8        | 0,332                | 0,9        |
| FP N° 45       | 0,335      | 0,334           | 0,3        | 0,335                 | 0,0        | 0,331                | 1,2        |
| FP N° 46       | 0,333      | 0,335           | 0,6        | 0,335                 | 0,6        | 0,331                | 0,6        |
| FP N° 47       | 0,332      | 0,335           | 0,9        | 0,335                 | 0,9        | 0,331                | 0,3        |
| FP N° 48       | 0,333      | 0,335           | 0,5        | 0,334                 | 0,3        | 0,33                 | 0,9        |
| FP N° 49       | 0,333      | 0,334           | 0,4        | 0,334                 | 0,3        | 0,33                 | 0,9        |
| <b>AAD (%)</b> |            |                 | <b>0,4</b> |                       | <b>1,0</b> |                      | <b>0,9</b> |

# *CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES*



### Communications orales et posters

✓ **Le 4<sup>ème</sup> congrès Algérien de Génie des procédés « CAGEP 4 » - USTHB du 4 au 6 Mai 2009.**

Les communications intitulées:

- " Etablissement de nouvelle méthode de contribution de groupes sans interactions pour la prédiction de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures purs et leurs applications aux fractions pétrolières "

Auteurs : O.REBAS, A.CHALABI, M. ABOUAAHI, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures purs par les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires"

Auteurs : O.REBAS, M. MADANI, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Etablissement de nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs"

Auteurs : B. BOUTRA, O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

✓ **Les 3<sup>èmes</sup> journées de chimie "JCh3" de l'EMP (Ecole Militaire Polytechnique -Bordj El Bahri), les 30 et 31 mars 2009**

Les communications intitulées:

- " Evaluation de trois bruts Algériens au moyen des méthodes expérimentales"

Auteurs : O. REBAS, N.SENNAD, K. YAHIA CHERIF, K. BETAIMI et C.E. CHITOUR.

- " Etablissement d'une nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés critiques des hydrocarbures purs"

Auteurs : O.REBAS, H. FERSADOU, N. TERFAIA, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

✓ **Le 8<sup>ème</sup> congrès national de la physique et de ses applications « CNPA'08 ». Bejaia le 11-13 Novembre 2008.**

La communication intitulée:

- " Etablissement de nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs"

Auteurs : B. BOUTRA, O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

✓ **La 8<sup>ème</sup> Journées Scientifiques et Techniques JST8. le 17 au 19 Novembre 2008.**

Les communications intitulées:

- " Etablissement de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction des températures de congélations et des tensions superficielles des hydrocarbures purs"

Auteurs : O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Etablissement de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs et leurs applications aux fractions pétrolières "

Auteurs : B. BOUTRA, O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

✓ **La 1<sup>ère</sup> conférence internationale sur la thermodynamique de l'environnement et le développement durable "CITED D'2008" - Tlemcen du 6 au 8 Mai 2008**

Les communications intitulées:

- " Prédiction des viscosités à 100°F et à 210°F des hydrocarbures purs par les méthodes de contribution de groupes sans et avec interactions intramoléculaires "

Auteurs : O.REBAS, A.MEHASSOUEL, A. DJAFEAR, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Etablissement de la nouvelle méthode de contribution de groupes sans interactions pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température des hydrocarbures purs et leurs applications aux fractions pétrolières "

Auteurs : O.REBAS, B. BOUTRA, A. ZAIT, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour l'estimation des tensions superficielles et des températures de congélation des hydrocarbures purs "

Auteurs : A.MEHASSOUEL, O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

✓ **La conférence internationale sur le génie des procédés "CIGP'07" - Béjaïa du 28 au 30 octobre 2007**

Les communications intitulées:

- " Nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés critiques des hydrocarbures purs "

Auteurs : O.REBAS, H. FERSADOU, N. TERFAIA, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

- " Prédiction des tensions superficielles et des viscosités cinématiques des mélanges simples d'hydrocarbures par deux nouvelles méthodes de calcul "

Auteurs : O.REBAS et C.E. CHITOUR.

✓ **Les 2<sup>èmes</sup> journées de chimie "JCh2" de l'EMP (Ecole Militaire Polytechnique -Bordj El Bahri), les 26 et 27 mars 2007**

La communication intitulée:

- " Prédiction des températures de congélation et tensions superficielles des hydrocarbures purs par la méthodes de contribution de groupes avec interactions "

Auteurs : O.REBAS, N. SKANDER et C.E. CHITOUR.

### *Publications*

- Ouardia Rebas, Belkacem Boutra, Nachida Skander and Chems Eddine Chitour « Prédiction de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation normale par la méthode de contribution de groupes avec interactions des hydrocarbures purs, mélanges simples et fractions pétrolières » The Canadian Journal of Chemical Engineering. Accepted manuscript online: 21 SEP 2015 | DOI: 10.1002/cjce.22343.
- O. Rebas, H. Zait, N. Skander, E. C. Chitour, « Prediction of the enthalpy of vaporization according to the temperature far from the critical point by the group contribution method with interactions of pure hydrocarbons, simple mixtures and oil fractions». J. Petrol. Gas Eng. 2011,2 ,132.