

MINISTRE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

**THESE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة - BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée par : M<sup>me</sup> KITOUS Ouiza née DERMOUNE

Ingénieur E.N.P.

Pour l'Obtention du diplôme de MAGISTER en Génie Chimique

**SUJET**

**Contribution à l'étude des propriétés  
Thermodynamiques des Fractions Pétrolières  
du Pétrole Brut Algérien par diverses  
Méthodes Numériques**

Soutenue le Mai 1990 devant le jury composé de :

Monsieur M. H. GUERMOUCHE	Professeur U.S.T.H.B.	Président
Madame R. DERRICHE	Chargé de Cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.	Examineur
Madame ABBAS TURKI	Maître Assistante	Examinatrice
Monsieur S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

**THESE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Présentée par : M<sup>me</sup> KITOUS Ouiza née DERMOUNE

Ingénieur E.N.P.

Pour l'Obtention du diplôme de MAGISTER en Génie Chimique

**SUJET**

**Contribution à l'étude des propriétés  
Thermodynamiques des Fractions Pétrolières  
du Pétrole Brut Algérien par diverses  
Méthodes Numériques**

Soutenue le Mai 1990 devant le jury composé de :

Monsieur M. H. GUERMOUCHE	Professeur U.S.T.H.B.	Président
Madame R. DERRICHE	Chargé de Cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.	Examineur
Madame ABBAS TURKI	Maître Assistante	Examinatrice
Monsieur S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

A ma petite famille

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail

## R E M E R C I E M E N T S

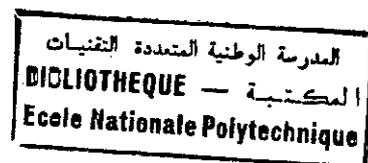
Je tiens à exprimer mes vives remerciements au professeur S.E.CHITOUR, directeur de recherche, qui a proposé et suivi de près ce travail dans le cadre d'un projet de recherches valorisation du pétrole brut et des fractions pétrolières du laboratoire de valorisation des énergies fossiles.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au professeur GUERMOUCHE pour l'amabilité avec laquelle, il a bien voulu assurer la présidence du jury.

Que mesdames DERRICHE et ABBAS TURKI et monsieur BELABBES, trouvent ici l'expression de ma gratitude et reçoivent mes remerciements pour avoir voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier également tous ceux qui ont contribué à ma formation, ainsi que ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements.

## S O M M A I R E



### INTRODUCTION

#### A-PARTIE THEORIQUE

- I- Analyse des pétroles brut
  - I.1- Distillation dite T.B.P.
  - I.2- Distillation ASTM.
  - I.3- Conclusion
- II- Détermination des compositions des fractions pétrolières
  - II.1- Introduction
  - II.2- Hydrocarbures présents dans le pétrole
  - II.3- Techniques d'analyse des fractions pétrolières
    - II.3.1- Analyse par chromatographie
      - II.3.1.1- chromatographie en phase gazeuse
      - II.3.1.2- Avantages de la C.P.G.
    - II.3.2- Analyse par spectrométrie de masse
    - II.3.3- Spectroscopie ultraviolette et infrarouge
    - II.3.4- Résonance magnétique nucléaire
  - II.4- Conclusion
  - II.5- Les corrélations connues sur la composition des fractions pétrolières
    - II.5.1- Méthode n.d.M
    - II.5.2- Méthode n.d.PA.
    - II.5.3- Méthode de Riazi-Daubert.
- III- Propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières
  - III.1- Introduction
  - III.2- Grandeurs accessibles expérimentalement
    - III.2.1- Température d'ébullition
    - III.2.2- Densité
    - III.2.3- Propriétés optiques
    - III.2.4- Viscosité
    - III.2.5- Point de congélation
    - III.2.6- Tension superficielle
    - III.2.7- Point d'aniline
  - III.3- Grandeurs déterminées par calcul
    - III.3.1- Masse moléculaire
    - III.3.2- Indice de corrélation
    - III.3.3- Facteur de caractérisation KUOP
    - III.3.4- Propriétés critiques
    - III.3.5- Propriétés thermiques
      - III.3.5.1- Chaleur latente de vaporisation
      - III.3.5.2- Tension de vapeur
      - III.3.5.3- Chaleur spécifique
      - III.3.5.4- Chaleur de combustion
    - III.3.6- Volume molaire

## B- PARTIE EXPERIMENTALE

- I- Détermination des caractéristiques du brut ROM-1  
TEST-1-E
- II- Distillation ASTM du pétrole brut
- III- Distillation T.B.P. du pétrole brut
  - III.1- Distillation atmosphérique
  - III.2- Distillation sous vide du résidu atmosphérique
- IV- Analyse des fractions pétrolières issues de la distillation atmosphérique
  - IV.1- Méthodes utilisées
  - IV.2- Résultats de l'analyse des fractions 10,18,30 et 40
  - IV.3- Analyse des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)
  - IV.4- Résultats de l'analyse qualitative et quantitative des fractions pétrolières (10,18,30 et 40)

## C- PARTIE CALCUL

- I- Détermination des équations reliant les propriétés physico-chimiques pour des fractions pétrolières légères dont la température d'ébullition est inférieure à 200°C
- II- Application de ces différentes équations à différents mélanges
  - II.1- Application aux corps purs
  - II.2- Application aux mélanges de corps purs de différentes familles
  - II.3- Application aux fractions pétrolières
- III- Détermination des équations du type  $Y_i = f(MM, T_{eb})$
- IV- Application de ces équations à différents mélanges
  - IV.1- Application aux corps purs
  - IV.2- Application aux mélanges de corps purs
- V- Nomogramme
  - V.1- Introduction
  - V.2- Application des nomogrammes
    - V.2.1- Application aux corps purs
    - V.2.2- Application aux mélanges de deux hydrocarbures de même famille
      - V.2.2.1- Introduction
      - V.2.2.2- Application aux mélanges de deux n-paraffines ( $C_7$  et  $C_8$ )
    - V.2.3- Application aux mélanges de deux hydrocarbures de familles différentes
    - V.2.4- Application aux mélanges de trois hydrocarbures de même famille
    - V.2.5- Application aux mélanges de trois hydrocarbures de famille différentes
    - V.2.6- Application aux fractions pétrolières

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

## I N D E X

### PARTIE EXPERIMENTALE

- Tableau II : résultats de la distillation ASTM
- Tableau III.1: résultats de la distillation atmosphérique
- Tableau III.2: résultats de la distillation sous vide
- Tableau IV.1 : résultats de l'analyse des fractions 10,18,30 et 40
- Tableau IV.4 : résultats de l'analyse qualitative et quantitative des fractions pétrolières (10,18,30 et 40)
- Tableau IV.5 : compositions des quatre fractions par diverses méthodes

### PARTIE CALCUL

- Tableau II.1 : application des équations de type  $Y=f(X)$  aux corps purs
- Tableau II.2 : application de ces équations aux mélanges de corps purs de même famille
- Tableau II.3 : application aux mélanges de corps purs de différentes familles
- Tableau II.4.1: application à la fraction pétrolière "9"
- Tableau II.4.2: application à la fraction pétrolière "11"
- Tableau II.4.3: application à la fraction pétrolière "30"
- Tableau II.4.4: application à la fraction pétrolière "5"
- Tableau IV.1 : application des équations du type  $Y=f(MM, Teb)$  aux corps purs
- Tableau IV.2 : application de ces équations aux mélanges de corps purs
- Tableau IV.3 : application de ces équations à la fraction pétrolière "5"
- Tableau IV.3' : application de ces équations à la fraction pétrolière "30"
- Tableau V.2.1 : application des nomogrammes aux corps purs
- Tableau V.2.2.2: application au mélange de deux n-paraffines
- Tableau V.2.3 : application au mélange de deux hydrocarbures de familles différentes
- Tableau V.2.4 : application au mélange de trois hydrocarbures de même famille
- Tableau V.2.5 : application au mélange de trois hydrocarbures de familles différentes
- Tableau V.2.6 : application aux fractions pétrolières
- Tableau V.2.6' : composition des fractions pétrolières
- Tableau V.2.6" : comparaison des valeurs donné par nomogramme et par expérience et par calcul

## I N D E X

### Partie théorique et expérimentale

- Figure 1 : courbe de distillation "TSP" pour un mélange à nombre fini de constituants
- Figure 2 : courbe de distillation "TSP" de différents cruds en fonction de leur densité
- Figure 3 : domaine de variation de la température d'ébullition
- Figure 4 : domaine de variation de la densité
- Figure 5 : domaine de variation de l'indice de réfraction
- Figure 6 : domaine de variation de la viscosité absolue
- Figure 7 : domaine de variation du point de congélation
- Figure 8 : domaine de variation de la tension superficielle
- Figure 9 : domaine de variation du point d'aniline
- Figure 10: domaine de variation de KUOP
- Figure 11: domaine de variation des propriétés critiques
- Figure 12: points critiques et pseudo-critiques d'un mélange
- Figure 13: domaine de variation de la chaleur de vaporisation
- Figure 14: domaine de variation de la tension de vapeur
- Figure 15: domaine de variation de la chaleur spécifique
- Figure 16: domaine de variation de la chaleur de combustion
- Figure 17: domaine de variation du volume molaire
- Figure 18: courbe de distillation "ASTM"
- Figure 19: courbe de distillation "TBP"

### Partie calcul

- Figure 1 : variation de la température d'ébullition en fonction de la pression critique
- Figure 2 : variation de la température d'ébullition en fonction de la masse molaire
- Figure 3 : variation de la température d'ébullition en fonction du volume molaire
- Figure 4 : variation de la température d'ébullition en fonction de la densité
- Figure 5 : variation de la température d'ébullition en fonction de la température critique
- Figure 6 : variation de la température d'ébullition en fonction de la tension de vapeur
- Figure 7 : variation de la température d'ébullition en fonction de la chaleur de vaporisation

- Figure 8 : variation de la température d'ébullition en fonction de l'indice de réfraction
- Figure 9 : variation de la température d'ébullition en fonction de la chaleur spécifique
- Figure 10: variation de la température d'ébullition en fonction du point de congélation
- Figure 11: variation de la température d'ébullition en fonction de la chaleur de combustion
- Figure 12: variation de la température d'ébullition en fonction de la réfraction molaire
- Figure 13: variation de la température d'ébullition en fonction de la viscosité absolue
- Figure 14: variation de la température d'ébullition en fonction de la tension superficielle
- Figure 15: variation de la température d'ébullition en fonction de la réfractivité intercept
- Figure 16: variation de la température d'ébullition en fonction du point d'aniline
- Figure 17: variation de la température d'ébullition en fonction de KUOP
- Figure 18: variation de la température d'ébullition en fonction de l'indice de corrélation
- Figure 19: variation de la température d'ébullition en fonction du volume molaire

- NOTATION ET ABREVIATIONS -

A.S.T.M	: American Society for Testing Métals
Atm	: Atmosphère.
C	: Carbone
°C, K, °F, °R	: Degrés celcius, Kelvin, Fahrenheit, Rankine.
Cg	: Point de Congélation à 1 atm
Cal	: Calorie
Cp	: Chaleur Spécifique (Pour l'état idéal du gaz)
C.P.G	: Chromatographie phase gazeuse.
Cst	: Centistokes.
d	: Densité.
g	: Gramme.
Hc	: Chaleur de combustion (du liquide)
Hv	: Chaleur de vaporisation à la Teb et 1 atm.
IR, UV	: Infrarouge, ultraviolet.
ml	: Millilitre.
M	: Masse molaire.
n	: Indice de réfraction
N.D.M	: Indice de réfraction - Densité - Masse molaire.
N.D.PA	: Indice de réfraction - Densité - Point d'aniline.
P.A	: Point d'aniline.
Pc, Tc, Vc	: Propriétés critiques (Pression, Température, Volume)
RM	: Réfraction molaire
Ri	: Réfractivité intercept.
R.M.N	: Résonance magnétique nucléaire.
Sp Gr	: Specific Gravity.
T.B.P	: True Boiling Point.
Teb	: Température d'ébullition.
TV	: Tension de vapeur.
TS	: Tension superficielle.
VA	: Viscosité Absolue.
V.M	: Volume molaire.
V.G.F.	: Viscosity Gravity Fonction.
Xp, Xn, Xa	: Fractions molaires des paraffines, naphtènes et aromatiques.

## I N T R O D U C T I O N

L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de matière première pour la synthèse organique est à l'origine d'une étude approfondie de sa composition et de ses propriétés.

Plusieurs travaux de recherche ont été publiés sur les propriétés physiques des fractions pétrolières. Nous citerons entre autres l'étude systématique de la composition des pétroles dans le cadre du «sixième projet» de l'Américain Petroleum Institut [7], effectuée depuis 1928. Non moins importantes sont les recherches sur les différentes méthodes pour la détermination des propriétés physiques et des compositions des différentes familles d'hydrocarbures, basées sur des calculs empiriques, qui, sans prétendre à une bonne précision, sont considérées actuellement comme le moyen le plus pratique d'analyse des fractions pétrolières (n.d.PA, n.d.M., Riazi-Daubert, etc.).

L'accent est mis sur une approche des propriétés expérimentales à partir de la détermination de la variation des grandeurs physiques en fonction de la nature chimique des substances étudiées.

Nous déterminons dans le cadre de ce travail à l'aide d'un ordinateur (HP 9836) les différentes équations pour les vingt propriétés choisies, pour cinq hydrocarbures purs de chaque famille. Nous aurons ensuite à vérifier les corrélations pour des corps purs, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières.

Nous allons ensuite présenter des nomogrammes simplifiant les méthodes de calculs et permettant à partir de la connaissance d'une propriété de déduire les autres.

Des exemples de calculs seront donnés dans différents cas, en particulier pour des fractions pétrolières issues d'une distillation T.B.P. et analysées par chromatographie en phase gazeuse. Ainsi les valeurs des propriétés physiques obtenues par calcul seront comparées à celles obtenues par nomogramme et par expérience.



partie  
theorique

## I- ANALYSE DES PETROLES BRUTS [9]

Les pétroles de divers gisements peuvent présenter des différences considérables du point de vue composition. La connaissance des compositions et des rendements des différentes fractions d'un pétrole nous aidera à choisir les meilleurs procédés de transformation en vue de valoriser telle ou telle coupe pétrolière. Les préliminaires à réaliser pour l'étude d'un pétrole sont la détermination des propriétés physiques (mesure de densité, de viscosité, point de congélation et des teneurs en soufre et en sédiments). Ensuite il y a lieu de songer à la séparation par distillation fractionnée.

### I.1- Distillation dite "T.B.P." [9]

La distillation "T.B.P." (True Boiling Point) ou distillation "parfaite" est un procédé de séparation d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière en fractions composées d'hydrocarbures ayant des propriétés suffisamment voisines pour leur donner la même utilisation. C'est une opération fondamentale dans l'industrie du raffinage. Et pour séparer, ce type de distillation utilise la différence des points d'ébullition entre des produits qui se trouvent mélangés et même dissous les uns dans les autres dans la matière première.

Une telle distillation est conduite dans une colonne à garnissage. Au sommet de cette colonne passe tout d'abord la totalité du constituant le plus volatil et ensuite tous les constituants purs, par ordre de volatilité.

Dans ces conditions, tant que passera le constituant le plus volatil, sa température de passage demeure constante et égale à sa température d'ébullition, puis brusquement apparaît le constituant suivant, la température de passage montera jusqu'à sa température d'ébullition qui d'ailleurs demeure constante jusqu'à son épuisement et ainsi de suite, cette rectification dite T.B.P. (true boiling point) présente une haute sélectivité en produits désirés.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange (figure 1).

Si le mélange est très complexe (cas du pétrole brut, coupe pétrolière) la succession de paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux, avec des points d'ébullition voisins, et la courbe est en fait une courbe continue. On constate toutefois au début de la courbe quelques paliers correspondant aux hydrocarbures légers (propane, butane). Le point initial de la courbe T.B.P. correspond à la température d'ébullition du constituant le plus volatil et le point final à la température d'ébullition du constituant le moins volatil (figure 2). Les courbes de distillation T.B.P. d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière obtenues réellement sont légèrement différentes des courbes théoriques pour les raisons suivantes :

- L'appareillage n'a pas un nombre de plateaux infini, ni un taux de reflux infini.
- Les hydrocarbures d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière ont des natures chimiques différentes provoquant la formation d'azéotropes.

#### 1.2- Distillation ASTM (American society for testing materials) [9] .

Dans l'industrie du pétrole, on fait appel à une norme d'analyse appelée "distillation ASTM". Elle nous permet de prévoir le comportement de notre pétrole ou de notre coupe durant la T.B.P. son mode d'utilisation est simple. La distillation ASTM est beaucoup moins sélective que la distillation T.B.P. qui est quasi parfaite. Les distillations ASTM sont utilisées pour fournir les spécifications de distillation des produits pétroliers. De plus leur principale avantage est le temps court qu'elles nécessitent. Alors que la distillation T.B.P. (plus précise et plus représentative de la composition des produits) est relativement longue.

### I.3- Conclusion

La distillation T.B.P. est une méthode d'analyse préliminaire au laboratoire, qui permet d'avoir des fractions pétrolières dont nous pouvons mesurer leurs propriétés physiques. Par ailleurs la T.B.P. nous permet de connaître ou du moins d'approcher la nature et la répartition des hydrocarbures d'une fraction d'une manière aussi complète que possible.

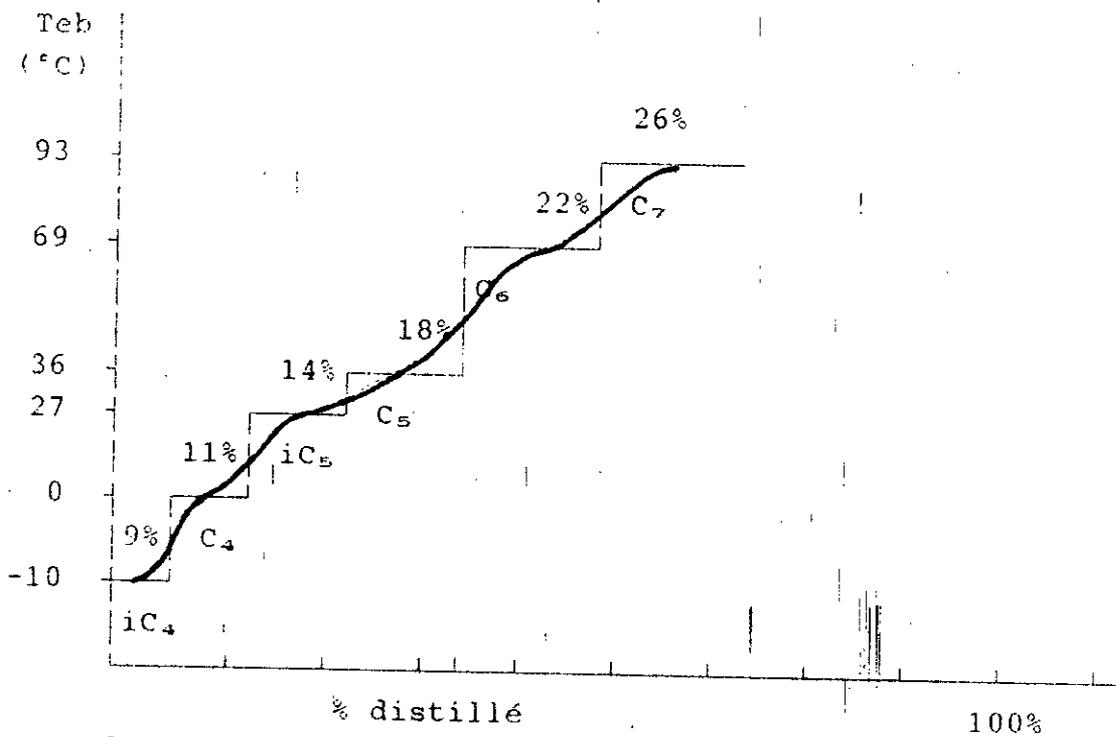


figure 1: Courbe de distillation "T.B.P." pour un mélange à nombre fini de constituants

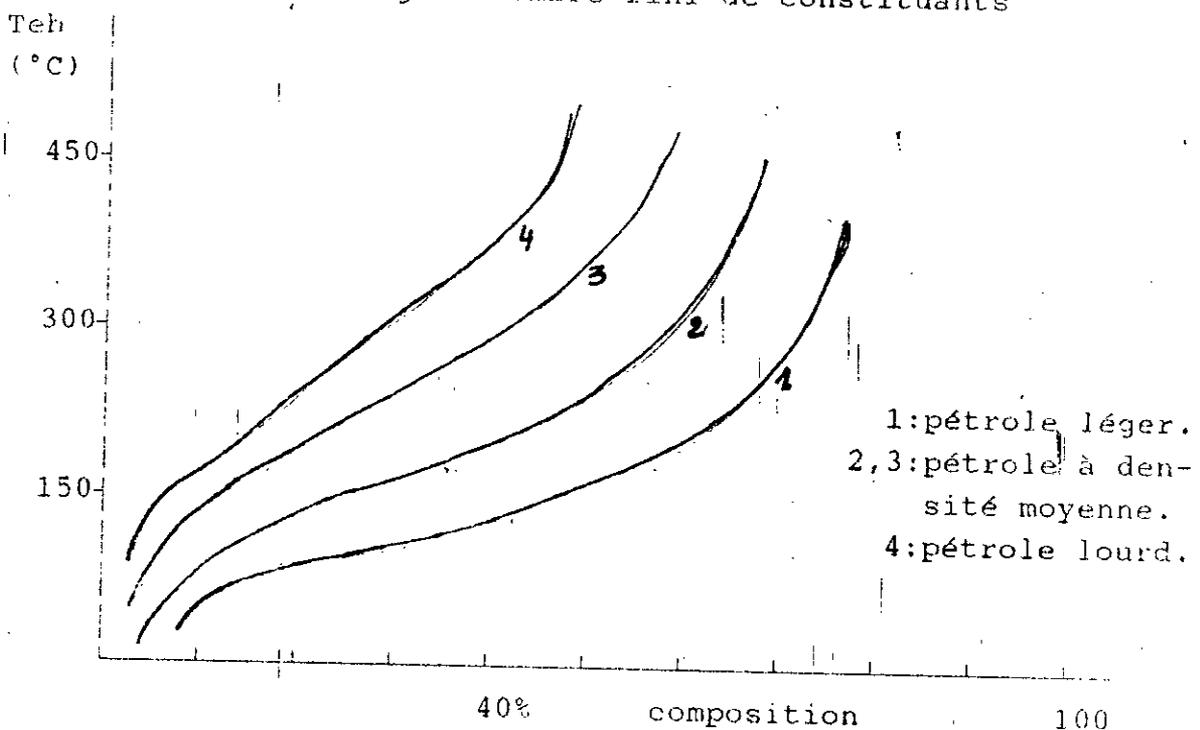


Figure 2: courbe de distillation T.B.P. de différents bruts en fonction de leur densité

## II- DETERMINATION DES COMPOSITIONS DES FRACTIONS PETROLIERES

### II.1- Introduction

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogènes, appelées "hydrocarbures" [13].

Toutefois, dans le pétrole brut n'existent que certains types de structures moléculaires, d'autres, telles que les formes définies instables, si elles ont pu se former à l'origine du pétrole, se sont lentement et totalement transformées en molécules stables au cours des âges géologiques dans les gisements [11].

### II.2- Hydrocarbures présents dans le pétrole [9][11].

Mis à part les composés hétéroatomiques (soufre, oxygène et azote), que peut renfermer le pétrole, les différents types d'hydrocarbures coexistants sont:

a- **N-paraffines**: ou molécules à chaînes droite unique.

b- **Isoparaffines et paraffines ramifiées**: les isoparaffines sont les molécules qui ont un groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) sur le deuxième atome de carbone. Les chaînes ramifiées ont un ou plusieurs groupes alkyles (souvent un méthyl).

c- **Cycloparaffines**: sont les hydrocarbures cycliques saturés dont plusieurs portent des groupements méthyles.

d- **Aromatiques**: sont les composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule.

e- **Hydrocarbures mixtes**: des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes dans la structure. Ainsi, par exemple, le toluène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyle substituée est courte; par contre si l'on substitue un noyau benzénique sur une chaîne droite à 26 atomes de carbone (phenylhexacosane), la molécule résultante aura un caractère paraffinique.

### II.3- Techniques d'analyse des fractions pétrolières

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes d'analyse qui permettent de déterminer avec une bonne précision, la teneur en telles ou telles classes d'hydrocarbures [14].

#### A-Analyse par chromatographie [32][14].

Les méthodes chromatographiques sont actuellement les plus importantes parmi celles de l'analyse immédiate. Elles ont pour but de séparer les constituants d'un mélange plus ou moins complexe, mais on peut également leur demander d'identifier chaque constituant, ou du moins d'aider à son identification et enfin nous permettent dans certaines conditions d'approcher la composition d'une fraction pétrolière. Pour cela nous sommes amenés à faire appel à des techniques d'analyse les plus récentes et donnant des résultats assez corrects: la chromatographie en phase gazeuse.

#### a- chromatographie en phase gazeuse: (C.P.G.) [14].

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composants entre deux phases: fixe et mobile, cette dernière traversant en continu la phase stationnaire. Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y révèle la présence de substances différentes du gaz vecteur. De plus il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les informations reçues du détecteur. Pour chaque fraction à analyser, mise en contact avec les deux phases, s'équilibre entre celles-ci un grand nombre de fois successif et se font trouver finalement entraînée par la phase mobile et parcourt la phase fixe à une vitesse qui dépend des caractéristiques physiques de la substance et de l'équilibre. En règle générale l'analyse chimique d'un mélange comporte les opérations suivantes:

#### \* Séparation

La séparation se réalise au niveau de la colonne, et la présence des différentes substances dans le gaz vecteur sont mises en évidence par le détecteur analysant en continu la phase gazeuse ou mobile à la sortie de la colonne.

\* Méthodes d'identification

L'identification est obtenue en utilisant dans le cadre de ce travail la méthode de:

- l'indice de KOVATS
- l'étalon interne

\* Mesure des surfaces

L'analyse quantitative est obtenue en utilisant un intégrateur électronique pour les mesures des surfaces car l'aire obtenue est proportionnelle à la quantité massique en tenant compte du facteur de repouse.

b- Avantages de la C.P.G. [14].

\* Les méthodes permettant de déceler les substances dès leur sortie de la colonne sont relativement nombreuses et adaptables à une analyse continue évitant un fractionnement de la phase mobile .

\* Il s'agit d'une méthode rapide, et présentant une grande souplesse, car on peut faire varier de nombreux facteurs pour améliorer la séparation.

\* Elle s'applique à presque toutes les substances gazeuses, liquides ou solides à la température ambiante (vaporisables).

\* Enfin c'est une méthode qualitative et quantitative.

B- Analyse par spectrométrie de masse (S.M) [14].

La spectrométrie de masse a été appliquée la première fois (1940) à l'analyse des fractions pétrolières à bas points d'ébullition, mais il était difficile de l'utiliser pour identifier les composants de mélanges d'une masse moléculaire plus élevée du fait de l'analogie que présentent les spectres de masse de certains hydrocarbures et spécialement ceux des isomères.

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en une ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables, qui caractérisent les molécules initiales.

De plus au delà de 150°C (ou 200°C) la complication devient trop grande et on doit se résigner à obtenir les résultats par famille et par nombre d'atomes de carbones ce qui est parfois suffisant.

Enfin, de plus en plus, on s'oriente vers l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse; qui donne des résultats qualitatifs et quantitatifs autrement plus performants; notamment par l'utilisation de spectres étalons mémorisés; l'appareil procédant lui même à l'identification.

### C- Spectroscopie ultraviolette et infrarouge (U.V. et I.R.)

L'absorption d'énergie dans l'U.V. est due aux variations de l'état énergétique des électrons périphériques. Etant donné que les bandes d'absorption des alcanes sont situées dans l'U.V. lointain (au-dessous de 200nm), seules les structures polyéniques et aromatiques absorbent dans l'U.V. noyau (200-400nm).

La bonne sensibilité de la spectroscopie U.V. permet de détecter les traces d'alcènes dans les produits non aromatiques. A la différence de l'U.V. moyen, tous les composés organiques absorbent dans l'I.R. cette zone du spectre électromagnétique est liée aux vibrations atomiques dans les molécules [14] et aux vibrations de liaisons et d'angles de valences.

Les spectres I.R. nous aident à déterminer le type de pétroles. C'est l'aire ( $S_1$ ) de la bande à  $1610\text{ cm}^{-1}$ , traduisant, les vibrations des liaisons C=C du noyau aromatique qui sert de mesure à la teneur en alcènes. La teneur en alcanes est exprimée par l'aire ( $S_2$ ) de la bande  $720\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations des liaisons C-C dans les chaînes longues. Le rapport  $A=S_1/S_2$  sert d'indice d'aromaticité des pétroles [14].

### D- Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) [51].

L'absorption d'énergie de radiations à des utilisées dans la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), est liée aux propriétés magnétiques des noyaux.

La technique consiste à mettre en résonance un noyau magnétique placé dans un champ magnétique et une vibration électromagnétique de fréquence bien déterminée et en appliquant un champ électrique oscillant à des fréquences radio bien déterminées ex: 60MHz. C'est la résonance magnétique protonique (R.M.N.) qu'on utilise le plus souvent pour l'étude des composés organiques, y compris le pétrole. La R.M.N. présente un intérêt particulier du point de vue de l'étude des fractions pétrolières à point d'ébullition élevés.

### conclusion

Parmi toutes les méthodes d'analyse physico-chimiques et physiques existantes, la C.P.G. et la C.P.L. sont les plus répandues pour leurs nombreux avantages et surtout quand elles sont couplées à la spectrométrie de masse du fait :

- \* du haut pouvoir séparateur
  - \* de la sensibilité élevée
  - \* de la faible quantité d'échantillon à analyser
  - \* de l'assez bonne précision
  - \* de l'appareillage relativement simple et
- possibilité de leur jumelage avec diverses techniques physique d'analyses fonctionnelles (I.R. avec T.F., S de flamme, dans le visible et dans l'U.V.).

## II.4- Corrélations connues sur la composition des fractions pétrolières.

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures. Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées, nous citons : [1]

### A- Méthode n.d.M. [9]

Cette méthode permet de déterminer la distribution du carbone et les taux des cycles dans les fractions pétrolière. Elle donne une précision de l'ordre de  $\pm 1,5\%$  pour le pourcentage en carbone à condition que  $M > 200g$  et que  $X_A < 1,5X_N$  et que  $X_A < 25\%$ .

Elle nécessite la connaissance de trois paramètres: indice de réfraction ( $n$ ), densité ( $d$ ) et poids moléculaire ( $M$ )

### B- Méthode n.d.PA.[9]

La connaissance de trois paramètres:  $n^{20}$ ,  $d^{20}$  et PA suffisent à déterminer les % de chaque famille en appliquant les équations suivantes:

$$X_A = 1039,4 n - 470,40 d - 0,3150 PA - 1094,3 \quad (1)$$

$$X_N = -1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2 \quad (2)$$

$$X_P = 100 - (X_A + X_N) \quad (3)$$

### C- Méthode de Riazi-Daubert [9]

Deux paramètres ont été choisis, Ri et V.G.F. pour les Corrélations proposées pour les fractions légères. Une étude a montré qu'il existe une relation linéaire entre la specific gravity (densité) et la viscosité :

$$V.G.F. = -1,816 + 3,484 \text{ spgr} - 0,1156 \ln \nu_{100 \cdot P} \quad (4)$$

Nous obtenons des valeurs moyennes de 1,046, 1,04 et 1,060 pour les Ri paraffiniques, naphténiques et aromatiques, et des valeurs de 0,74, 0,92 et 1,12 pour les V.G.F. paraffiniques, naphténiques et aromatiques.

La composition des fractions pétrolières est alors déterminée à partir des équations suivantes valables pour les fractions légères (0-200°C):

$$X_P = -23,94 + 24,21 Ri - 1,092 V.G.F. \quad (5)$$

$$X_N = 41,14 - 39,43 Ri + 0,627 V.G.F. \quad (6)$$

$$X_A = -16,20 + 15,22 Ri + 0,465 V.G.F. \quad (7)$$

### III-Propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières

#### III.1- Introduction

L'étude d'un pétrole brut ou d'une fraction pétrolière diffère de l'étude d'un corps pur ou d'un mélange d'hydrocarbures de composition qualitative et quantitative connue.

La fraction pétrolière est un mélange complexe d'hydrocarbures contribuant chacun de par sa nature et sa concentration à la grandeur physique globale.

Nous avons donc tenté d'approcher les propriétés physico-chimiques d'une fraction pétrolière en ayant recours à des Corrélations [1][14].

Trois étapes seront respectées: [14]

**-Hydrocarbures purs:** les principales propriétés physico-chimiques sont connues, soit dans les tables soit expérimentalement quand cela est possible.

**-Mélanges d'hydrocarbures purs:** pour ces hydrocarbures, il n'y a pas non plus de problèmes. Il suffit de connaître les lois d'additivité des diverses propriétés en mélange car la composition est connue quantitativement et qualitativement.

**-Fractions pétrolières:** la complexité de leur composition n'en permet pas l'analyse. Seules seront connues, en général, la densité et la courbe de distillation ASTM, qui permettent, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation de se faire une idée de la structure moléculaire moyenne. Dans ce domaine, il est souvent commode d'utiliser la règle qui consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction.

### III.2- Grandeurs accessibles expérimentalement :

#### III.2.1- Température d'ébullition [9]

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un liquide, elle se produit au sein même du liquide et à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression constante. La température d'ébullition d'un corps pur reste constante pendant toute la durée de l'ébullition, elle est donc caractéristique du corps pur. Contrairement au corps pur, la température d'ébullition d'un mélange n'a pas de signification. On parlera plutôt de température moyenne d'ébullition. La T.B.P. et l'ASTM donnent généralement la température d'ébullition instantané en fonction du pourcentage en volume distillé.

En prenant la température du point 50%, si l'intervalle de distillation est faible, on obtient trois températures "moyennes" d'ébullition suivant les différents pourcentages volumique (tv), pondérale (tp) et molaire (tm). Ce qui revient à définir la température moyenne pondérée (tmav) qui est la valeur moyenne pondérée des trois valeurs définies précédemment. Elle est déterminée à partir d'abaques.

Notons que la température d'ébullition (Teb) est une propriété additive. Pour un mélange de corps purs:

$$Teb = \frac{\sum TebiXi}{\sum Xi} \quad (8)$$

Xi: fraction molaire

Situons les températures d'ébullitions des différentes familles d'hydrocarbures (figure 3).

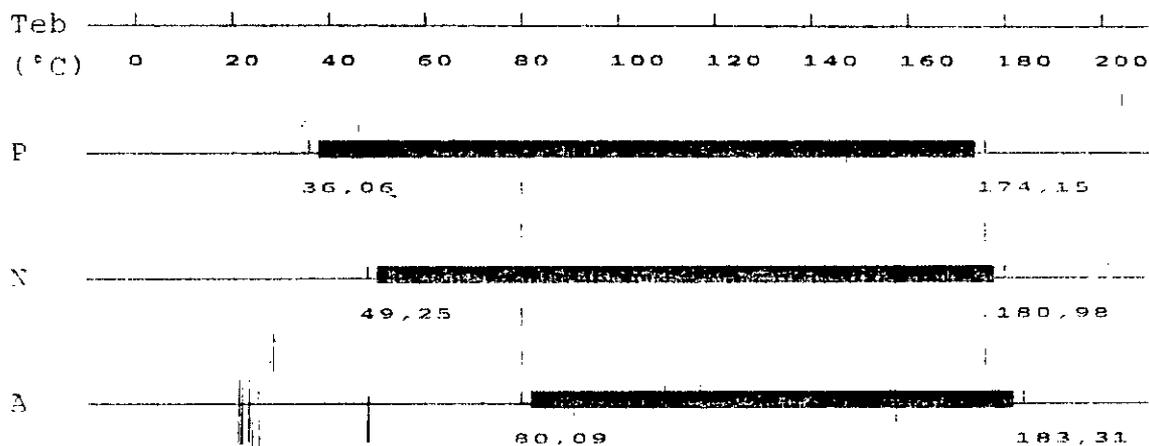


figure 3

Dans ce domaine (80-174°C) de température, nous ne pouvons pas distinguer si un hydrocarbure appartient à telle ou telle famille.

## III.2.2- densité.

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe (unité: Kg/cm<sup>3</sup>). La densité relative est le rapport de la densité du corps considéré (à une température donnée) à celle du corps de référence (c'est d'habitude l'eau à  $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ).

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

$$d_{15}^{\pm} = 0,99904 \text{ SpGr } 60/60^{\circ}\text{F.} \quad (9)$$

La densité est une propriété additive, il est donc possible d'avoir sa valeur pour n'importe quel mélange de corps purs ou fractions pétrolières en sommant la densité de chaque petite fraction.

$$d = \frac{\sum X_i d_i}{\sum X_i} \quad (10)$$

$X_i$ : fraction molaire

$d_i$ : densité de la fraction

Cette relation nous permet de déterminer la densité à partir de la chromatographie en phase gazeuse.

Dans l'industrie pétrolière il est utilisé également pour mesurer la densité, le degré A.P.I. défini par l'American petroleum Institut, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity :

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{SpGr } 60/60^{\circ}\text{F}} \quad (11)$$

La mesure de la densité au moyen d'un hydromètre implique la lecture simultanée de la température de l'échantillon. La valeur trouvée est ensuite corrigée par des tables, des formules ou des abaques, pour obtenir la valeur de la densité  $d^{20}$  ou celle de la SpGr 60/60°F. La douane admet la formule de correction suivante :

$$d^{20} = d^t \pm K(t-20) \quad (12)$$

Où K est un coefficient dépendant de la densité du produit, selon le tableau (1) suivant:[9]

$d^{20}$	.60-.70	.70-.76	.76-.80	.80-.85	.85-.88	.88-.90
K	.0009	.00085	.0008	.00075	.00065	.00062

Tableau (1)

Situons les densités des différentes familles d'hydrocarbures dans le domaine de température de 40 à 200°C (figure 4).

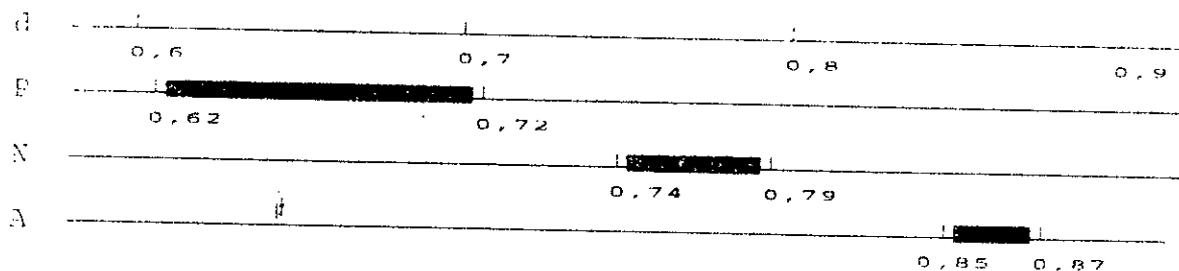


figure 4

Il est à signaler une interférence pour les coupes lourdes, où pour une valeur de densité donnée, il ne sera pas possible de distinguer entre un hydrocarbure en terme d'appartenance à une famille donnée, surtout si nous avons affaire à des hydrocarbures mixtes dans lesquels la chaîne coexiste avec le cycle.

### III.2.3- Propriétés optiques [10][14][44].

L'indice de réfraction est donnée par la formule suivante en tenant compte de l'effet de la température:

$$n_D^{20} = n_D^t - a(20 - t) \quad (13)$$

t: température de la détermination

a: 0.0004

La différence entre les valeurs de l'indice de réfraction et de la demi-densité du corps donne un nouveau paramètre Ri appelé "Réfractivité intercept" [1].

$$Ri = n_D^{20} - d_D^{20} / 2 \quad (14)$$

Les propriétés optiques (n et Ri) sont des propriétés additives. Nous représentons la variation de l'indice de réfraction sur la figure 5:

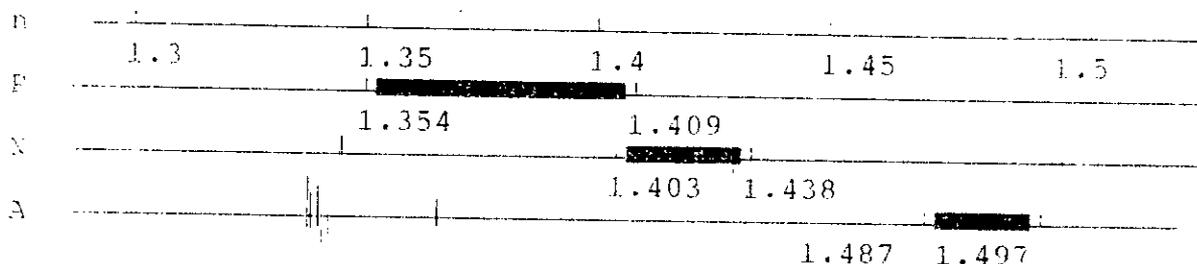


Figure 5

Il existe une interférence entre les paraffines et les naphtènes uniquement, mais elle sera plus importante quand il s'agira de familles mixtes.

## III.2.4- Viscosité [9]

La détermination de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps  $t$  d'écoulement du produit entre les deux traits repères d'un tube capillaire calibré. La valeur en centistokes de la viscosité est  $\nu = ct$ , où  $c$  est la constante de calibrage du tube.

La viscosité n'étant pas une propriété additive nous appliquons la relation suivante, pour un mélange de corps purs et une fraction pétrolière.

$$\ln \nu = \frac{\sum X_i \ln \nu_i}{\sum X_i} \quad (15)$$

$$\nu = VA/d$$

$X_i$ : fraction molaire

Situons les viscosités absolues  $VA$  des différentes familles de cinq hydrocarbures ( $C_5$  à  $C_{10}$ ) de 40 à 200°C (figure 6).

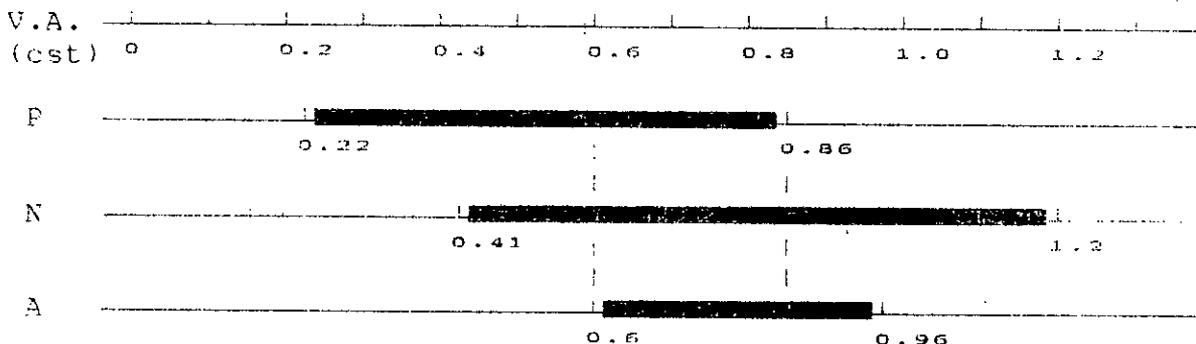


figure 6

Même remarque que pour la densité, entre 0,6 et 0,8 on ne peut pas faire la différence entre les familles des hydrocarbures, le problème est plus complexe quand il s'agira d'hydrocarbures mixtes.

## III.2.5- Point de congélation [9][14]

Le point de congélation est la température à laquelle la fraction soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45°. Pour les cinq hydrocarbures des différentes familles, situons le point de congélation (figure 7).

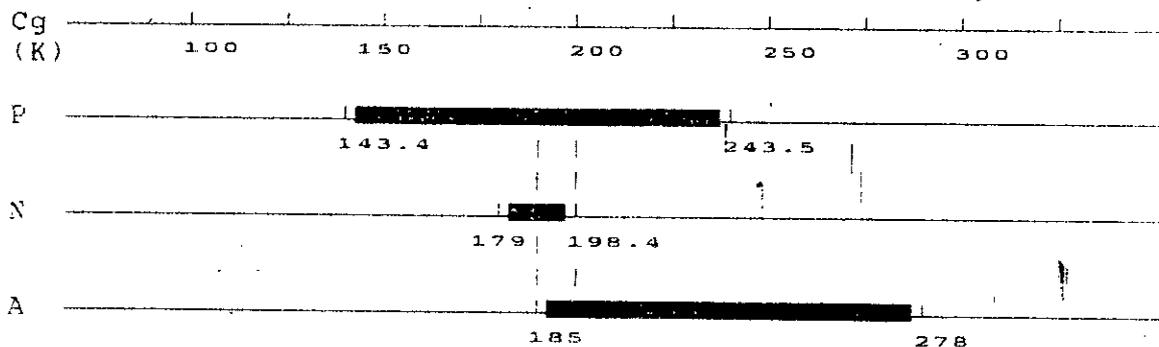


figure 7

C'est dans le domaine 185 et 198,4K qu'on ne peut pas faire la différence entre les trois familles d'hydrocarbures. Généralement les points de congélation des paraffines sont plus faibles ensuite viennent ceux des naphtènes et enfin ceux des aromatiques, l'interférence sera plus importante quand il s'agira d'hydrocarbures mixtes.

La température correspondante à l'apparition de "nuages" de petits cristaux (de paraffines) dans un produit pétrolier est dite "point de trouble". De plus le point de congélation est une propriété additive.

### III.2.6- Tension superficielle [1][9].

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\Delta S$ , il est nécessaire, pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\Delta G_s$ . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité. Cette grandeur est appelée "Tension superficielle", on la note "T.S" et exprimée en dyne/cm:

$$TS = \left( \frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right)_{T,P} \quad (16)$$

$\Delta G_s$ : énergie libre de surface.

$\Delta S$ : surface correspondant à  $1\text{cm}^2$ .

L'ordre de grandeur des tensions superficielles des cinq hydrocarbures de différentes familles est donnée dans la figure 8 suivante:

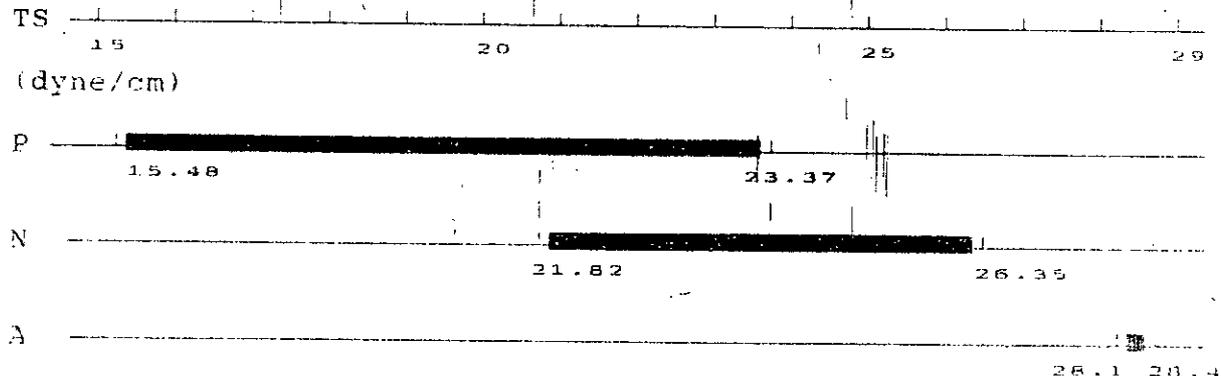


figure 8

Il existe une interférence entre les paraffines et les naphtés-  
nes uniquement, elle se situe entre 21,82 et 23,37 dynes/cm et  
elle sera plus importante quand il s'agira d'hydrocarbures  
mixtes.

### III.3.7- 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.

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du  
produit et entre dans les formules de caractérisations de  
différentes propriétés. La mesure du point d'aniline avant et  
après l'élimination des aromatiques peut servir à l'étude de la  
composition d'une fraction pétrolière.

Nous représentons le sens de variation du point d'aniline (PA)  
pour les différentes familles d'hydrocarbures.

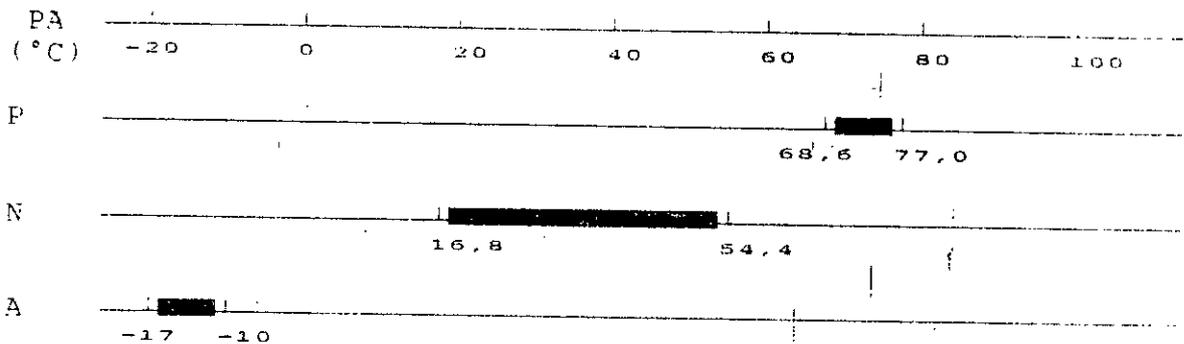


Figure 9

Il est à signaler une interférence pour les coupes lourdes,  
surtout si nous avons affaire à des hydrocarbures mixtes dans  
lesquels la chaîne coexiste avec le cycle.

### III.3- Grandeurs déterminées par calcul.

#### III.3.1- Masse moléculaire [1][10]

La connaissance de la masse molaire est impor-  
tante pour le calcul du bilan massique.

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

$$M = \frac{\sum M_i X_i}{\sum X_i} \quad (18)$$

avec  $X_i$ : fraction molaire du constituant  $i$ .

Evidemment il est facile de déterminer la masse moléculaire si on connaît la formule brute de la substance. Pour une fraction pétrolière nous avons recours à des corrélations faisant intervenir des grandeurs physiques différentes.

\* A partir du diagramme de KUOP (connaissant la densité et la  $T_{mav}$ ).

\* A partir de la formule utilisant  $n$  et  $T_{mav}$ . (méthode de HERSCH)[11]

$$\text{Log } M = 0.001978 T_{eb}(^{\circ}\text{C}) + 1.9394 + \text{Log}(2.15 - \frac{n^{20}}{D}) \quad (19)$$

\* A partir de la formule de M.ROBERT.

$$M = 1705.45 \frac{n^{20}}{D} + 792.93 \frac{d^{20}}{D} + 4.553 PA - 3287 \quad (20)$$

\* A partir de la formule de HUANG : [47]

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2.1197}(^{\circ}\text{R}) I^{-2.089} d^{20} \quad (21)$$

### III.3.2- Indice de corrélation

Ce paramètre est défini comme suit:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (22)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction.

### III.3.3- Facteur de caractérisation KUOP

NELSON, WATSON et MURPHY [9] de la société U.O.P (universal oil products) ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation KUOP :

$$\text{KUOP} = \frac{\sqrt[3]{T_{eb} (^{\circ}\text{R})}}{\text{SpGr } 60/60} \quad (23)$$

où  $T$  est la température d'ébullition exprimée en degrés Rankin. La nature chimique d'un hydrocarbure peut se repérer par la valeur correspondante de son KUOP :

$K = 13$  : paraffiniques normaux et isoparaffiniques.

$K = 12$  : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

$K = 11$  : naphthéniques purs ou aromatiques légèrement substitués.

$K = 10$  : aromatiques purs.

Le sens de variation de KUOP est représenté sur la figure 10.

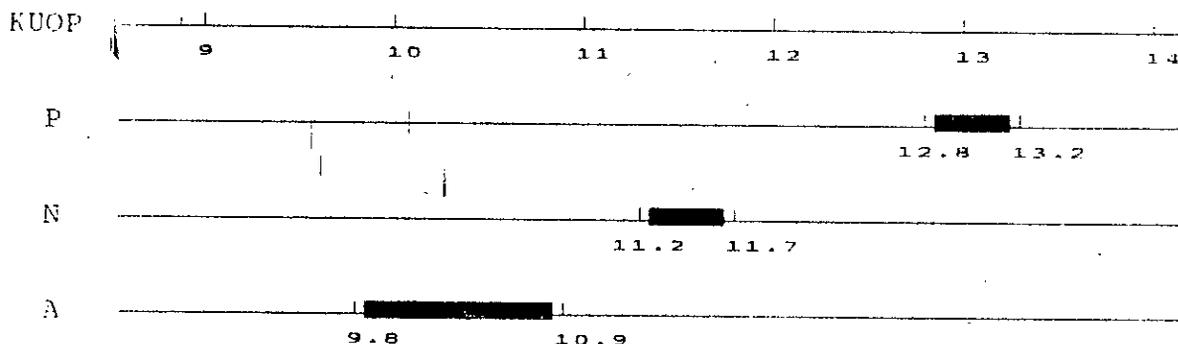


Figure 10

Ici l'interférence des différentes familles des corps purs ne sera signalée que pour les corps lourds. Il en va autrement des hydrocarbures mixtes qui remplissent en fait le domaine et principalement les zones laissés libres par les hydrocarbures purs.

### III.3.4- Propriétés critiques

La connaissance des propriétés critiques des substances pures, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières est d'une grande importance pour corrélérer ou estimer les propriétés inaccessibles.

#### III.3.4.1- Hydrocarbure pur

La température et la pression étant des caractéristiques physiques des hydrocarbures définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au delà du quel le changement de phases n'est plus observé. Ce point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur: densité; indice de réfraction. En particulier en ce point la chaleur de vaporisation devient nulle. pour chaque famille d'hydrocarbure, les points critiques sont régulièrement distribués sur les courbes dans le diagramme tension de vapeur-température.

Pour l'estimation de ces propriétés critiques, plusieurs relations ont été proposées, entre autres:

\* la relation de LYDERSEN:

$$T_c = T_{eb} [0.567 + \Sigma \Delta T - (\Sigma \Delta T)^2 - 1] \quad (^\circ K) \quad (24)$$

$$P_c = M (0.34 + \Delta P)^{-2} \quad (\text{atm}) \quad (25)$$

$$V_c = 40 + \Sigma \Delta V \quad (26)$$

\* la méthode de NOKAY

NOKAY donne une relation pour évaluer  $T_c$

$$\log T_c = A + B \log SpGr + C \log T_b \quad (27)$$

$T_c$  : température critique (K)

$T_b$  : température d'ébullition (K)

$SpGr$  : densité des hydrocarbures liquides à 60°F

A, B, C: constantes déterminées par Spencer et Daubert

La variation des propriétés critiques est représentée sur la figure 10.

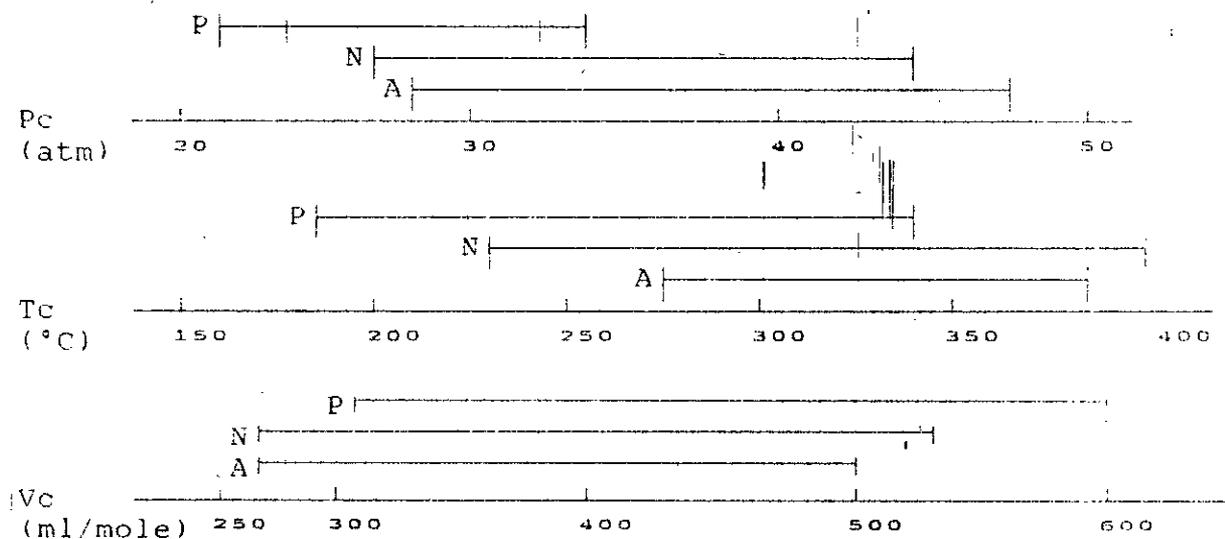


Figure 11

Pour les trois propriétés critiques il existe une interférence qui est plus importante pour les familles mixtes.

### III.3.4.2- Fractions pétrolières

Pour une fraction, la courbe de tension de vapeur se décompose en deux courbes (bulle et rosée) définissant ainsi un domaine d'existence liquide et vapeur. La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoignent en un point "C" qui définit les coordonnées critiques du mélange ( $T_c$  et  $P_c$ ). Puisque nous avons cherché à représenter une fraction pétrolière par un hydrocarbure pur ayant des propriétés moyennes de cette fraction, on définit des coordonnées critiques fictives,

- température pseudo-critique  $T_{pc}$

- Pression pseudo-critique  $P_{pc}$

correspondant au point critique "C" d'un hydrocarbure moyen représentatif de la fraction pétrolière dans le diagramme de C.O.X. ces coordonnées pseudo-critiques seront utilisées dans les calculs de la même manière que les coordonnées critiques et en particulier définiront pour la fraction ses coordonnées réduites  $tr$  et  $Pr$  (figure 12).

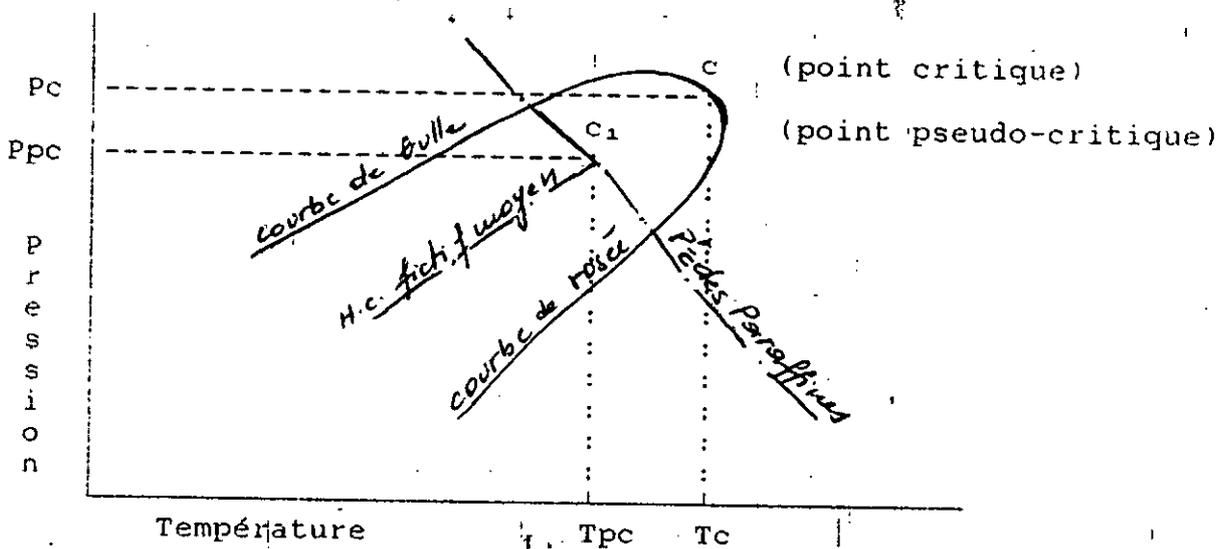


Figure 12: Points critiques et pseudo-critique d'un mélange

### Règle de MAXWEL.

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température et à la même pression réduite.

Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée et ensuite sa chaleur molaire de vaporisation.

#### - Hydrocarbures purs:

Pour les hydrocarbures purs, il est possible d'estimer la chaleur de vaporisation en faisant appel à:

#### \* La loi des états correspondants:

$$\frac{d(\ln P_{vPr})}{d(1/Tr)} = - \frac{\Delta H_v}{RT_c} \cdot \frac{1}{Z_v} \quad (28)$$

- L'enthalpie réduite de vaporisation ( $-\Delta H_v/RT_c$ ) est dans ce cas fonction de deux paramètres qui sont :

$$Z_v \text{ et } \frac{d(\ln P_{vPr})}{d(1/Tr)} \quad (29)$$

#### \* La corrélation de PITZER.

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique (dont la courbe est donnée dans la littérature) et la température réduite  $Tr$ .

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1-Tr)^{0.354} + 10.95 w (1-Tr)^{0.456} \quad (30)$$

#### \* La corrélation de RIDEL:

$$\Delta H_v = 1.095 RT_c \left[ T_{br} \frac{(\ln P_c - 1)}{0.930 - T_{br}} \right] \quad (31)$$

L'erreur vraie de 1 à 4% selon la famille d'hydrocarbure considérée.

\* Relation de WATSON-THEISSEN

Elle décrit la variation de Hv avec la température. La chaleur latente de vaporisation décroît avec la température et s'annule au point critique.

$$\Delta H_{V2} = \Delta H_{V1} \left( \frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right)^n \quad (32)$$

En général on prend  $n = 0.38$

Certains auteurs font varier  $n$  en fonction de la température sous la forme d'un polynôme:

$$n = A + BTr + CTr^2 \quad (33)$$

\* La corrélation de CHEN:

$$\Delta H_v = \frac{R \cdot T_c \cdot T_{br} \cdot 3,978 - 3,938 - 1,555 \cdot \ln P_c}{1,07 - T_{br}} \quad (34)$$

Dans les 2 relations on a :

$T_c$  : Température critique

$R$  : Constante des gaz parfaits

$P_c$  : Pression critique

$T_{br}$ : Température réduite rapportée à la température d'ébullition normale

- Mélange d'hydrocarbures purs

En ce qui concerne les mélanges de compositions connues, il est possible de connaître la chaleur de vaporisation des constituants.

Les règles d'additivité des enthalpies sont les suivantes :

\* en phase liquide, l'enthalpie molaire d'un mélange est égale à la somme des produits des enthalpies molaires des constituants par leur fraction molaire. cette loi est valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal, c'est-à-dire qu'il n'existent pas de chaleur de mixtion. Toutefois, les déviations par rapport à l'idéalité, même au-delà du point critique, restent faible en générale, surtout dans le cas de mélange d'hydrocarbures de la même famille.

\* en phase vapeur, sous basse pression (0-1atm), les enthalpies sont également additives comme en phase liquide. A température constante, la variations d'enthalpie d'un mélange avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant le même poids moléculaire.

### - Fractions pétrolières

Pour les fractions pétrolières, mélanges de nombreux constituants inconnus, il est impossible d'avoir des valeurs réelles par les méthodes qu'on utilise pour les corps purs, on a alors recours à des abaques construites à partir de corrélations basées sur la loi des états correspondants.

#### III.3.5.2- Tension de vapeur

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour un équilibre thermodynamique.

Généralement, pour les composés organiques, on utilise l'équation d'Antoine dans laquelle les tensions de vapeur sont exprimées en "mm Hg" et les températures en "°C":

$$\log TV = A - \frac{B}{t + C} \quad (35)$$

Les valeurs des constantes A, B et C sont données dans la littérature pour chaque corps pur [4].

#### \* D'un mélange de corps purs:

La tension de vapeur est une propriété additive. Cette additivité de tensions de vapeur vraie met en cause des molécules, par conséquent, il faut pondérer cette propriété, en fonction du pourcentage moléculaire de chaque constituant. Comme le prévoit la loi de RAOULT pour les solutions idéales:

$$(T_{vv})_m = \sum (T_{vv})_i X_i \quad (36)$$

$(T_{vv})_m$  et  $(T_{vv})_i$ : Tension de vapeur vraie du mélange et du constituant  $i$  à  $T_0$ .

$X_i$ : Fraction molaire de  $i$  dans le mélange.

#### \* D'une fraction pétrolière.

La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut se mesurer comme celle d'un corps pur.

L'étude des équilibres liquide-vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée.

En l'absence de données de tension de vapeur Reid pour l'essence, l'abaque permet son estimation à partir de la connaissance des poids ASTM 5% et 20% évaporés.

Nous représentons sur la figure 14, le sens de variations de la tension de vapeur.

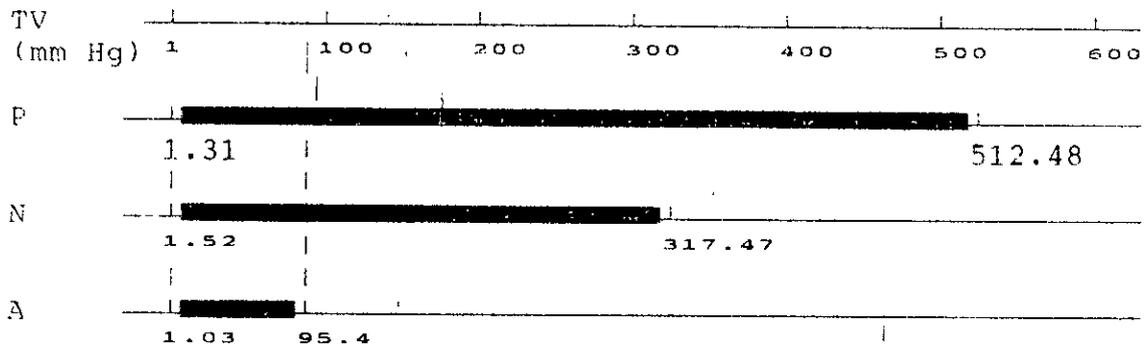


Figure 14

Il existe une interférence des différentes familles d'hydrocarbures qui est plus complexe quand il s'agira d'hydrocarbures mixtes.

### III.3.5.3- Chaleur spécifique

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'une substance pour augmenter sa température d'un degré. Elle s'exprime en cal/g°C ou en BTU/lb°F.

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P \quad (37)$$

H: enthalpie du système  
U: désignant l'énergie interne  
V: le volume

Elle dépend aussi de la température, on estime généralement la chaleur spécifique par l'équation empirique:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad T(K) \quad (38)$$

Les valeurs constantes a, b, et c sont données dans la littérature [6].

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers ( $C_5$ ). Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions, ce dont il est tenu compte par une courbe de correction en fonction du facteur de caractérisation.

La chaleur spécifique à pression constante à l'état vapeur est une fonction des mêmes variables, mais elle dépend en outre d'une façon très sensible de la pression.

Il est évident que pour des mélanges à nombre fini de constituants, la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants.

Nous représentons dans la figure 15 suivante, les valeurs de Cp pour les différentes familles, l'interférence étant importante, la contribution des familles mixtes ne perturbera pas les domaines déjà tracés.

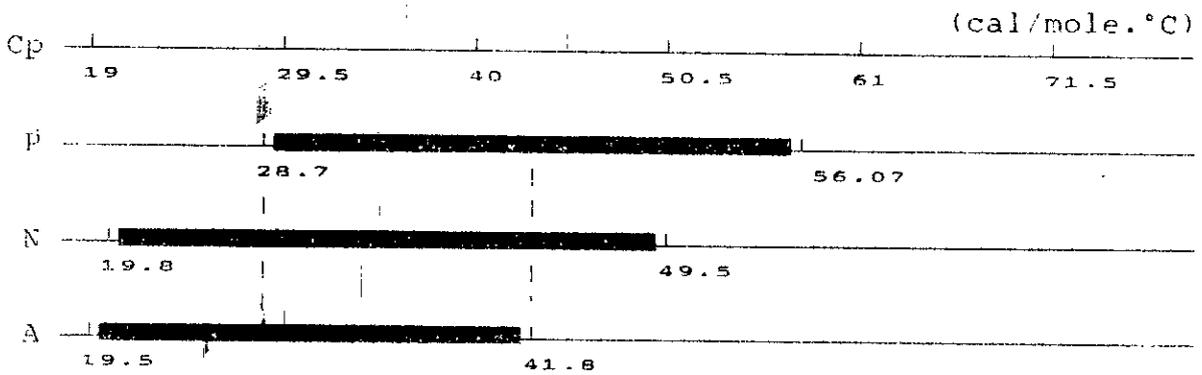


Figure 15

Il existe une interférence, pour les corps légers, se situant entre 28,7 et 41,8 (cal/mole.°C).

#### III.3.5.4- Chaleur de combustion

La chaleur de combustion pour les liquides organiques est obtenue à partir de la formule approchée de Kharrash (1929) à  $T = 298(K)$ .

$$\Delta H_c = - 26.050(4c + H - P) + \sum K_{ii} \quad (39)$$

Elle est exprimé en Kcal.mole<sup>-1</sup>.

26,050 Kcal/(mole.électron): chaleur de rupture des liaisons C-C et C-H et de formation ultérieure de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

4C-H: nombre d'électrons mobiles pour les n-alcanes.

P : nombre d'électrons partiellement déplacés dans la molécule du corps (par ex. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, P=0; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, P=2)

K<sub>i</sub> : nombre de substituants identiques.

i : la correction thermique correspondant au substituant considéré [6].

Nous représenterons sur la figure 16 le sens de variation de la chaleur de combustion.

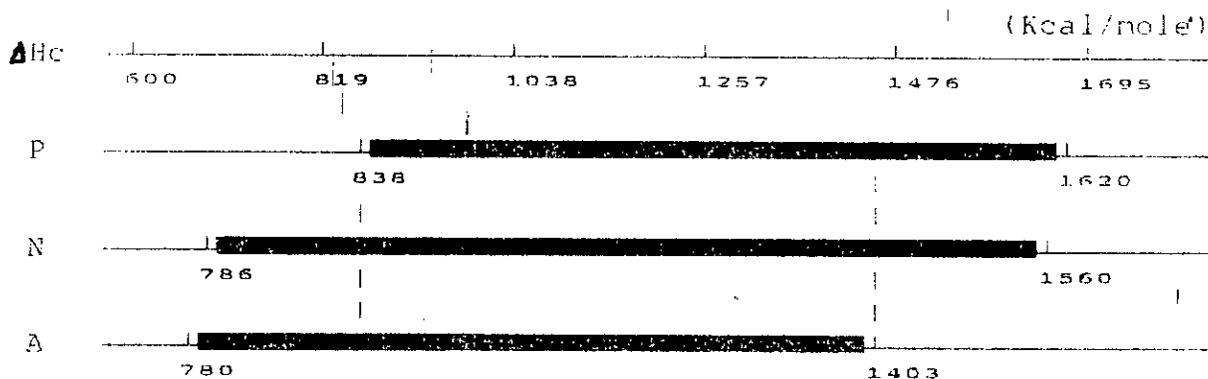


Figure 16

Il ne sera pas possible de distinguer entre un hydrocarbure en terme d'appartenance à une famille donnée. Ceci est dû à l'interférence se situant entre (838 et 1403 Kcal/mole).

### III.3.6- Le volume molaire [14].

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

$$* VM = \frac{M}{d}$$

M : masse molaire

d : densité

\* TYN et CALCUS donnent une relation qui relie le volume critique  $V_c$  au volume molaire VM.

$$VM = 0,285 V_c^{1,048} \quad (41)$$

L'erreur maximale est de 3% .

Quelques théoriciens ont proposé une méthode fidèle pour le calcul des volumes molaires pour une large variété de structures.

Les volumes molaires des hydrocarbures liquides sont exprimés en  $ml.g^{-1}.mole^{-1}$  et peuvent être calculer à partir des équations suivantes:

$$* A 20^{\circ}C \text{ et } 1atm$$

$$VM = 16,28N_1 + 13,15N_2 + 9,7N_3 - 6,2N_4 + 31,2 \quad (42)$$

$$* A -253^{\circ}C \text{ et } 1atm$$

$$VM = 13,15N_1 + 11,13N_2 + 8,9N_3 - 4,0N_4 \quad (43)$$

Ces relations ont été proposées par S.S.KURTZ, JR ET ALLBERT. SANKIN [10].

$N_1$  : nombre d'atomes de carbone dans la structure.  
 $N_2$  : nombre d'atomes de carbone dans le cycle.  
 $N_3$  : nombre d'atomes de carbone liés au cycle.  
 $N_4$  : nombre de double liaisons

Il est à signaler que le volume molaire est une propriété additive. Nous représenterons pour les trois familles d'hydrocarbures les domaines de variation du VM (figure 17).

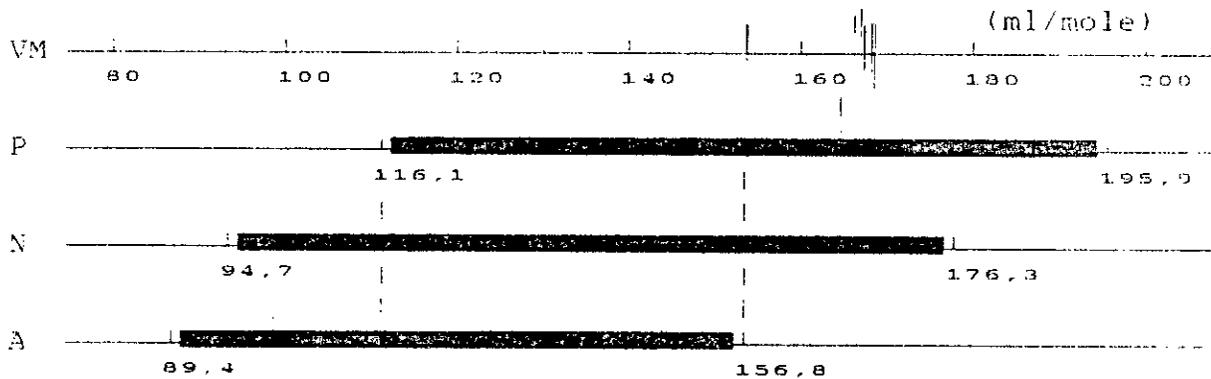


Figure 17

Même remarque que pour la chaleur de combustion. Entre 116,1 et 156,8, on ne peut pas faire la différence entre les familles.



partie  
experimentale

## INTRODUCTION

Dans cette partie expérimentale, plusieurs pétroles bruts seront considérés et pris en charge. Dans la partie calcul, les données expérimentales ont fait l'objet de travaux antérieurs [14]. Il nous a paru cependant intéressant, d'analyser un nouveau pétrole brut, afin d'en déduire toutes les propriétés les plus importantes, et pour quatre fractions, l'analyse en chromatographie en phase gazeuse a été faite

I- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DU PETROLE BRUT ROM-1 TEST 1-E PRELEVE A L'INTERVALLE DE COTE: (3564-3570)m ET (3577-3587)m.

Les caractéristiques physico-chimiques ont été effectuée selon les normes françaises AFNOR (tableau I).

-Densité à 15°C	0,8204	Norme AFNOR
-Viscosité cinématique en cst à 20°C	5,95	" "
à 37,8°C	4,50	" "
à 50°C	3,72	" "
-Teneur en eau (% vol)	0,4	" "
-Teneur en sédiment (% vol)	0,25	" "
-Teneur en soufre (% poids)	0,10	" "
-Résidu conradson (% poids)	1,32	" "
-Point de congélation (°C)	-42	" "
-Facteur de caractérisation (KUOP)	12,40	Abaque

tableau I

## Remarque

D'après ces analyses préliminaires, on remarque que le pétrole brut ROM-1 TEST 1-E est un pétrole léger. Son avantage réside de son faible résidu conradson ainsi qu'une faible teneur en soufre. Ce qui ne nécessite pas d'installation de désulfuration, la valeur de KUOP le situe dans les naphtés-paraffines.

## II- DISTILLATION "ASTM" DU PETROLE BRUT (Norme M.07.002)

Cette distillation menée selon le protocole décrit par la norme donne les résultats suivants: (tableau II)

V(cm <sup>3</sup> )	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
T(°C)	50	100	134	150	170	192	218	244	270	280

tableau II

Teb (°C)

DISTILLATION ASTM DU PETROLE BRUT ROM-1 TEST 1-E

Figure 18

300

200

100

0

10

20

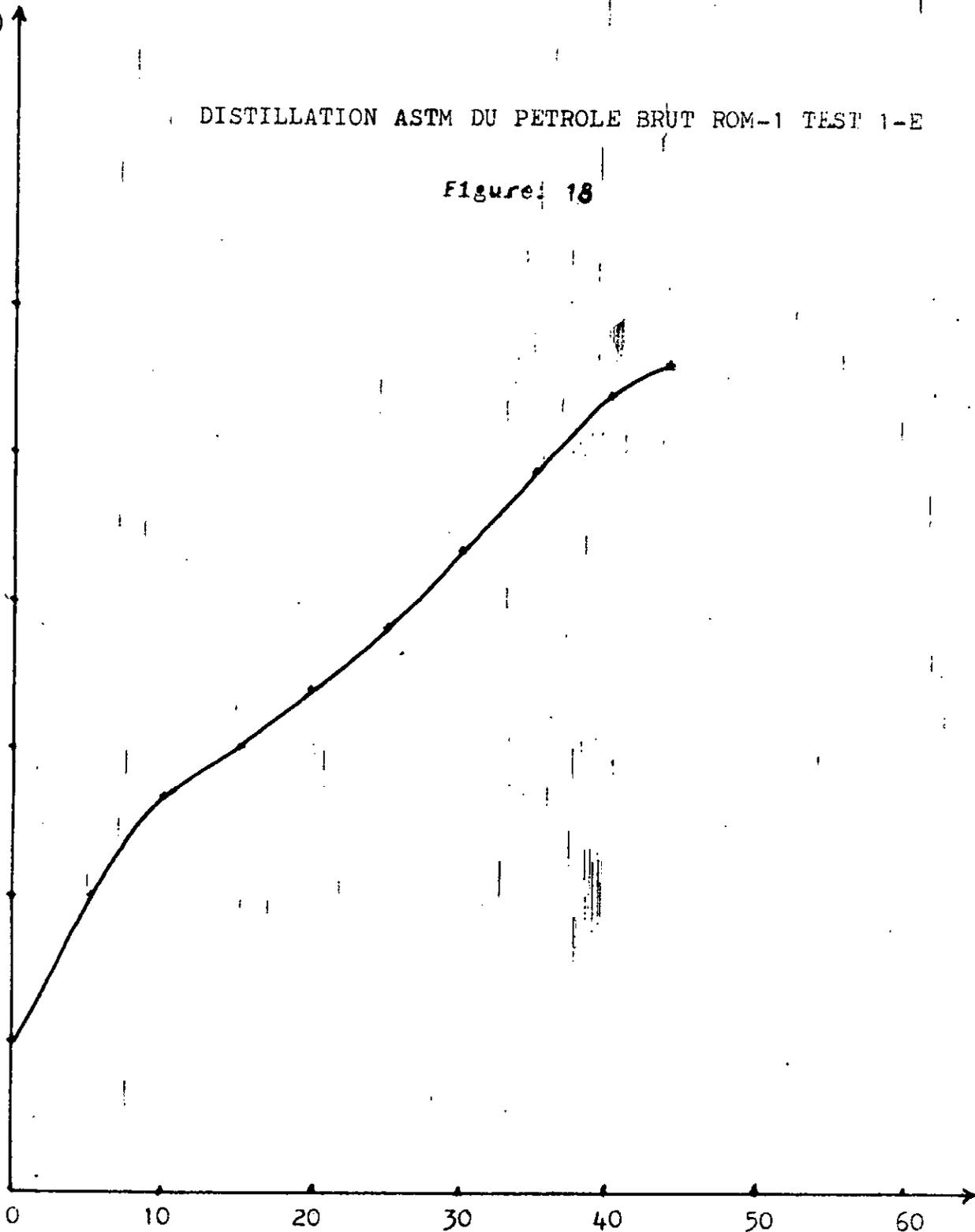
30

40

50

60

% volumique



nous remarquons que 30% du pétrole distille avant 218°C, ce qui veut dire que le % d'essence recueilli est élevé. Il est possible cependant que le point initiale soit plus bas du faite de la constitution en léger (figure 18).

### III- DISTILLATION "T.B.P." DU PETROLE BRUT

Nous avons effectué trois distillations successives pour notre pétrole brut l'une atmosphérique et les autres (deuxième et troisième), sous vide (100 mm Hg et 5 mm Hg). Les courbes de variation de température en fonction du pourcentage en poids du distillat ont été tracées.

#### III.1- Distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique s'est déroulé dans les conditions suivantes:

- Masse de la charge	:2755,3 g
- Volume du brut	:3,329 l
- Pression atmosphérique	:131,64 torr
- Taux de reflux	:15/50
- Masse du distillat	:969,01 g
- Masse du résidu	:805,7 g
- Poids du gaz	:356,4 g
- Perte	:624,19 g

Nous remarquons que les pertes est un peu élevées et ceci est dû au faite d'avoir une grande quantité de léger.(tableau III.1)

#### DISTILLATION ATMOSPHERIQUE DU PETROLE BRUT ROM-1 TEST 1-E

N° des flacons	Intervalle de température (°C)	Poids des fractions pétrolières (g)	%Poids
0	PI - 22,1	28,3	1,03
1	22,1- 28	19,9	0,72
2	28 - 32	17,5	0,63
3	32 - 36	22	0,79
4	36 - 40	5,6	0,20
5	40 - 44	2,7	0,09

tableau III.1

6	44 - 48	2,0	0,07
7	48 - 52	1,1	0,04
8	52 - 56	3,3	0,12
9	56 - 60	10,3	0,37
10	60 - 64	13,6	0,49
11	64 - 68	24,8	0,44
12	68 - 72	12,3	0,44
13	72 - 76	7,3	0,26
14	76 - 80	7,3	0,26
15	80 - 84	12,5	0,45
16	84 - 88	20,1	0,73
17	88 - 92	34,3	1,24
18	92 - 96	40,2	1,46
19	96 - 100	19,0	0,63
20	100 - 104	13,9	0,50
21	104 - 108	9,7	0,35
22	108 - 112	28,5	1,03
23	112 - 116	32,3	1,17
24	116 - 120	24,3	0,88
25	120 - 124	17,8	0,64
26	124 - 128	14,6	0,53
27	128 - 132	11,9	0,16
28	132 - 136	18,8	0,68
29	136 - 140	19,3	0,70
30	140 - 144	47,4	1,72
31	144 - 148	12,4	0,45
32	148 - 152	29,6	1,07
33	152 - 156	50,5	1,83
34	156 - 160	11,7	0,42
35	160 - 164	25,0	0,91
36	164 - 168	38,8	1,41
37	168 - 172	12,9	0,68
38	172 - 176	10,7	0,39
39	176 - 180	11,9	0,43
40	180 - 184	7,9	0,28
41	184 - 188	11,3	0,41
42	188 - 192	18,0	0,65
43	192 - 196	28,1	1,02
44	196 - 200	20,4	0,74
45	200 - 204	30,0	1,08
46	204 - 208	28,5	1,03
47	208 - 212	9,4	0,34
48	212 - 216	15,6	0,56
49	216 - 220	49,0	1,78
50	220 - 224	4,7	0,17

tableau III.1 (suite)

Distillat : 35,17 %  
 Résidu : 29,24 %  
 Perte : 22,65 %

### III.2- Distillation sous vide du résidu atmosphérique

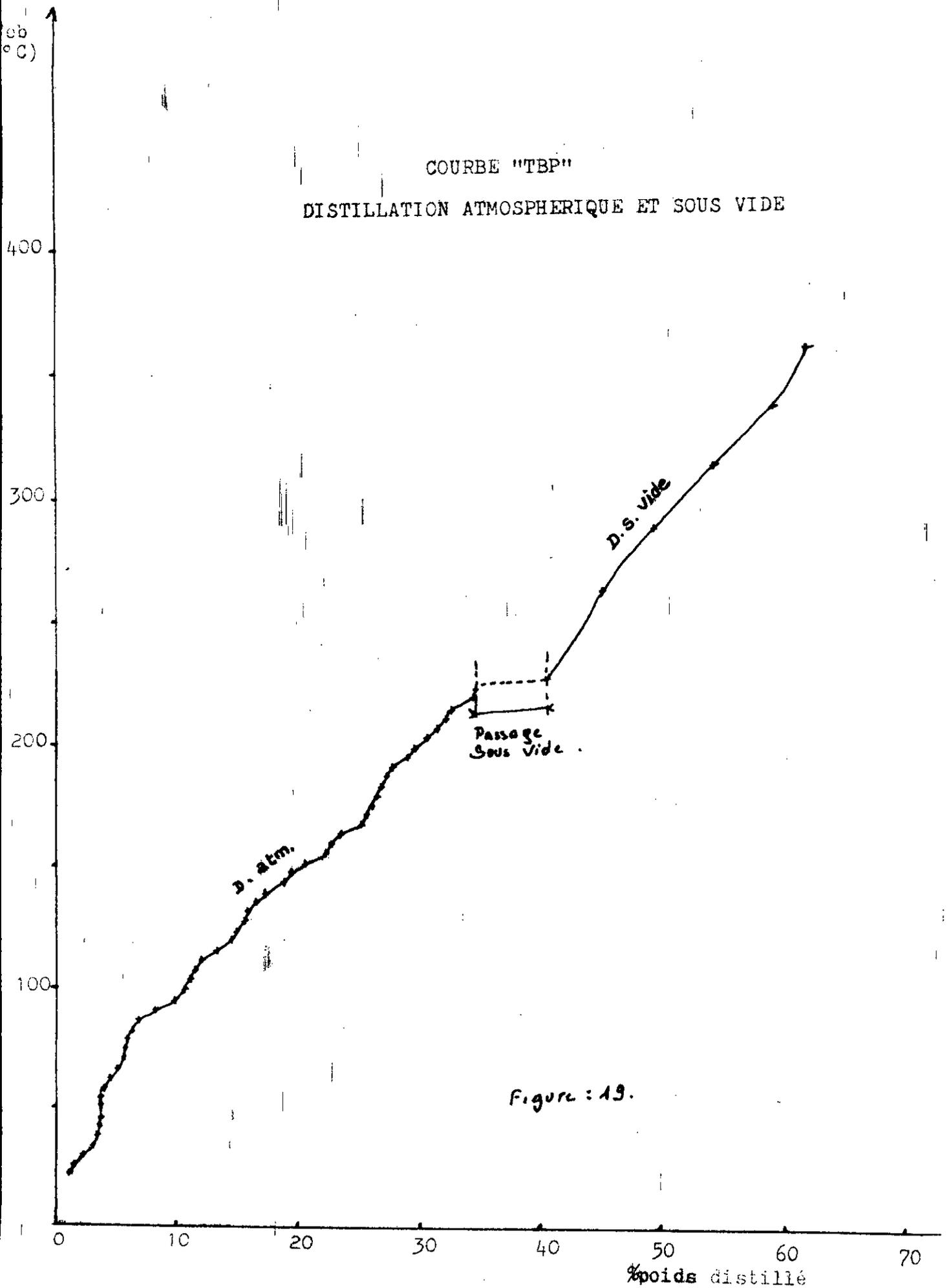
Nous avons conduit la distillation sous vide à une pression de 100 mmHg et ensuite à une pression de 5 mmHg dans les conditions suivantes:

- Charge ; résidu atmosphérique : 805,7 g
- Vide : 100 torr et 5 torr
- Domaine de température : 193 - 370°C
- Taux de reflux : 5
- Température du cryostat supérieur : 0°C
- Température du cryostat inférieur : 20 - 25°C
- Nombre de fractions recueillies : 7

Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau suivant:(tableau III.2) et (figure 19).

N°des frac-tions	Intervalle de température (P.atm) (°C)	Intervalle de température sous vide (°C)	Vide (torr)	Masse des fractions pétrolières	% Poids /charge
1	193/225	123,7/152,5	100	46,9	1,70
2	225/250	152,5/176,0	100	118,4	4,29
3	250/275	176,5/198,7	100	123,8	4,49
4	275/300	198,7/143,9	5	118,9	4,31
5	300/325	143,9/164,3	5	130,4	4,73
6	325/350	164,3/184,9	5	132,1	4,79
7	350/370	184,9/202	5	73,2	2,65

tableau III.2



Poids du distillat recueillie : 743,7g correspond à 92,30%  
 Poids du résidu sous vide : 43,8g correspond à 5,43%  
 Poids des pertes : 18,2g correspond à 2,26%

#### IV- Analyse des fractions pétrolières issues de la distillation atmosphérique.

Les analyses sont faites dans des appareils normalisés, d'autres grandeurs sont obtenues par abaques où à l'aide de corrélations empiriques.

##### IV.1- Méthode utilisées

propriétés	Méthodes
Densité	Pycnomètre
Indice de réfraction	Réfractomètre
Masse molaire	Utilisation d'abaque et de corrélations empiriques
Pression critique	Utilisation de corréla. empiriques
Température critique	" " " "
Volume critiques	" " " "
Chaleur de vaporisation	" " " "
Chaleur spécifique	" " " "
Chaleur de combustion	" " " "
Réfraction molaire	" " " "
Volume molaire	" " " "

Pour l'analyse nous avons choisi les quatre fractions pétrolières (10, 18, 30 et 40) parcequ'elles décrivent correctement la courbe TBP de la distillation atmosphérique. (tableau IV.4)

## IV.2- Résultats de l'analyse des fractions "10, 18, 30, 40"

N° des fractions pétrolières	Fraction 10	Fraction 18	Fraction 30	Fraction 40
Pc (atm)	32,86	31,40	26,43	24,40
Tc (°C)	202,80	277,68	321,4	568,92
Vc (ml/mole)	320,70	388,09	488,64	564,40
d	-	0,73077	0,75906	0,78160
MM (g)	85	100	128	145
n	1,3783	1,4045	1,4229	1,4365
Hv(cal/mole)	80,44	78,13	70,13	64,49
Cp (cal/°C. mole)	32,85	34,94	45,86	51,98
Hc (Kcal/mole)	964,98	1097,27	1435,37	1573,60
RM	-	38,27	46,49	45,55
VM (ml/mole)	-	136,84	168,63	185,51
PA (°C)	tableau IV.2		41,0	43,6

## Commentaire

La densité (d) et le point d'aniline (PA) de la fraction "10" ainsi que le point d'aniline (PA) de la fraction "18" n'ont pas pu être déterminés expérimentalement à cause de la très faible quantité de produit disponible. La densité pourra être déterminée par calcul comme nous le verrons.

## IV.3- Analyse des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Le but de cette analyse chromatographique est de retrouver expérimentalement la composition des fractions légères du pétrole; l'appareil utilisé est un PYE UNICAM.

## Conditions chromatographiques:

- four : 35°C (10 min)  $\nearrow$  114°C ; 1,1 C/min  
 $\nearrow$  280°C ; 1,7 C/min
- injecteur : 250°C
- détecteur : 300°C
- gaz vecteur : He (2 bars)
- fuite : 1/100
- Colonne : phase.....OV1 (type PONA)  
longueur.....50 mètre  
épaisseur film.....0,5  $\mu$ m  
diamètre colonne.....0,2 mm

## IV.4- Résultats de l'analyse qualitative et quantitative des fractions pétrolières (10; 18; 30 et 40)

a- Flacon : 10; coupe 60  $\rightarrow$  64°C (tableau IV.4.a)

Famille	Paraffines	Naphtènes	Aromati- ques	Iso-paraf- fines	Inconnus
<C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>4</sub>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,10
C <sub>5</sub>	2,50	0,69	0,00	0,00	0,00
C <sub>6</sub>	24,75	68,02	2,46	1,44	0,00
C <sub>7</sub>	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>8</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>9</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>10</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
>C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Somme	25,30	68,71	2,46	1,44	0,10

tableau IV.4.a

Total des non identifiés : 0,10  
 Total pour les paraffines : 27,30  
 Total pour les iso-paraffines : 68,71  
 Total pour les naphtènes : 2,46  
 Total pour les aromatiques : 1,44

b- Flacon : 18 , coupe: 92 →96°C (tableau IV.4.b)

Famille	Paraffines	Naphtènes	Aromati- ques	Iso-paraf- fines	Inconnus
<C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>5</sub>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>6</sub>	3,44	0,82	6,76	0,52	0,00
C <sub>7</sub>	29,28	16,41	33,33	5,31	0,00
C <sub>8</sub>	0,00	3,67	0,42	0,00	0,00
C <sub>9</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>10</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
>C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Somme	32,76	20,90	40,51	5,83	0,00

tableau IV.4.b

Total des non identifiés : 0,00  
 Total pour les paraffines : 32,76  
 Total pour les iso-paraffines : 20,90  
 Total pour les naphtènes : 40,51  
 Total pour les aromatiques : 5,83

c- Flacon: 30 , coupe: 140 → 144°C (tableau IV.4.c)

Famille	Paraffines	Naphtènes	Aromati- ques	Iso-paraf- fines	Inconnus
<C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>6</sub>	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06
C <sub>7</sub>	0,32	0,10	1,05	0,46	0,05
C <sub>8</sub>	9,17	6,39	7,10	11,60	0,13
C <sub>9</sub>	19,65	18,18	13,58	2,50	0,40
C <sub>10</sub>	0,06	7,76	1,41	0,00	0,02
C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
>C <sub>11</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Somme	29,20	32,20	23,16	14,56	0,66

tableau IV.4.c

Total des non identifiés : 0,66  
 Total pour les paraffines : 29,20  
 Total pour les iso-paraffines : 32,43  
 Total pour les naphtènes : 23,16  
 Total pour les aromatiques : 14,56

d- Flacon: 40 , coupe: 180→184°C (tableau IV.4.d)

Famille	Paraffines	Naphtènes	Aromati- que	Iso-paraf- fines	Inconnus
<C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>6</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>7</sub>	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
C <sub>8</sub>	0,06	0,02	0,00	0,00	0,27
C <sub>9</sub>	0,15	0,21	0,34	1,41	0,35
C <sub>10</sub>	4,51	2,04	5,07	13,56	0,40
C <sub>11</sub>	18,38	14,38	10,53	5,15	4,92
>C <sub>11</sub>	2,54	5,73	2,48	0,00	0,40
Somme	25,63	22,38	18,46	20,12	6,33

Famille	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	>C <sub>11</sub>	Somme
IPNA C <sub>11</sub> +	2,81	1,33	2,94	7,08

tableau IV.4.d

Total des non identifiés : 6,33  
 Total pour les paraffines : 25,63  
 Total pour les iso-paraffines : 23,69  
 Total pour les naphtènes : 18,46  
 Total pour les aromatiques : 25,89

#### IV.5- Détermination de la composition des quatre fractions pétrolières par différentes méthodes

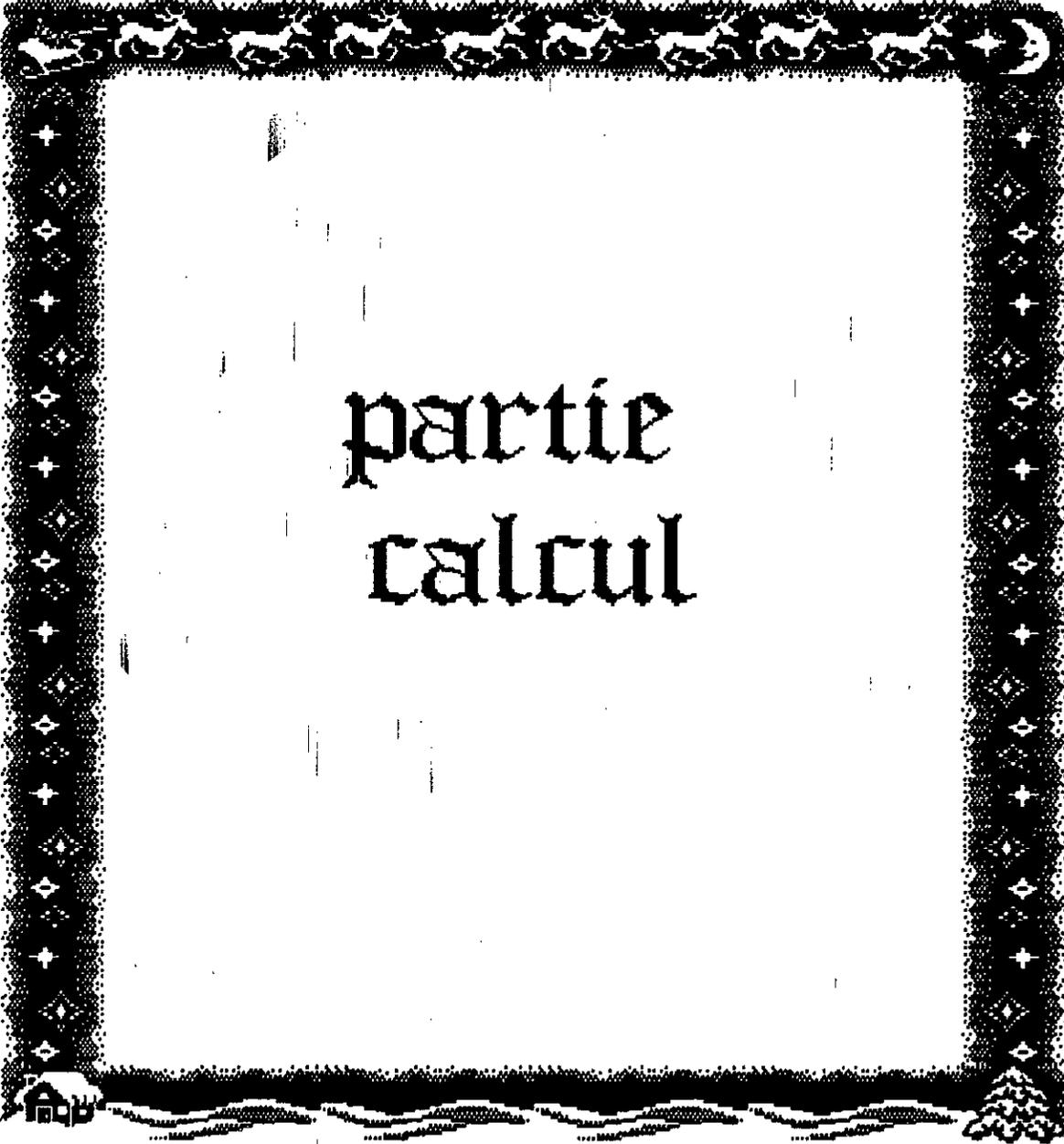
Cette détermination a été faite en utilisant trois méthodes la CPG, la méthode ndPA et la corrélation proposé 1: (tableau IV.5)

N° des fractions pétrolières		10	18	30	40
% Xp	CPG	96,10	53,70	62,00	52,60
	ndPA	-	-	42,97	44,09
	cor.1	-	-	28,60	33,60
% Xn	CPG	2,50	40,50	23,30	19,70
	ndPA	-	-	42,33	38,58
	cor.1	-	-	35,00	9,80
% Xa	CPG	1,40	5,80	14,70	27,60
	ndPA	-	-	14,68	17,33
	cor.1	-	-	36,00	56,60

tableau IV.5

#### Commentaire:

Il semble que la méthode la plus fiable dans ce cas, est la CPG (chromatographie en phase gazeuse). Du fait que les constituants "majeurs" de ces fractions sont déterminés. La méthode ndPA et la méthode par la corrélation s'éloignent notablement des valeurs de la CPG.



partie  
calcul

## I-DETERMINATION DES EQUATIONS RELIANT LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES POUR DES FRACTIONS PETROLIERES LEGERES DONT LA TEMPERATURE D' EBULLITION EST INFERIEURE A 200°C.

Les propriétés physiques considérées sont les suivantes: la densité  $d$ , la masse molaire  $MM$ , la température d'ébullition  $T_{eb}$ , les propriétés critiques  $P_c, T_c$  et  $V_c$ , l'indice de réfraction  $n$ , la tension de vapeur  $T_V$ , la chaleur de vaporisation  $H_v$ , le point de congélation  $C_g$ , la chaleur spécifique  $C_p$ , la chaleur de combustion  $H_c$ , la réfraction molaire  $RM$ , la viscosité absolue  $VA$ , la tension superficielle  $TS$ , la réfractivité intercepte  $R_i$ , le point d'aniline  $PA$ , le facteur de caractérisation  $KUOP$ , l'indice de corrélation  $I$  et le volume molaire  $VM$ .

A l'aide d'un calculateur type HP 9836, nous avons pu obtenir des équations, par la méthode d'interpolation du polynôme de Newton, reliant les propriétés physico-chimiques pour chacune des cinq familles d'hydrocarbures, soient: les paraffines, les naphènes, les aromatiques, les isoparaffines et les olefines [7]. Vingt propriétés ont été prises en considération.

Les équations mettant en évidence les variations de chacune des propriétés en fonction des autres avec les courbes y afférent ont été établies. Il est possible ainsi en connaissant une propriété d'en déduire les autres.

Les valeurs des propriétés physiques des corps purs, ont été retirées du Hand book of chemistry and physics [8], du livre de Maxwell: Data book on hydrocarbon [54] et de l'API: project 44 [7].

Ces vingt propriétés représentent environ 380 équations par famille, soit au total 1900 équations qu'il sera fastidieux de donner toutes, à titre d'exemple, nous donnons pour la densité les dix-neuf équations pour les cinq familles. La densité a été choisie à dessein, car c'est une propriété accessible expérimentalement, peut coûteuse et simple à mettre en oeuvre, ces équations ne sont pas faciles à exploiter, c'est pour cela que, nous donnons dans les figures suivantes la variation de ces propriétés en fonction de la température d'ébullition accessible elle aussi expérimentalement. L'avantage de ces courbes, c'est qu'elles donnent d'une façon usuelle immédiate l'influence de la propriété pour les différentes familles. On s'aperçoit que les sens de variation des propriétés vont tous dans le même sens, pour les différentes familles; de plus on s'aperçoit que certaines propriétés ont la même intensité de variation soit pour quelques familles entre elles (paraffines et isoparaffines) soit pour toutes les familles, comme dans le cas de la température d'ébullition en fonction de la tension de vapeur. (tableaux I.1 à I.5) et (figures 1 à 19).

Tableau I.1: Equations pour les différentes propriétés des paraffines.

$1.39043033778E-6 *Pc^5+- .000184735796307 *Pc^4+ .00975101410687 *Pc^3+$   
 $25574076339 *Pc^2+ 3.32650923114 *Pc+-16.4054326763$

$1.88870626039E-13 *Tc^5+-2.67270335872E-10 *Tc^4+ 1.52612511896E-7 *Tc^3+$   
 $52981449949E-5 *Tc^2+ .00780406146896 *Tc+ .0221600237287$

$-4.03403410491E-14 *Vc^5+ 18.98406636109E-11 *Vc^4+-7.78771521766E-8 *Vc^3+$   
 $.2174178389E-5 *Vc^2+- .00579514375629 *Vc+ .935036765549$

$-4.00245011681E-12 *MM^5+ 9.5335470589E-10 *MM^4+ 1.75979987307E-7 *MM^3+$   
 $.43612491255E-5 *MM^2+ .011313183108 *MM+ .160172026298$

$-3.04126742558E-13 *Teb^5+ 1.33774665293E-10 *Teb^4+-1.39640539239E-8 *Teb^3+$   
 $.02601354228E-6 *Teb^2+ .0013880443156 *Teb+ .575699040056$

$-8819.89007721 *n^5+ 61567.0092015 *n^4+-171897.415902 *n^3+ 239958.562352 *n^2+$   
 $-167472.313516 *n+ 46749.3368908$

$-5.08408180296E-11 *TV^5+ 3.72760468541E-8 *TV^4+-6.35153417697E-6 *TV^3+$   
 $000318904961524 *TV^2+- .00582775174136 *TV+ .733581745471$

$-3.21375842339E-8 *Hv^5+ 1.19623810709E-5 *Hv^4+- .00177689104936 *Hv^3+$   
 $131604842497 *Hv^2+-4.8633531706 *Hv+ 72.5497475501$

$-2.6420230194E-9 *Cg^5+ 2.59691317645E-6 *Cg^4+- .00101341067258 *Cg^3+$   
 $196186126798 *Cg^2+-18.8315128098 *Cg+ 717.213340496$

$-7.61330311943E-10 *Cp^5+ 1.0844428297E-7 *Cp^4+-2.52360743129E-6 *Cp^3+$   
 $00034264449411 *Cp^2+ .0253592845076 *Cp+ .176484492062$

$-2.96321255511E-17 *Hc^5+ 1.04468415237E-13 *Hc^4+ 2.58888334942E-11 *Hc^3+$   
 $.83558112606E-7 *Hc^2+ .00100035964574 *Hc+ .138169038116$

$-8.31331645406E-10 *RM^5+ 5.65179978541E-8 *RM^4+ 6.40543064034E-6 *RM^3+$   
 $000857076452128 *RM^2+ .0375048776499 *RM+ .102916452344$

$6.5677383032 *VA^5+-18.4265601113 *VA^4+ 20.4041370619 *VA^3+-11.371734844 *VA^2+$   
 $2+ 3.36998408038 *VA+ .250438392582$

$1.90061987227E-6 *TS^5+- .000188995596743 *TS^4+ .00750100321342 *TS^3+$   
 $148530029583 *TS^2+ 1.48038704728 *TS+-5.36434737112$

$1.0262104779E+12 *Ri^5+-5.36276412328E+12 *Ri^4+ 1.12098750041E+13 *Ri^3+$   
 $.17160895312E+13 *Ri^2+ 6.12257946638E+12 *Ri+-1.27981148621E+12$

---

$- .0198824868076 *PA^5+ 7.14988338893 *PA^4+-1027.99552995 *PA^3+ 73868.7282526$   
 $PA^2+-2.65283485612E+6 *PA+ 3.8091934489E+7$

$= 45962.0060031 *Kuop^5+-2.97415110405E+6 *Kuop^4+ 7.69787322561E+7 *Kuop^3+$   
 $9.96167314721E+8 *Kuop^2+ 6.44536850722E+9 *Kuop+-1.66804305847E+10$

$= 4.36654485674E+7 *I^5+-5.09226576256E+7 *I^4+ 2.37420141873E+7 *I^3+$   
 $5.53178172315E+6 *I^2+ 644100.21102 *I+-29982.3241069$

$= -8.19850065256E-13 *VM^5+-3.17700535692E-10 *VM^4+ 4.92061264376E-7 *VM^3+$   
 $.000161520873105 *VM^2+ .0228884841312 *VM+- .553862509776$

Tableau I.2: Equations pour les différentes propriétés des naphthènes.

$$= -1.20836313946E-5 *Pc^5+ .00212434422157 *Pc^4+- .14822737833 *Pc^3+ \\ 5.13163804569 *Pc^2+-88.1622392547 *Pc+ 602.229454847$$

$$= 5.100937921E-11 *Tc^5+-8.27121034084E-8 *Tc^4+ 5.32662870096E-5 *Tc^3+ \\ .0170241448695 *Tc^2+ 2.69960163421 *Tc+-169.116951374$$

$$= 1.34234803115E-12 *Vc^5+-2.83014791391E-9 *Vc^4+ 2.35250791914E-6 *Vc^3+ \\ .000962322475008 *Vc^2+ .193587372299 *Vc+-14.548764111$$

$$= 2.51759000233E-9 *MM^5+-1.35503828964E-6 *MM^4+ .000287886120968 *MM^3+ \\ .030156553324 *MM^2+ 1.55697846138 *MM+-30.9241326239$$

$$= 1.01134253759E-10 *Teb^5+-6.14444802977E-8 *Teb^4+ 1.43879127972E-5 *Teb^3+ \\ .00161283246121 *Teb^2+ .0861601533177 *Teb+- .977501191586$$

$$= -3.61102066515E+7 *n^5+ 2.57503910862E+8 *n^4+-7.34495732602E+8 *n^3+ \\ 1.04750543274E+9 *n^2+-7.46938429102E+8 *n+ 2.1304177754E+8$$

$$= -1.00921110495E-10 *TV^5+ 4.79639483613E-8 *TV^4+-5.74717329102E-6 *TV^3+ \\ .000229561128438 *TV^2+- .00336076398326 *TV+ .800087910982$$

$$= -5.19257941981E-7 *Hv^5+ .000199857982565 *Hv^4+- .0306350103298 *Hv^3+ \\ 2.33793673004 *Hv^2+-88.8444960154 *Hv+ 1345.95121558$$

$$= 4.37883411029E-8 *Cg^5+ 4.22443718471E-5 *Cg^4+- .0160632705318 *Cg^3+ \\ .01486129147 *Cg^2+-279.69107764 *Cg+ 10272.239937$$

$$= 1.74322718901E-7 *Cp^5+-3.12186859938E-5 *Cp^4+ .00218801505367 *Cp^3+ \\ .0748675712405 *Cp^2+ 1.24946353566 *Cp+-7.36487436778$$

$$= 1.52844635662E-14 *Hc^5+-9.16566356056E-11 *Hc^4+ 2.17016576265E-7 *Hc^3+ \\ .000253425114268 *Hc^2+ .145916040813 *Hc+-32.3680992438$$

$$= 6.44700448449E-7 *RM^5+- .000114518183938 *RM^4+ .00802899219751 *RM^3+ \\ 27752774999 *RM^2+ 4.72780323824 *RM+-30.9825902806$$

$$= -134.477736063 *VA^5+ 543.685358119 *VA^4+-856.448125219 *VA^3+ 655.626773952 \\ A^2+-242.893153309 *VA+ 35.3678630582$$

$$= .000674922362075 *TS^5+- .0824227984445 *TS^4+ 4.02205775126 *TS^3+ \\ .02993333455 *TS^2+ 1193.36777521 *TS+-5803.98897233$$

$$= 6.21610484904E+11 *Ri^5+-3.22585658042E+12 *Ri^4+ 6.69624097377E+12 *Ri^3+ \\ .95002553685E+12 *Ri^2+ 3.60670841707E+12 *Ri+-7.48677806508E+11$$

$$= 2.08282208475E-7 *PA^5+-4.08199932081E-5 *PA^4+ .00310430074666 *PA^3+ \\ 113702745576 *PA^2+ 1.98674398655 *PA+-12.2919004775$$

$$= 146.137830262 *Kuop^5+-8355.79706224 *Kuop^4+ 191084.357855 *Kuop^3+ \\ 2.18466240979E+6 *Kuop^2+ 1.24872094129E+7 *Kuop+-2.85468511832E+7$$

$$= -2.37621252205E+9 *I^5+ 3.03572718254E+9 *I^4+-1.55107269268E+9 *I^3+ \\ 1.96189065074E+8 *I^2+-5.05909270455E+7 *I+ 2.58363746249E+6$$

$$= 1.20446341424E-9 *VM^5+-8.31005256508E-7 *VM^4+ .000226827080949 *VM^3+ \\ .030603435196 *VM^2+ 2.04054677162 *VM+-53.0231487948$$

Tableau I.3: Equations pour les différentes propriétés des aromatiques

$d = 1.74032451064E-6 *Pc^4 + .000256178973422 *Pc^3 + .0139574096893 *Pc^2 + .333064869601 *Pc + 3.7936266966$

$d = 2.91407310202E-9 *Tc^4 + -3.99887147904E-6 *Tc^3 + .00205106313801 *Tc^2 + .46611750265 *Tc + 40.4698752105$

$d = 7.85604825117E-11 *Vc^4 + -1.22381705264E-7 *Vc^3 + 7.04785000869E-5 *Vc^2 + .0178175383107 *Vc + 2.53330011847$

$d = 2.68802715475E-8 *MM^4 + -1.16709052258E-5 *MM^3 + .00188094961813 *MM^2 + .133522723889 *MM + 4.38835969954$

$d = 2.39125756319E-9 *Teb^4 + -1.30610674303E-6 *Teb^3 + .000261518454034 *Teb^2 + .0228169979695 *Teb + 1.59610601171$

$d = 1.82082452604E+7 *n^4 + -1.08664249522E+8 *n^3 + 2.43184389704E+8 *n^2 + -2.41880764816E+8 *n + 9.02188718099E+7$

$d = 1.78096412781E-8 *TV^4 + -2.06324537993E-6 *TV^3 + 3.03275306031E-5 *TV^2 + .000641008387206 *TV + .855359821403$

$d = 1.05545871864E-6 *Hv^4 + .00034244570196 *Hv^3 + .0415139701455 *Hv^2 + .2.22809123201 *Hv + 45.5210670039$

$d = 4.79891363396E-6 *Cg^4 + .00391285382203 *Cg^3 + 1.17831361932 *Cg^2 + -155.798661142 *Cg + 7649.3443113$

$d = 1.05654586197E-6 *Cp^4 + .000133996935078 *Cp^3 + .00625251465012 *Cp^2 + .127569202089 *Cp + 1.82466973778$

$d = 1.78818398644E-12 *Hc^4 + -8.001024062E-9 *Hc^3 + 1.32674842369E-5 *Hc^2 + .00967744961531 *Hc + 3.4853424412$

$d = 2.06486353512E-6 *RM^4 + .000301431121884 *RM^3 + .0163324282467 *RM^2 + .389749110488 *RM + 4.32206795019$

$d = -88.4108454416 *VA^4 + 260.288482926 *VA^3 + -283.098844855 *VA^2 + 134.816427043 *VA + -22.8646757261$

$d = 3.26952583618 *TS^4 + -367.897905137 *TS^3 + 15523.4329484 *TS^2 + -291106.809902 *TS + 2.04708125608E+6$

$d = 1.16694233831E+10 *Ri^4 + -4.95356987216E+10 *Ri^3 + 7.88530000097E+10 *Ri^2 + -5.57873065863E+10 *Ri + 1.48007457623E+10$

$d = .000272988095238 *PA^4 + .0139341190476 *PA^3 + .262918583333 *PA^2 + 2.17430459524 *PA + 7.51147571429$

$d = .183882531251 *Kuop^4 + -7.69344906097 *Kuop^3 + 120.652328456 *Kuop^2 + -840.570954414 *Kuop + 2195.96341849$

$d = 1.44444444444E+8 *I^4 + -1.67262777778E+8 *I^3 + 7.26308994444E+7 *I^2 + -1.40169447633E+7 *I + 1.01439997682E+6$

$d = 1.27796253896E-8 *VM^4 + -6.4437137023E-6 *VM^3 + .00120518560519 *VM^2 + .0992270343072 *VM + 3.90010793447$

Tableau I.4: Equations pour les différentes propriétés des isoparaffines.

$d = -3.35798860571E-6 *Pc^5 + .000478618437122 *Pc^4 + -.0271569931275 *Pc^3 + .766628545494 *Pc^2 + -10.7741410981 *Pc + 61.0617010781$

$d = 1.1181878545E-12 *Tc^5 + -1.30597279788E-9 *Tc^4 + 5.98750751733E-7 *Tc^3 + -.000136352445603 *Tc^2 + .0164498780174 *Tc + -.26683685776$

$d = 1.21361575731E-12 *Vc^5 + -2.47666550507E-9 *Vc^4 + 2.0026603586E-6 *Vc^3 + -.000802967883801 *Vc^2 + .160267816279 *Vc + -12.1620774298$

$d = 3.36631207099E-10 *MM^5 + -1.65474799662E-7 *MM^4 + 3.22832339874E-5 *MM^3 + -.00314102378512 *MM^2 + .154937514019 *MM + -2.51092453482$

$d = 4.08268317841E-12 *Teb^5 + -1.5616181099E-9 *Teb^4 + 2.18860313776E-7 *Teb^3 + -1.64614123764E-5 *Teb^2 + .00164626772854 *Teb + .578895422757$

$d = 107129.672711 *n^5 + -736430.873383 *n^4 + 2.02462372775E+6 *n^3 + -2.78264094263E+6 *n^2 + 1.91192706104E+6 *n + -525384.691484$

$d = -2.52912021372E-14 *TV^5 + 9.15776962932E-11 *TV^4 + -7.30372159122E-8 *TV^3 + 1.70831393252E-5 *TV^2 + -.0014870683881 *TV + .718015017253$

$d = -3.00481102092E-7 *Hv^5 + .000116306250065 *Hv^4 + -.0179746280565 *Hv^3 + 1.38635701039 *Hv^2 + -53.3688778823 *Hv + 821.170965508$

$d = -1.09107258216E-7 *Cg^5 + 8.1277338973E-5 *Cg^4 + -.0239782756732 *Cg^3 + 3.50139136633 *Cg^2 + -253.042879182 *Cg + 7241.55190482$

$d = 3.81293079962E-8 *Cp^5 + -7.37360156383E-6 *Cp^4 + .000566045986671 *Cp^3 + -.021670549595 *Cp^2 + .420281620332 *Cp + -2.7159456513$

$d = -6.07463045217E-16 *Hc^5 + 3.29338455068E-12 *Hc^4 + -4.85193569245E-9 *Hc^3 + 6.60636544775E-6 *Hc^2 + -.00259472520128 *Hc + .804632909012$

$d = 8.66146918321E-8 *RM^5 + -1.46879166873E-5 *RM^4 + .000989240749761 *RM^3 + -.0332280724455 *RM^2 + .564416948547 *RM + -3.29471103383$

$d = 16.105013006 *VA^5 + -51.7582123047 *VA^4 + 63.6358544672 *VA^3 + -37.5775625828 *VA^2 + 10.8935363648 *VA + -.627849172547$

$d = 5.43056523146E-5 *TS^5 + -.00464681389473 *TS^4 + .156220542954 *TS^3 + -2.5706174072 *TS^2 + 20.6234253722 *TS + -63.5826400116$

$d = -7.54654621836E+13 *Ri^5 + 3.94703972942E+14 *Ri^4 + -8.2576095956E+14 *Ri^3 + 8.63787261732E+14 *Ri^2 + -4.51781917933E+14 *Ri + 9.45171205603E+13$

$d = -.00102440279965 *PA^5 + .419001611569 *PA^4 + -68.1202505393 *PA^3 + 5507.2842595 *PA^2 + -221564.794778 *PA + 3.55060021673E+6$

$d = -189.689011706 *Kuop^5 + 12492.1356356 *Kuop^4 + +328988.715311 *Kuop^3 + 4.33099466463E+6 *Kuop^2 + -2.85009326006E+7 *Kuop + 7.50045499947E+7$

$d = -1.93619172223E+6 *I^5 + 2.1940663428E+6 *I^4 + -993368.134298 *I^3 + 224595.32425 *I^2 + -25352.6416032 *I + 1143.29262766$

$d = 4.00730009056E-10 *VM^5 + -2.95457569572E-7 *VM^4 + 8.66873627968E-5 *VM^3 + .0126647459064 *VM^2 + .923813183361 *VM + -26.3627854921$

Tableau I.5: Equations pour les différentes propriétés des oléfines

$d = -3.84042258879E-6 *Pc^5 + .000561264195802 *Pc^4 + -.0324221486236 *Pc^3 + .926082769409 *Pc^2 + -13.0951769304 *Pc + 74.1503999153$

$d = -9.57852934068E-12 *Tc^5 + 1.31666588307E-8 *Tc^4 + -7.16287626064E-6 *Tc^3 + .0019247919411 *Tc^2 + -.254422792381 *Tc + 13.8334032644$

$d = 1.22713696981E-14 *Vc^5 + -3.37388898565E-11 *Vc^4 + 3.73790193737E-8 *Vc^3 + -2.11826847908E-5 *Vc^2 + .00642111304505 *Vc + -.153575164887$

$d = -1.16209020051E-11 *MM^5 + 4.97839441899E-9 *MM^4 + -6.64935617104E-7 *MM^3 + 2.79974489794E-6 *MM^2 + .00670648809524 *MM + .28021$

$d = -6.63384407106E-13 *Teb^5 + 3.37947694661E-10 *Teb^4 + -5.83978288493E-8 *Teb^3 + 1.57544467884E-6 *Teb^2 + .00110499112147 *Teb + .602105595418$

$d = -128717.265097 *n^5 + 898044.866704 *n^4 + -2.50611873448E+6 *n^3 + 3.49669422851E+6 *n^2 + -2.43930291188E+6 *n + 680637.078467$

$d = -1.33612910396E-11 *TV^5 + 1.21690192797E-8 *TV^4 + -2.57187847988E-6 *TV^3 + .000162137715206 *TV^2 + -.00388550378091 *TV + .741796927299$

$d = 5.21114753911E-8 *Hv^5 + -1.97857127292E-5 *Hv^4 + .00299795461033 *Hv^3 + -.226654427538 *Hv^2 + 8.54704028163 *Hv + -127.793571736$

$d = 4.79653894791E-10 *Cg^5 + -3.79975420321E-7 *Cg^4 + .000118817427646 *Cg^3 + -.018326098881 *Cg^2 + 1.39495591617 *Cg + -41.2912107091$

$d = -9.8600748057E-10 *Cp^5 + 2.45282907107E-7 *Cp^4 + -2.25701224848E-5 *Cp^3 + .000865394301637 *Cp^2 + -.00601184771881 *Cp + .424249046557$

$d = -4.22351000901E-16 *Hc^5 + 2.4117860242E-12 *Hc^4 + -5.32083411091E-9 *Hc^3 + 5.53127538742E-6 *Hc^2 + -.00246915383288 *Hc + .9452496796$

$d = -2.43667720229E-9 *RM^5 + 3.5063963001E-7 *RM^4 + -1.48590080898E-5 *RM^3 + -9.84078000877E-5 *RM^2 + .0238772281527 *RM + .22037766785$

$d = 5.59923166206E-6 *TS^5 + -.000551098380091 *TS^4 + .0215870182998 *TS^3 + -.420761699523 *TS^2 + 4.0944687002 *TS + -15.3274504445$

$d = 6.82981740494E+20 *Ri^5 + -3.58816813375E+21 *Ri^4 + 7.5404361695E+21 *Ri^3 + -7.92300910529E+21 *Ri^2 + 4.16249616278E+21 *Ri + -8.74737063347E+20$

$d = -.429889307208 *VA^4 + 1.37936535809 *VA^3 + -1.7255242419 *VA^2 + 1.05863506595 *VA + .45952486948$

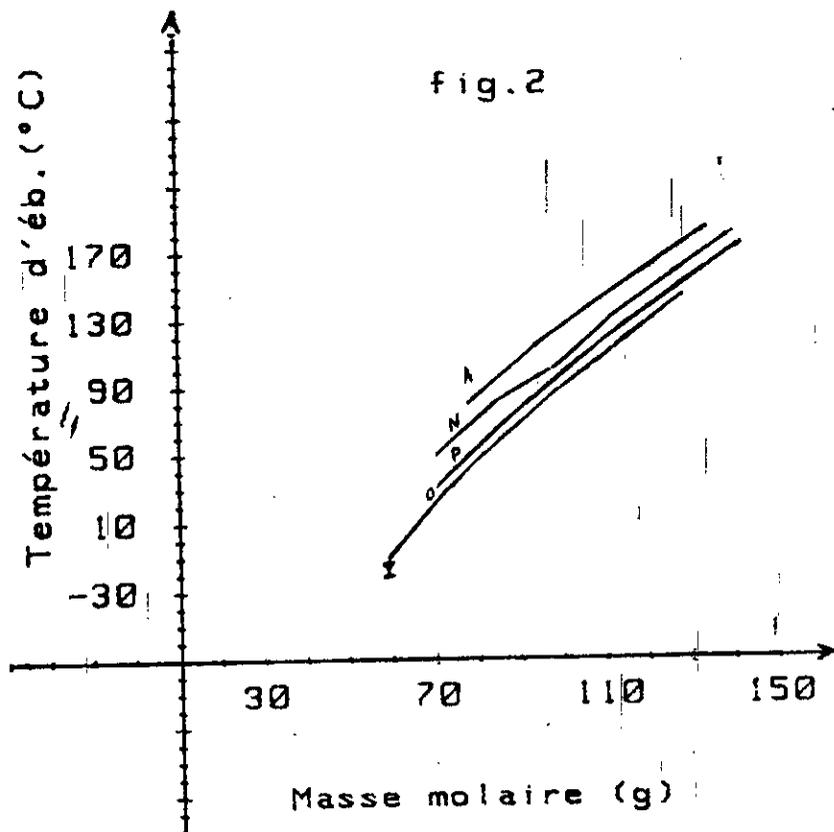
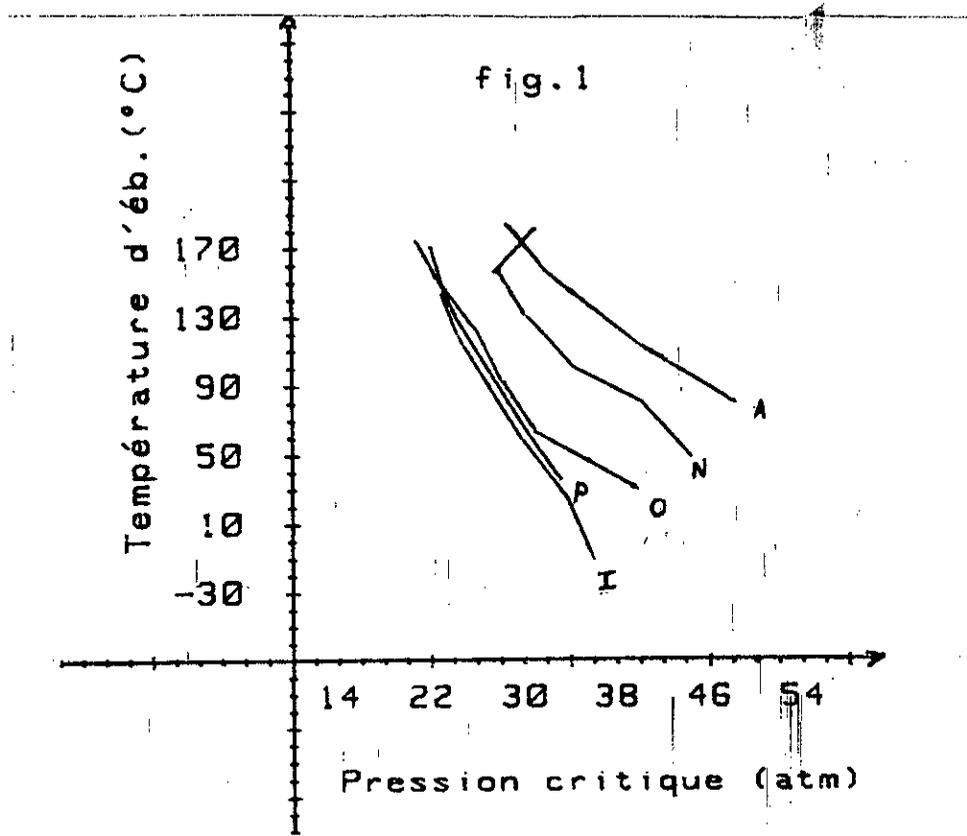
$d = -2.4495450454E-6 *PA^4 + .000295846788026 *PA^3 + -.0133192247933 *PA^2 + .268348211347 *PA + -1.36505182441$

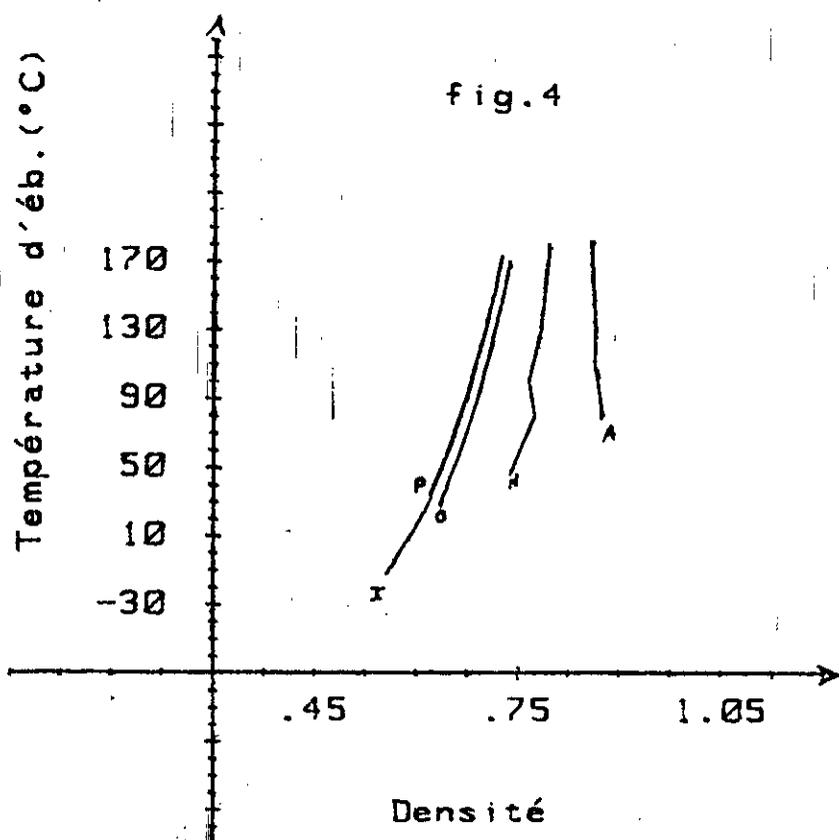
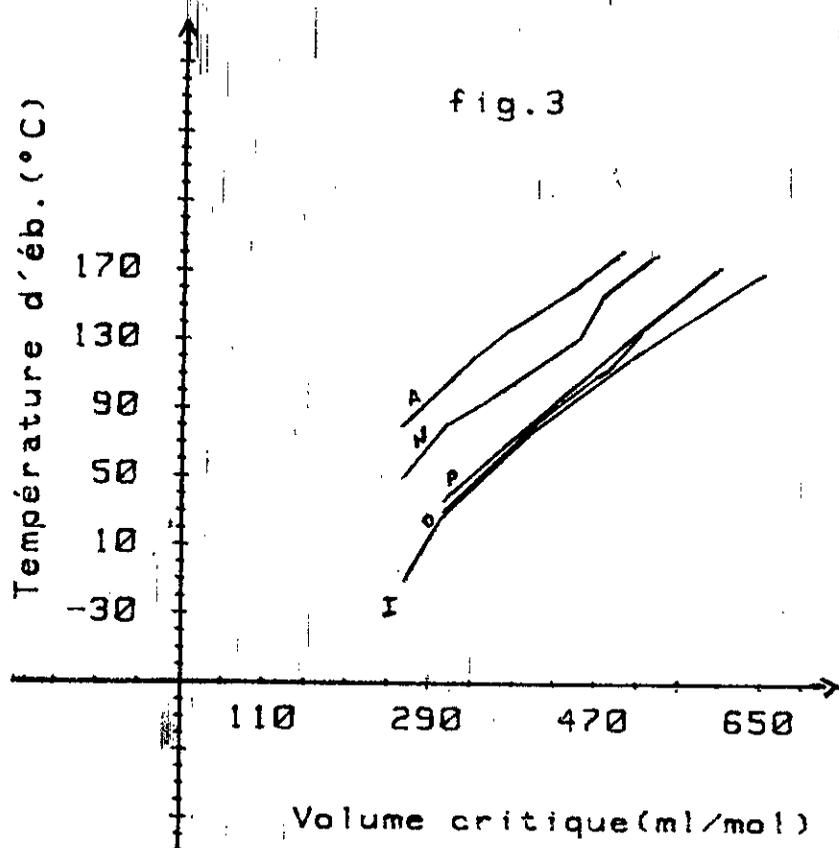
$d = 446122.909363 *Kuop^5 + -2.81995134108E+7 *Kuop^4 + 7.129840992E+8 *Kuop^3 + -9.01320589352E+9 *Kuop^2 + 5.69691867788E+10 *Kuop + -1.44029707145E+11$

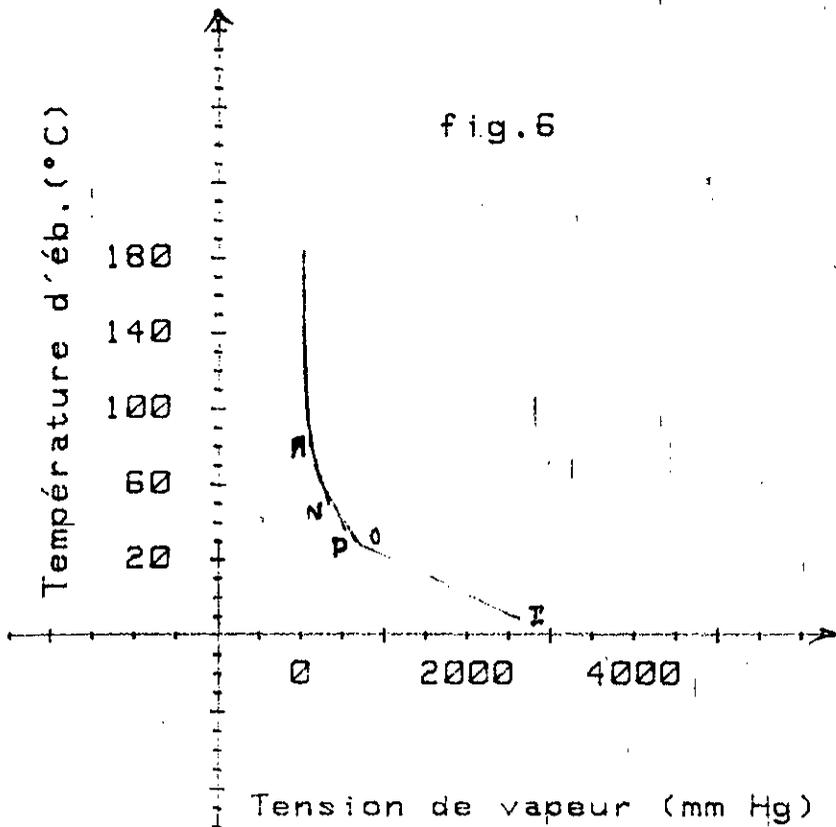
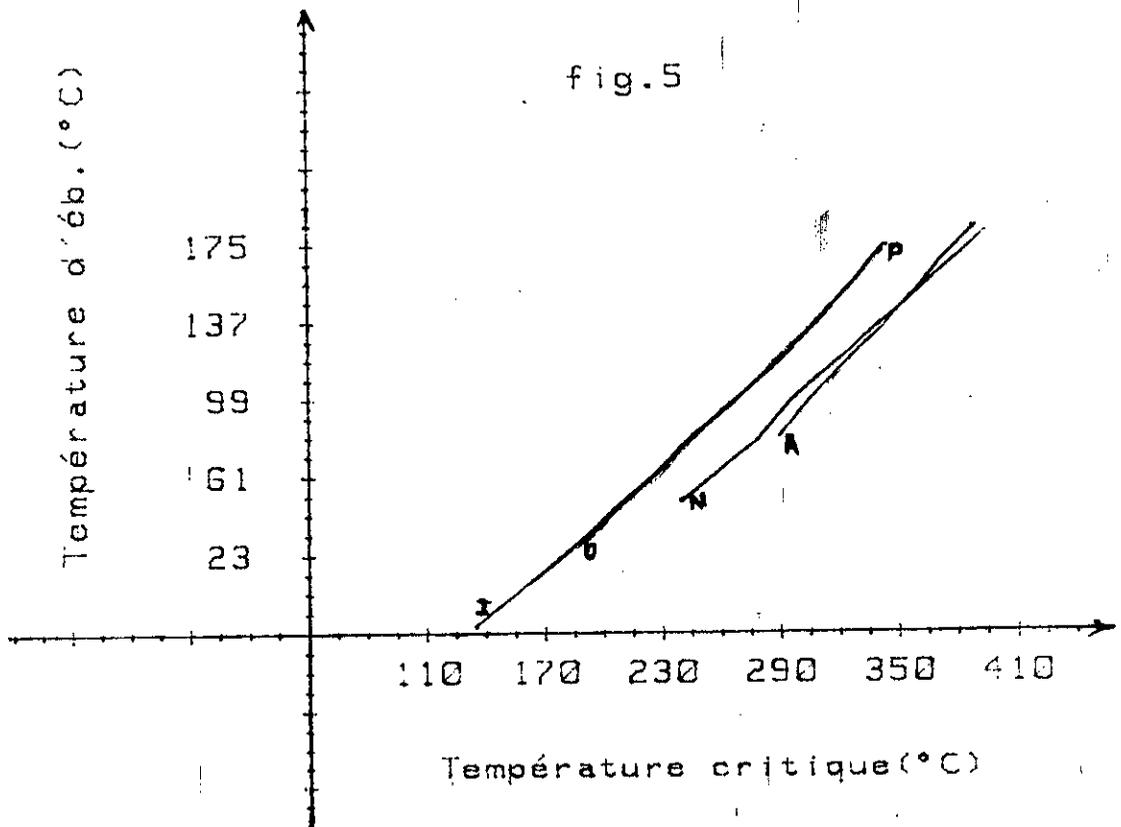
$d = -5.91378214835E+6 *I^5 + 7.27189294473E+6 *I^4 + -3.57323000062E+6 *I^3 + 877040.325223 *I^2 + -107525.471821 *I + 5268.14151303$

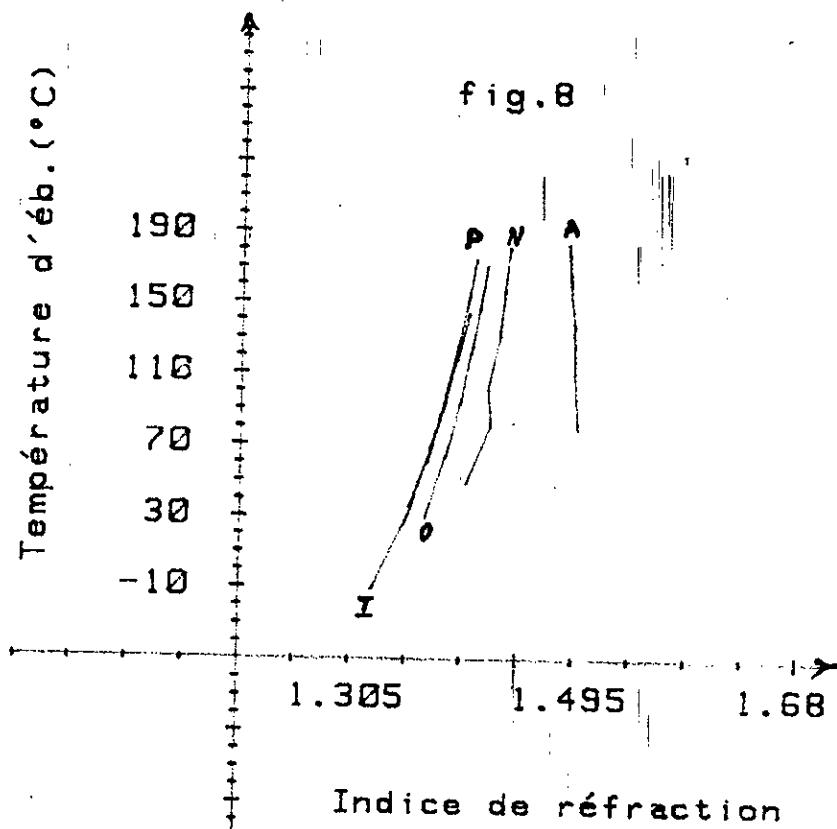
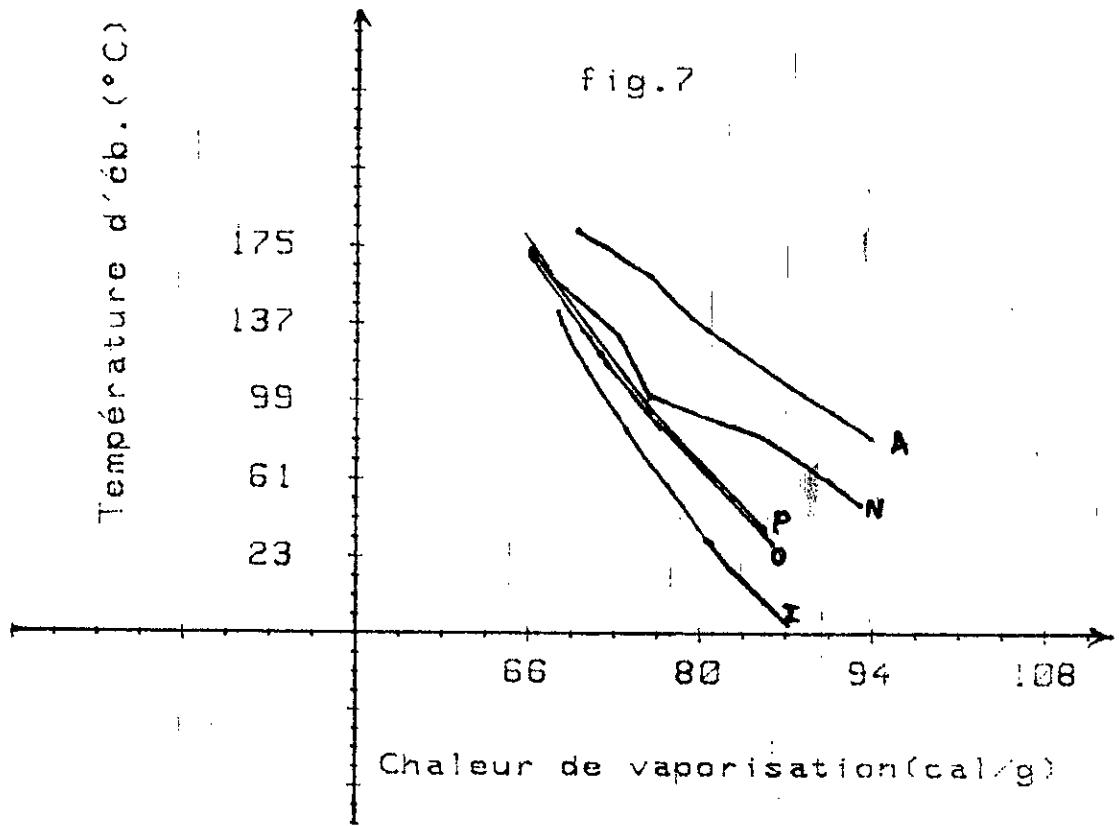
$d = -5.73674444551E-12 *VM^5 + 3.41092432787E-9 *VM^4 + -6.45767270315E-7 *VM^3 + 1.45390747051E-5 *VM^2 + .00881571849199 *VM + -.0582832712373$

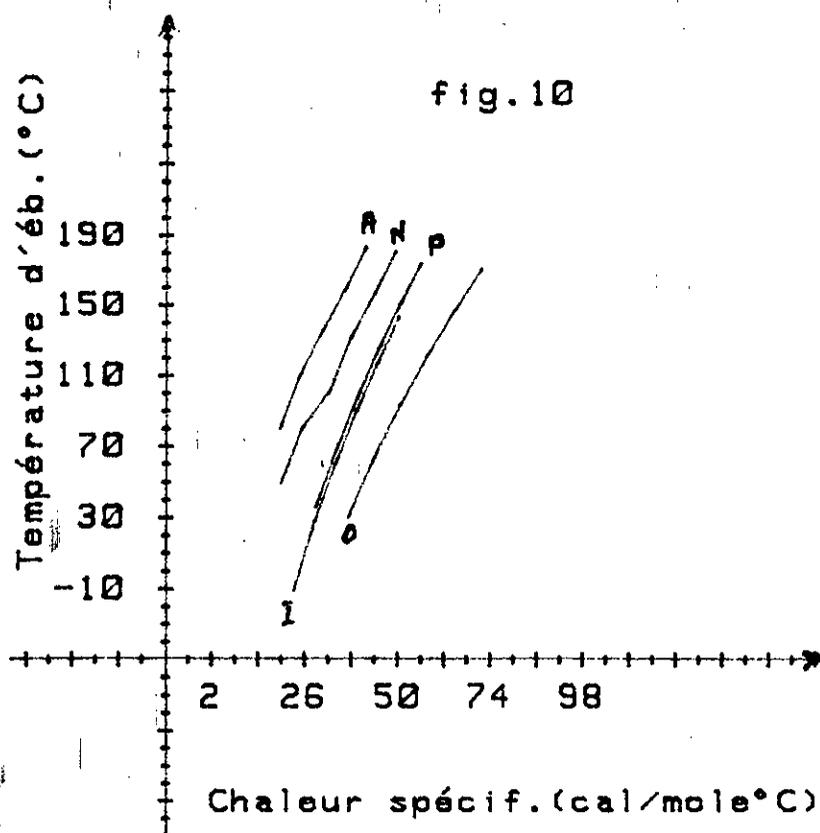
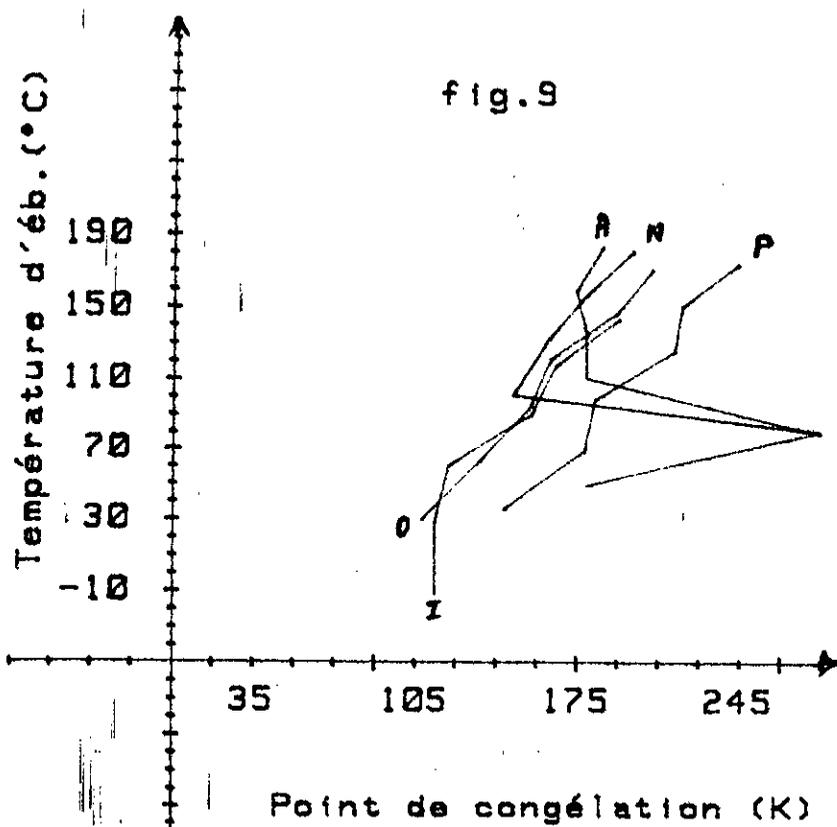
Application graphique des différentes équations du type  $Y_i=f(X_i)$

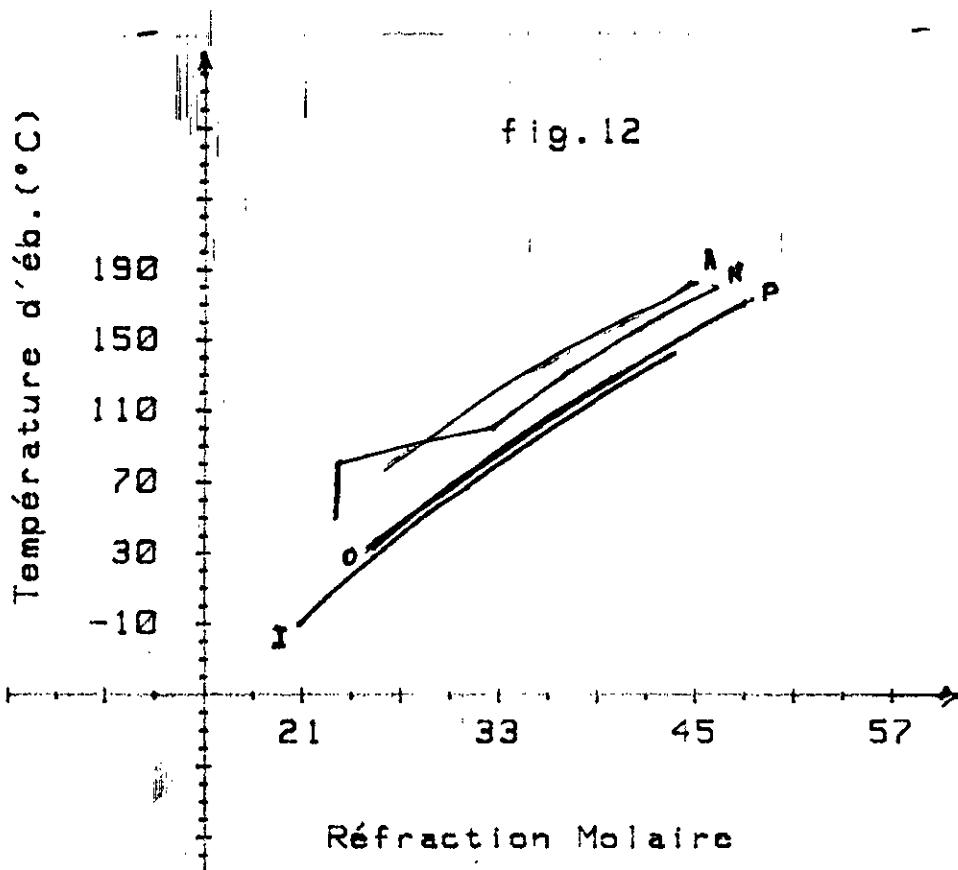
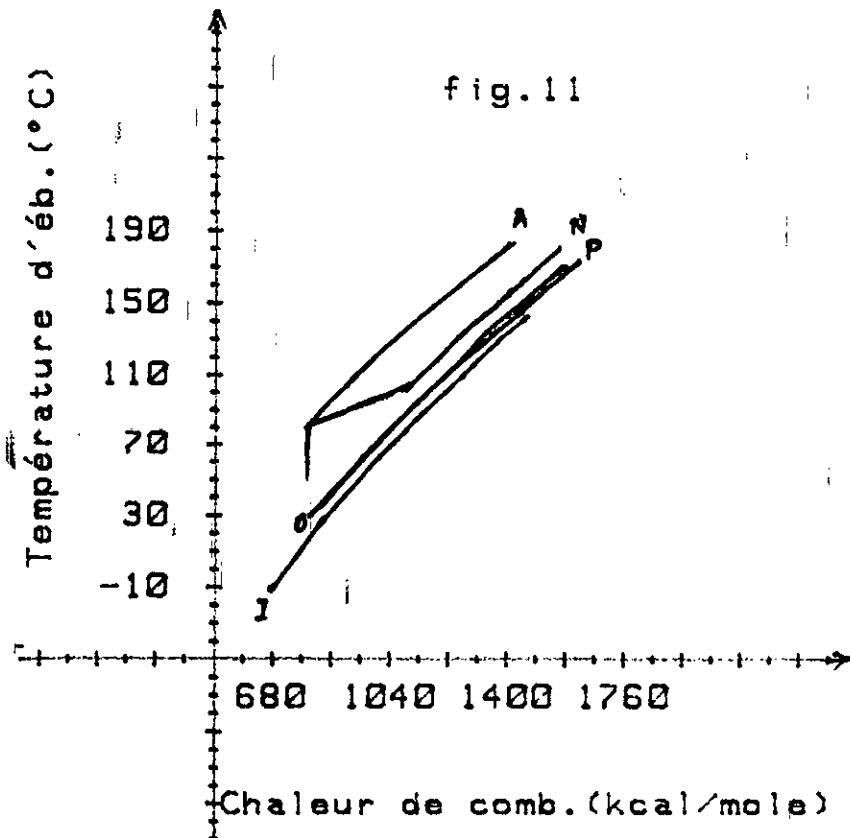


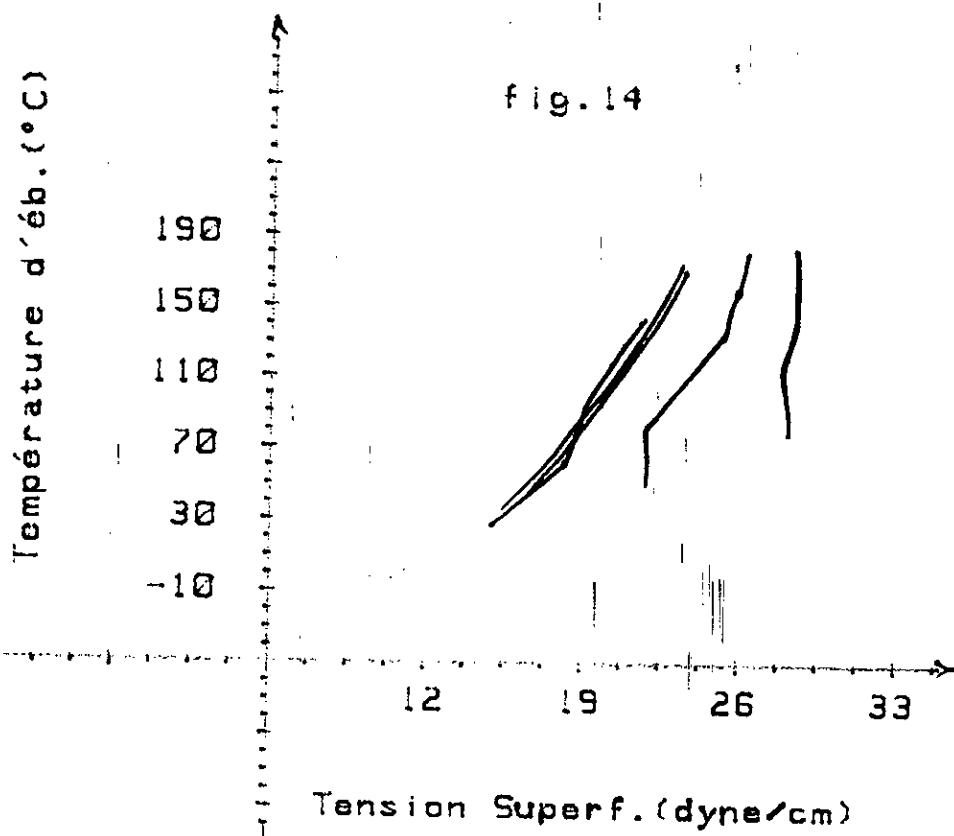
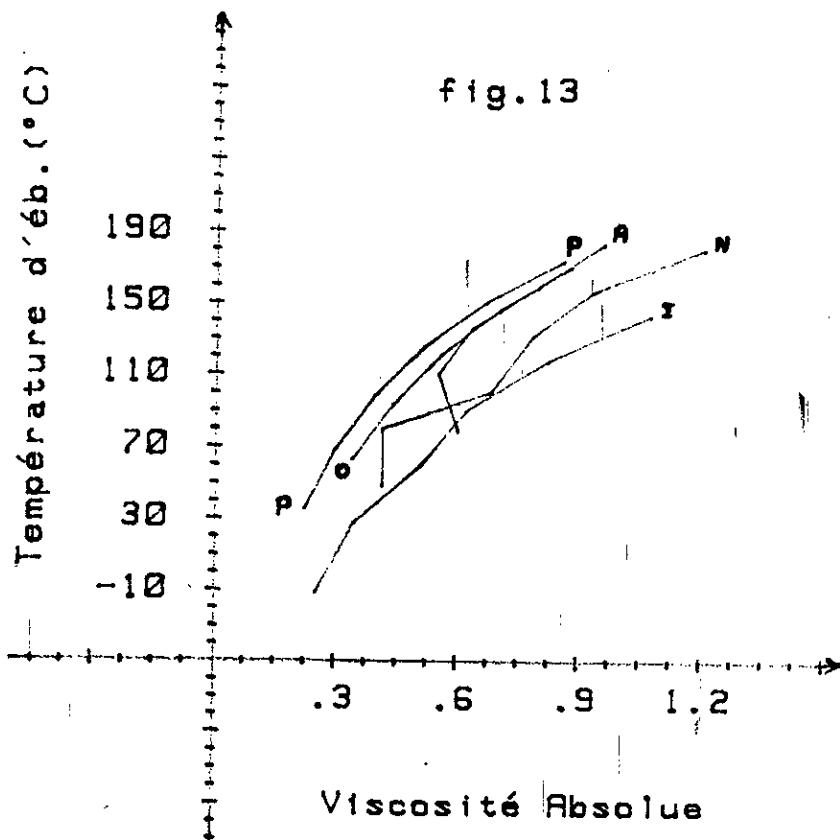


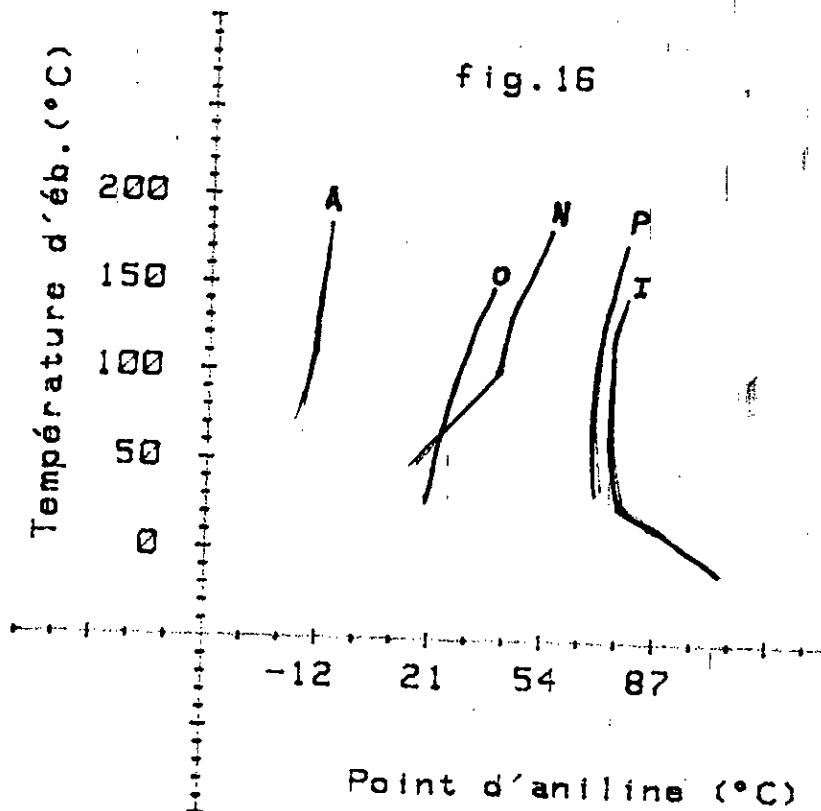
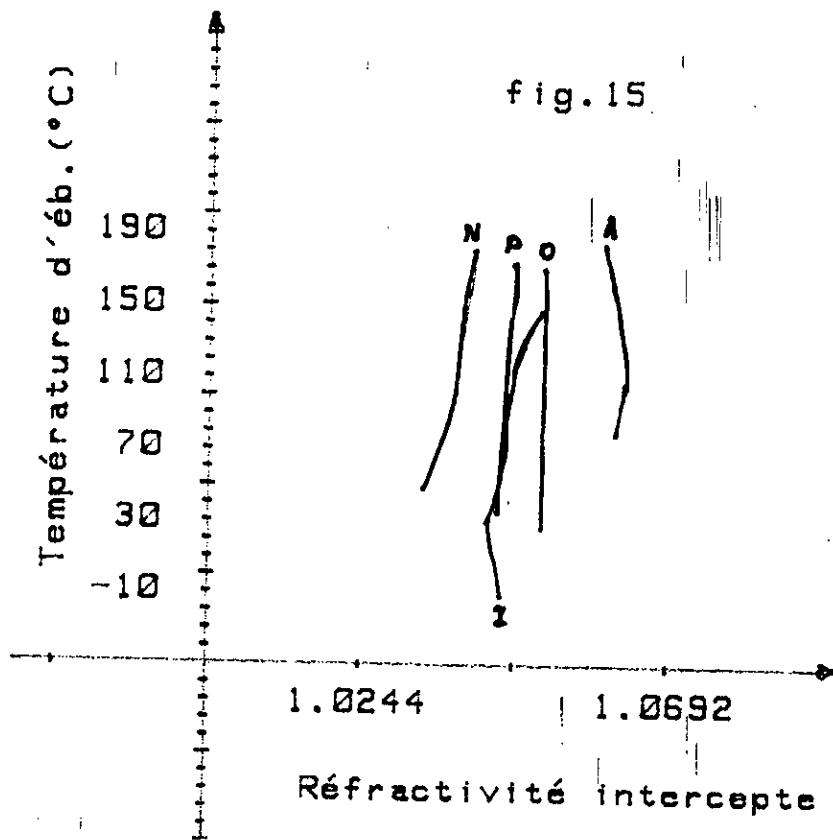


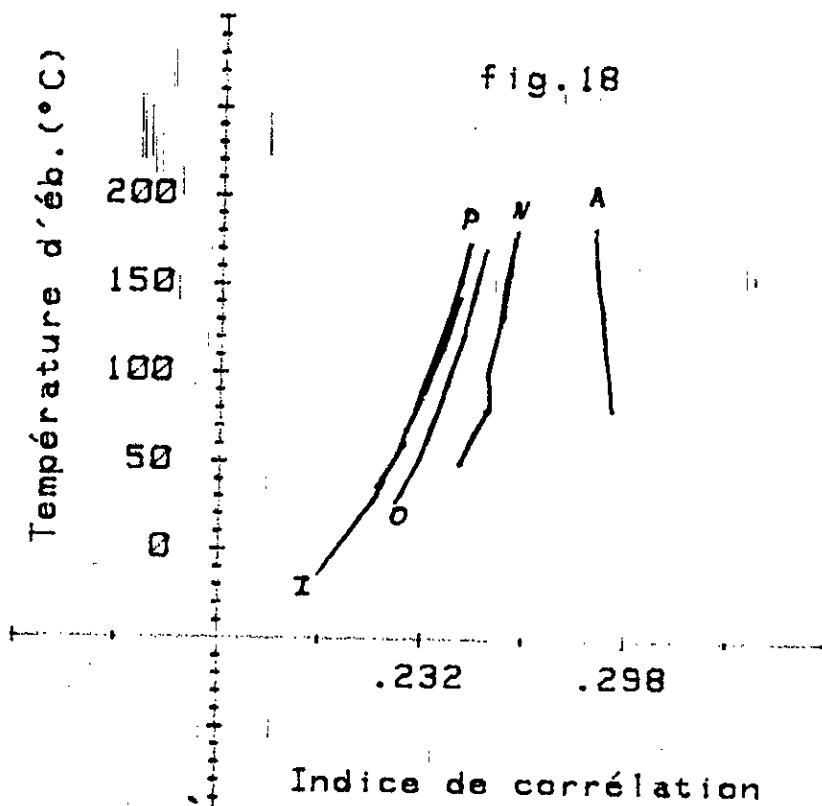
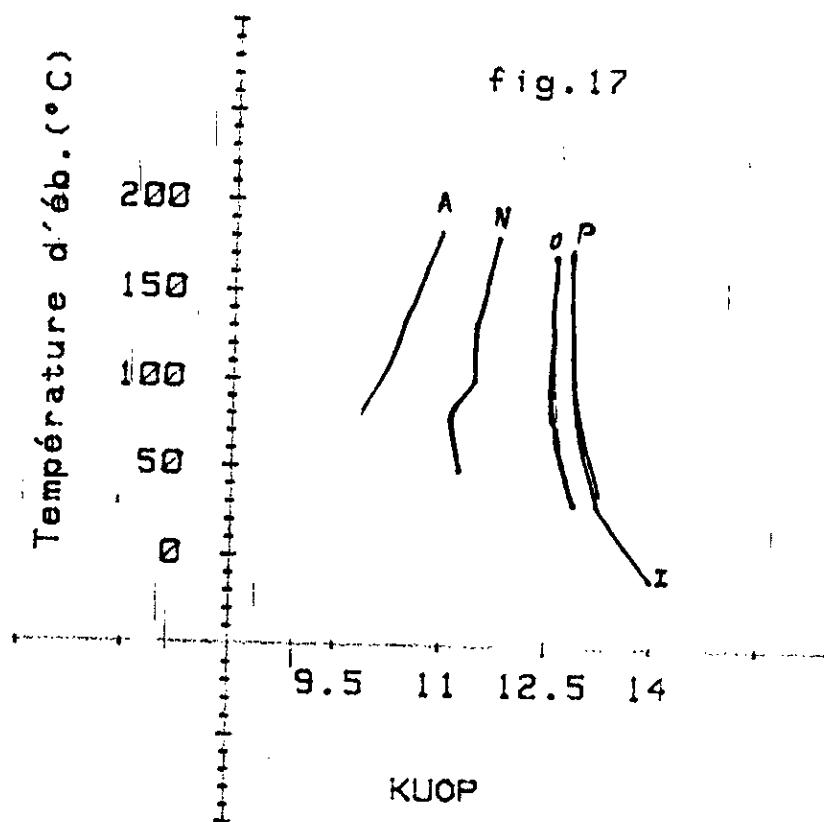


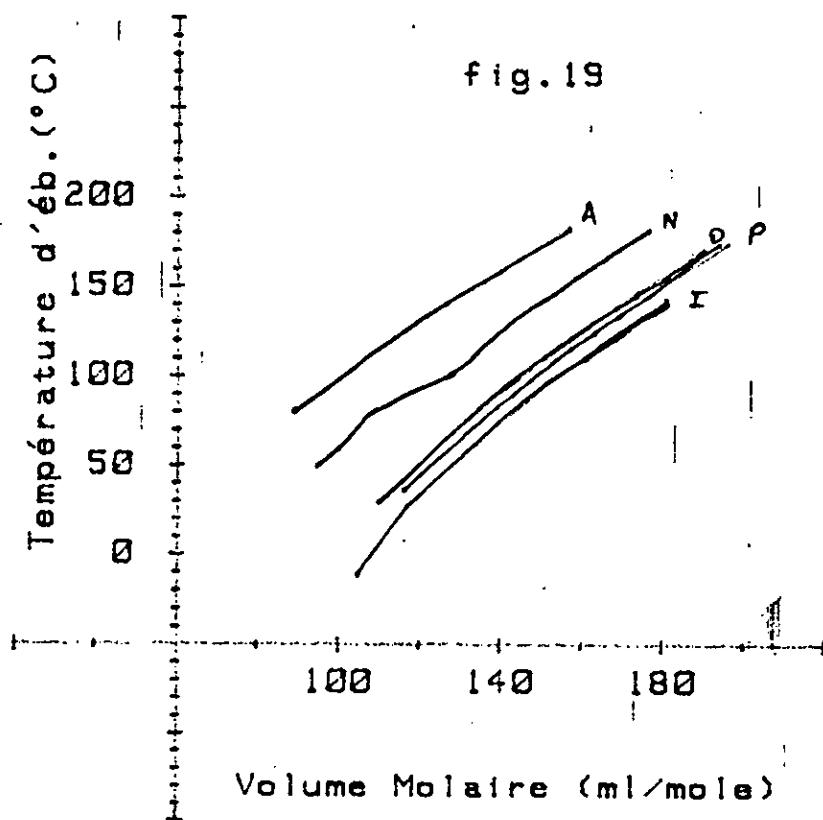












## II- APPLICATION DE CES EQUATIONS A DIFFERENTS MELANGES.

La démarche adoptée est de tester la validité de ces équations pour les corps purs, les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières.

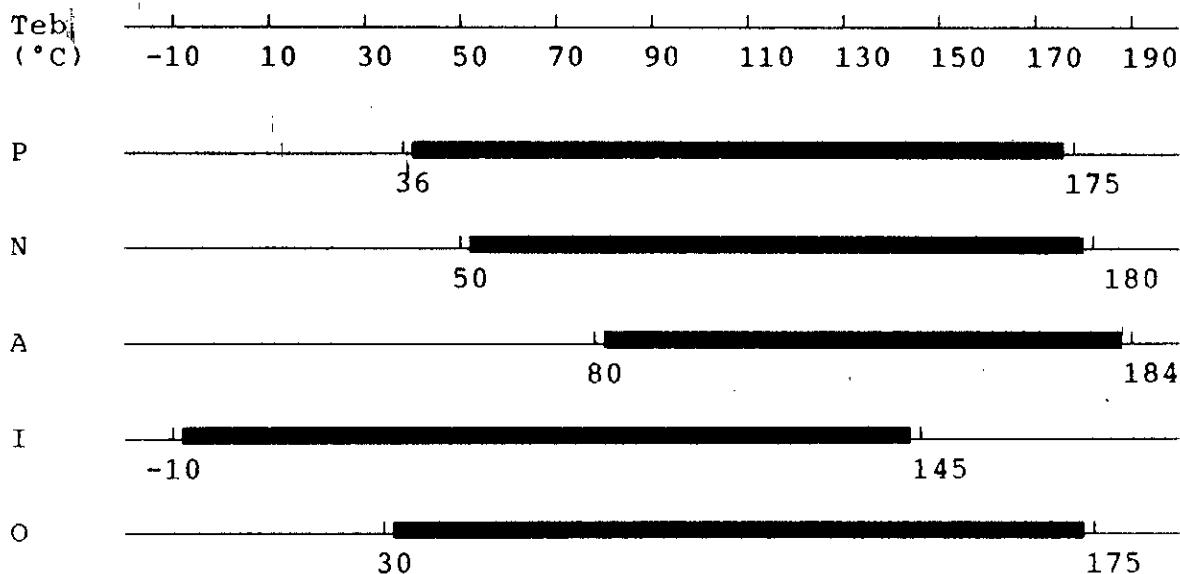
### II.1- Application aux corps purs:

Connaissant par exemple la température d'ébullition d'un hydrocarbure de chaque famille, nous pouvons déduire toutes les autres propriétés. L'avantage de ces équations est donc de permettre de retrouver à partir de la connaissance d'une propriété, toutes les autres sans pour autant faire l'expérience ou refaire les calculs.

Ces valeurs expérimentales sont données dans le tableau (II.1) suivant:

Domaine de validité:

- Paraffines	:	36 - 175°C
- naphthènes	:	50 - 180°C
- Aromatiques	:	80 - 184°C
- Isoparaffines	:	-10 - 145°C
- Olefines	:	30 - 175°C



### Commentaire

L'écart entre les valeurs calculées et théoriques est pratiquement nul. Les courbes de lissages sont donc bien représentées par les différentes équations proposées.

	Paraf- fine (pen- tane)	Naph- tène (cyclo- pentane)	Aroma- tique (Ben- zène)	Isopa- raffine (isoo- ctane)	Oleifine (Hexène)
Propriétés	Vexp = Vcal	Vexp = Vcal	Vexp = Vcal	Vexp = Vcal	Vexp = Vcal
Pc ( atm )	33,25	44,49	48,34	24,50	31,00
Tc (°C)	196,50	238,60	239,01	286,60	230,88
Vc (ml/mole)	304	260	259	448	370
d	0,62137	0,74043	0,87368	0,69400	0,66436
MM (g)	72,15	70,14	78,11	114,23	84,00
n	1,35470	1,40363	1,49792	1,39390	1,38502
TV (mmHg)	512,48	317,47	95,17	20,16	185,97
Hv (cal/g)	85,38	93,09	94,13	70,30	80,30
Cg ( K )	143,44	179,29	278,69	165,16	133,168
Cp (cal/°Cmole)	28,73	19,82	19,52	44,87	43,81
Hc (Kcal/mole)	838,77	786,55	780,98	1306,28	956,92
RM (ml/mole)	25,29	23,14	26,20	39,14	29,45
VA (c.poise)	0,2240	0,4150	0,6010	0,8220	0,3400
TS (dyne/cm)	15,48	21,82	28,18	20,35	17,90
Ri	1,04402	1,03340	1,06707	1,04640	1,05079
PA (°C)	70,7	16,8	-17,0	74,0	22,8
KUOP	13,23	11,26	9,84	12,81	12,65
I	0,214	0,244	0,293	0,239	0,234
VM (ml/mole)	116,11	94,72	89,40	164,59	125,66

Tableau II.1

## II.2- Application aux mélanges de corps purs de même famille

Pour appliquer ces équations aux mélanges et étudier la validité de celles-ci nous avons d'abord choisi des hydrocarbures d'une même famille. Pour cela nous avons pris trois corps purs paraffiniques soient le pentane, l'hexane et l'heptane (mélange équivolométrique). (tableau II.2)

Propriétés	$n^{20}$	$d^{20}$	
Valeurs calculées	1,3694	0,6495	0,458
Valeurs expérim.	1,3720	0,6495	0,435
Ecart (%)	0,18	0,00	5,30

tableau II.2

### Commentaire

Nous avons évidemment admis que les propriétés étaient additives. La densité et l'indice de réfraction ne semble pas être affectés d'une part par l'équation proposée d'autre part par le choix, d'une méthode volumétrique. Par contre la viscosité n'étant pas une propriété additive nous appliquons la relation suivante [1]:

$$\ln \gamma = \frac{\sum X_i \cdot \ln \gamma_i}{\sum X_i} \quad (44)$$

avec  $\gamma = VA/d$   
 $X_i$  : Fraction molaire  
 $VA$  : Viscosité absolue  
 $d$  : densité

L'imprécision sur la viscosité est encore plus importante si on avait appliqué l'additivité classique des viscosités.

### II.3- Application aux mélanges de corps purs de différentes familles

Le but est de choisir des substances dont les propriétés physiques se situent dans l'intervalle de validité. Pour cela nous avons pris un corps pur en huit carbones de chacune des quatre familles.

- N-paraffine : n-octane
- naphtène : cyclo-octane
- Aromatique : éthyl-benzène
- Isoparaffine : iso-octane

Nous appliquons les règles d'additivités pour des mélanges équimolaires et pour des mélanges équivolumiques. (tableau II.3)

Propriétés		Valeurs calculées	Valeurs expérimentales	Ecart (%)
n	1	1,42822	1,42812	0,00
	2	1,43314	1,43411	0,07
d	1	0,7597	0,7594	0,04
	2	0,7682	0,7710	0,36
$\gamma$ (cst)*	1	0,781	0,771	1,36
	2	0,784	0,780	0,50
Teb (°C)	1	127,8	127,1	0,55
	2	128,6	129,4	0,60
TS (dyne/cm)	1	23,8	24,0	0,84
	2	24,2	24,4	0,87

Tableau II.3

1: mélange équimolaire

2: mélange équivolumique

\* la viscosité est calculée de la même manière que précédemment

### Commentaire

L'accord est aussi correct et complet que dans le cas précédent, ceci est dû à l'appartenance des hydrocarbures à des familles différentes. De même il nous semble, mis à part la viscosité, qu'il n'y a pas de différence significative entre les méthodes utilisant le mélange équimolaire ou équivolumentrique.

### II.4- Application aux fractions pétrolières

L'intérêt de ces méthodes de calcul nous permet d'évaluer les propriétés difficilement accessible expérimentalement; connaissant la composition d'une fraction pétrolière et une de ses propriétés (accessibles expérimentalement), il est possible de déduire les autres propriétés et ceci en évitant de faire des expériences.

Comme exemple nous avons considéré le cas de plusieurs fractions pétrolières dont nous connaissons la composition et la température d'ébullition. Nous avons d'ailleurs utilisé plusieurs pétroles bruts (Rom-1 Test 1-E), Hassi-Messaoud, Hassi-Messaoud nord et Guellala, pour chacun nous avons appliqué les équations précédentes et les résultats sont présentés ci-après.

1- Fraction "9" issue de la distillation du pétrole de Hassi-Messaoud dont la température d'ébullition mean average est égale à 115°C et dont la composition déterminée par la méthode de chromatographie en phase gazeuse: (tableau II.4.1)

$$X_p = 54,7\%$$

$$X_N = 42,1\%$$

$$X_A = 3,3\%$$

Paramètres	Val.exp.ou calc. ou par abaques	Valeurs calc.par notre méthode	Ecart (%)
Pc (atm)	28,02	28,06	0,10
Tc (°C)	299,4	295,6	1,10
Vc (cm <sup>3</sup> /mole)	431,0	437,7	1,50
d	0,740	0,734	0,80
MM (g)	110,6	108,8	1,60
n	1,411	1,409	0,10
Hv (cal/g)	72,92	73,23	0,40
TS (dyne/cm)	20,32	22,24	9,40
Ri	1,041	1,043	0,24
RM (ml/mole)	37,109	30,120	2,66

Tableau II.4.1

#### Commentaire

Mis à part la tension superficielle, l'accord entre les valeurs expérimentales ou calculées et les valeurs calculées par notre méthode, est correct.

2- Fraction "11" issue de la distillation d'un pétrole de Hassi-Messaoud, dont la température d'ébullition mean average est égale à 81°C; c'est une des propriétés moyenne de la coupe, sa composition ( $X_p=71,18\%$ ,  $X_N=19,04\%$ ,  $X_A=9,78\%$ ) déterminée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. l'appareil utilisé est du type PYE UNICAM

Les conditions opératoires sont les suivantes:

le gaz vecteur : l'hélium

Le détecteur à catharomètre

La méthode des indices de Kovats a été utilisée (étalons avec des alcanes) et les résultats sont les suivants.

L'application des équations a permis de les comparer pour la détermination de certaines propriétés non accessibles expérimentalement (Tc, Pc, Hv, RM, Ri) à des valeurs obtenues par d'autres corrélations. (tableau II.4.2)

Paramètres	Val.exp.ou calc. ou par abaques	Valeurs calc.par notre méthode	Ecart (%)
Pc (atm)	30,25	32,66	8,0
Tc (°C)	252,0	258,3	2,5
MM (g)	93	89	4,2
Hv (cal/g)	76,5	80,9	5,7
RM (ml/mole)	32,11	30,5	5,3
TS (dyne/cm)	20,20	20,71	2,5
Ri	1,0473	1,0450	0,2
Cp(cal/°C.mole)	84,41	32,68	5,0

Tableau II.4.2

### Commentaire

Les résultats obtenus sont corrects, la valeur de la pression critique étant déterminée par corrélation s'écarte de la notre ceci est peut être due à l'imprécision possible de la méthode corrélatrice utilisée.

3- Fraction "30" issue de la distillation d'un pétrole brut de Hassi-Messaoud nord, dont la température d'ébullition mean average est égale à 175°C qui est une propriété moyenne de la coupe pétrolière.(tableau II.4.3)

Sa composition déterminée par la chromatographie en phase gazeuse est:  $X_p=57,1\%$

$$X_N=0,0\%$$

$$X_A=42,0\%$$

Paramètres	Val.exp.ou calc. ou par abaques	Valeurs calc.par notre méthode	Ecart (%)
Cp(cal/°C.mole)	49,70	49,34	0,7
Pc (atm)	24,70	24,35	1,4
Tc (°C)	356	360	1,1
MM (g)	137,0	137,1	0,1
TS (dyne/cm)	24,70	25,67	3,8
Hc (Kcal/mole)	1520,7	1508,4	0,8
Cg (K)	217	216	2,0
RM (ml/mole)	46,25	46,52	0,6
Ri	1,0561	1,0522	0,2

Tableau II.4.3

#### Commentaire

Tout d'abord un pourcentage nul en naphène, ne signifie nullement que les naphènes n'existent pas, mais il est probable qu'ils soient très substitués, de ce fait leur température d'ébullition font qu'ils apparaissent comme des paraffines (chaines longues) et leur propriété ressemblerait à celles des chaines longues paraffiniques; les résultats semblent malgré tout corrects malgré cette anomalie.

4- Fraction "5" issue de la distillation du pétrole brut de Guellala, dont la masse molaire est égale à 90,8g. Ce pétrole présente les caractéristique suivantes:

Masse Moléculaire = 90,8g  
 Température d'ébullition = 76°C

La composition de cette fraction pétrolière déterminée par la méthode de la chromatographie en phase gazeuse est : (tableau II.4.4)

$X_p = 70,6\%$   
 $X_N = 29,4\%$   
 $X_A = 0,0\%$

Paramètres	Val.exp.ou calc. ou par abaques	Valeurs calc.par notre méthode	Ecart (%)
Cp(cal/°C.mole)	33,14	33,90	2,3
Pc (atm)	31,1	29,9	5,7
Tc (°C)	249,6	258,9	3,7
Vc (cm <sup>3</sup> /mole)	371,0	373,6	0,7
d	0,693	0,683	1,4
n	1,389	1,376	0,9
Hv (cal/g)	77,92	78,36	0,5
RM (ml/mole)	30,98	31,04	0,2
Ri	1,0423	1,0428	0,03

Tableau II.4.4

#### Commentaire

Les résultats sont satisfaisants malgré un pourcentage nul en aromatique, sauf pour la pression critique, ou l'accord est cependant acceptable.

#### Commentaire général sur l'application de ces corrélations

Nous remarquons donc au vu de l'application aux différentes équations qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à l'exception de quelques unes. Nous pouvons dire que les équations proposées peuvent être appliquées aux corps purs, aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières dont la  $T_{eb}$  est inférieure à 200°C.

#### III- DETERMINATION DES EQUATIONS DU TYPE $Y_i=f(MM, T_{eb})$ .

Du fait de la difficulté de manier les équations précédentes assez complexes nous proposons des équations pour chaque famille d'hydrocarbures permettant la détermination de certaines propriétés à partir de la connaissance de deux paramètres: masse moléculaire (MM) et température d'ébullition ( $T_{eb}$ ). Ces deux paramètres ont été choisis parcequ'ils sont facilement accessibles; la température d'ébullition est obtenue par expérience et la masse moléculaire à partir d'abaque KUOP par exemple.

La méthode de calcul est la suivante:

Nous déterminons tout d'abord les deux équations du premier degré du type  $y_i=f(MM)$  et  $y_i=f(T_{eb})$ . Ensuite  $Y_i=f(MM, T_{eb})$  en prenons la moyenne arithmétique  $[f(MM)+f(T_{eb})]/2 = f(MM, T_{eb})$

Paraffines: Equations valables dans le domaine : (35-175°C).

Pc	= -0,0925	MM - 0,04557	Teb + 40,8337
Tc	= 1,0940	MM + 0,5390	Teb + 102,9808
Vc	= 2,1744	MM + 1,0713	Teb + 108,9875
d	= $7,75 \cdot 10^{-4}$	MM + $3,835 \cdot 10^{-4}$	Teb + 0,5613
n	= $4,062 \cdot 10^{-4}$	MM + $2,001 \cdot 10^{-4}$	Teb + 1,3235
Hv	= -0,1429	MM - 0,0704	Teb + 97,1884
Cg	= 0,6871	MM + 0,3385	Teb + 95,3299
Cp	= 0,195	MM + $9,606 \cdot 10^{-2}$	Teb + 10,7945
Hc	= 5,57	MM + 2,744	Teb + 326,3902
RM	= 0,1654	MM + $8,149 \cdot 10^{-2}$	Teb + 10,0718
TS	= $5,989 \cdot 10^{-2}$	MM + $2,95 \cdot 10^{-2}$	Teb + 10,7115
Ri	= $1,675 \cdot 10^{-5}$	MM + $0,825 \cdot 10^{-5}$	Teb + 1,04285
PA	= $4,491 \cdot 10^{-2}$	MM + 0,0228	Teb + 66,6372
KUOP	= $2,994 \cdot 10^{-3}$	MM - 1,520747	Teb + 13,50085
I	= $2,138 \cdot 10^{-4}$	MM + $1,086 \cdot 10^{-4}$	Teb + 0,197653
VM	= 0,568933	MM + 0,288978	Teb + 64,64088

naphtènes: Equations valables dans le domaine : (50-185°C).

Pc	= -0,1485	MM - 0,0822	Teb + 593355
Tc	= 1,0171	MM + 0,563	Teb + 149,3604
Vc	= 2,008	MM + 1,1114	Teb + 49,2886
n	= $1,336 \cdot 10^{-4}$	MM + $0,739 \cdot 10^{-4}$	Teb + 1,4063
d	= $1,887 \cdot 10^{-4}$	MM + $1,044 \cdot 10^{-4}$	Teb + 0,7496
Hv	= -0,1994	MM - 0,1104	Teb + 110,7674
Cp	= 0,2214	MM + 0,1225	Teb - 3,1195
Hc	= 5,5189	MM + 3,0546	Teb + 228,8171
RM	= 0,166	MM + 0,0919	Teb + 6,3393
TS	= $1,747 \cdot 10^{-2}$	MM + $9,667 \cdot 10^{-3}$	Teb + 22,1297
Ri	= $3,921 \cdot 10^{-5}$	MM + $2,17 \cdot 10^{-5}$	Teb + 1,0315
PA	= 0,268073	MM + 0,142716	Teb - 9,03145
KUOP	= $3,493 \cdot 10^{-3}$	MM + $1,859 \cdot 10^{-3}$	Teb + 10,923
I	= $1,283 \cdot 10^{-4}$	MM + $6,832 \cdot 10^{-5}$	Teb + 0,2316
VM	= 0,581847	MM + 0,30976	Teb + 38,6534

Aromatiques: Equations valables dans le domaine : (80-185°C)

Pc	= -0,1991	MM - 0,1059	Teb + 72,3759
Tc	= 0,9056	MM + 0,4815	Teb + 179,7013
Vc	= 2,1506	MM + 1,1434	Teb - 1,1518
d	= $-1,889 \cdot 10^{-4}$	MM - $1,005 \cdot 10^{-4}$	Teb + 0,8965
n	= $-9,993 \cdot 10^{-5}$	MM - $5,313 \cdot 10^{-5}$	Teb + 1,510
Hv	= -0,2154	MM - 0,1145	Teb + 120,1306
Cp	= 0,2007	MM + 0,1067	Teb - 4,7023
Hc	= 5,5394	MM + 2,9452	Teb + 112,3784
Ri	= $-0,5466 \cdot 10^{-5}$	MM - $2,906 \cdot 10^{-5}$	Teb + 1,0617
PA	= $3,5646 \cdot 10^{-2}$	MM + $2,063 \cdot 10^{-2}$	Teb - 18,5676
KUOP	= $8,1986 \cdot 10^{-3}$	MM + $4,747 \cdot 10^{-3}$	Teb + 8,9694
I	= $-4,7528 \cdot 10^{-4}$	MM - $2,751 \cdot 10^{-5}$	Teb + 0,2984
VM	= 0,5933	MM + 0,3435	Teb + 14,1665

Isoparaffines: Equations valables dans le domaine : (28-145°C)

$$\begin{array}{rcl}
 P_c & = & -9,267 \cdot 10^{-2} \text{ MM} - 4,538 \cdot 10^{-2} \text{ Teb} + 40,4275 \\
 T_c & = & 1,1068 \text{ MM} + 0,5419 \text{ Teb} + 96,3889 \\
 V_c & = & 2,1566 \text{ MM} + 1,0558 \text{ Teb} + 117,3793 \\
 d & = & 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ MM} + 3,927 \cdot 10^{-4} \text{ Teb} + 0,5562 \\
 n & = & 4,349 \cdot 10^{-4} \text{ MM} + 2,129 \cdot 10^{-4} \text{ Teb} + 1,3192 \\
 H_v & = & -0,1175 \text{ MM} - 5,7504 \cdot 10^{-2} \text{ Teb} + 90,485 \\
 C_p & = & 0,1943 \text{ MM} + 9,5113 \cdot 10^{-2} \text{ Teb} + 11,4835 \\
 H_c & = & 5,5709 \text{ MM} + 2,7275 \text{ Teb} + 348,8839 \\
 R_M & = & 0,1646 \text{ MM} + 8,0559 \cdot 10^{-2} \text{ Teb} + 10,8543 \\
 P_A & = & -0,2146 \text{ MM} - 0,0971 \text{ Teb} + 118,9351 \\
 \text{KUOP} & = & -8,269 \cdot 10^{-3} \text{ MM} - 3,7407 \cdot 10^{-3} \text{ Teb} + 14,3968 \\
 I & = & 3,1365 \cdot 10^{-4} \text{ MM} + 1,4188 \cdot 10^{-4} \text{ Teb} + 0,1834 \\
 V_M & = & 0,5457 \text{ MM} + 0,2468 \text{ Teb} + 75,5686
 \end{array}$$

Ces équations sont relativement plus maniables que les précédentes, de plus les principales propriétés usuelles peuvent donc se déduire à partir de ces deux propriétés (MM et Teb) qui cernent mieux la propriété.

#### V- APPLICATION DE CES EQUATIONS A DIFFERENTS MELANGES

Ces équations ont été appliquées pour tester leurs validités pour différents types de substances, les corps purs, les mélanges de corps purs à nombre fini de constituants et les mélanges complexes que sont les fractions pétrolières.

##### IV.1- Application aux corps purs

Prenons dans le domaine 90-110°C la fraction pétrolière moyenne de l'intervalle de validité; autant que possible avec le même nombre d'atomes de carbone (7).

Famille	substance	Teb(°C)	MM(g)
n-paraffine	n-heptane	98,50	100,21
naphtène	méthyl cyclohexane	100,93	98,21
Aromatique	toluène	110,63	92,14
Isoparaffine	Isoheptane	90,10	100,21

##### IV.2- Application aux mélanges de corps purs

Cette application est aussi basée sur les règles d'additivité. Nous avons pris pour illustrer la validité de ces équations un mélange de corps purs à huit carbones de chaque famille d'hydrocarbures.

familles	Corps	Teb	MM
Isoparaffine	Isooctane	117,70	114,23
N-paraffine	n-octane	125,68	114,23
naphtène	cyclooctane	131,80	112,22
Aromatique	Ethyl-benzène	136,20	106,17

Propriétés	PARAFFINE			NAPHTENE			AROMATIQUE			ISOPARAFFINÉ		
	Val. calc.	Val. théor.	Ecart %	Val. calc.	Val. théor.	Ecart %	Val. calc.	Val. théor.	Ecart %	Val. calc.	Val. théor.	Ecart %
Pc (atm)	27,08	27,00	0,29	36,45	34,26	6,00	42,31	40,55	4,16	27,05	27,00	0,18
Tc (°C)	265,7	267,1	0,52	306,1	299,0	2,32	316,4	318,6	0,69	256,1	257,3	0,46
Vc (ml/mole)	432,4	432,0	0,09	358,6	368,0	2,62	323,4	316,0	2,28	428,6	421,0	1,77
d	0,6771	0,6795	0,35	0,7786	0,7650	1,74	0,8680	0,8623	0,65	0,6720	0,6750	0,31
n	1,38391	1,38511	0,08	1,42691	1,42058	0,44	1,49490	1,49413	0,05	1,38190	1,38290	0,07
Hv (cal/g)	75,93	75,61	0,42	80,05	75,78	5,33	87,61	86,08	1,74	73,53	73,40	0,17
Cg (K)	197,5	182,6	7,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cp (cal/deg.mole)	39,79	39,67	0,30	30,98	32,27	4,16	25,59	24,80	3,08	39,52	39,42	0,25
Hc (Kcal/mole)	1154,8	1151,3	0,30	1076,8	1091,1	1,32	948,6	934,5	1,48	1152,8	1149,9	0,25
RM (ml/mole)	34,7	34,6	0,28	31,9	32,5	1,88	-	-	-	34,6	34,5	0,28
TS (dyne/cm)	19,6	19,8	1,02	24,8	23,2	6,45	28,3	27,9	1,41	-	-	-
Ri	1,04530	1,04536	0,00	1,03760	1,03805	0,04	1,06090	1,06298	0,19	-	-	-

Tableau IV-1

### Commentaire

Sur les 12 propriétés présentées pour les quatre familles soient 48 valeurs de propriétés, seules 3 dépassent les 5% d'erreur les autres sont inférieure à 5%, l'accord globale est très correct. Cette méthode permet d'éviter de faire des expériences coûteuses et longues. Signalons cependant que certaines valeurs théoriques sont recueillies dans les tables du fait d'expériences ou de corrélations admises.

Les résultats donnés seulement à titre d'exemple pour deux propriétés (on pourrait faire le calcul pour les autres) sont représentés dans le tableau suivant: (tableau IV.2)

	n		d	
	1	2	1	2
Valeurs expérimentales	1,42818	1,43411	0,75935	0,77100
Valeurs calculées	1,42796	1,43685	0,75960	0,76030
Ecart (%)	0,01	0,19	0,03	0,14

Tableau IV.2

Nous avons fait les mélanges de deux façons équimolaire et équivolumique.

1 : mélange équimolaire : MM=111,7g et  $T_{eb}=127,05^{\circ}\text{C}$   
 2 : mélange équivolumique : MM=111,7g et  $T_{eb}=129,38^{\circ}\text{C}$

### Commentaire

Les résultats obtenues pour ces deux propriétés sont satisfaisants, l'erreur n'étant pas significative.

### IV.3-Application aux fractions pétrolières

Les résultats précédents nous ont amené à considérer une fraction pétrolière issue de la distillation du pétrole brut de GUELLALA [14] dont les caractéristiques sont les suivantes:

les propriétés (Teb,MM) de cette fraction moyenne légère ont été déterminées à partir des normes d'analyses.

Teb=76°C et MM=90,8g

la composition de la fraction a été obtenue à partir de la méthode de la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les résultats obtenues sont les suivants :

Xp=70,6% Xn=29,4% Xa=0%

c'est donc une fraction apparemment naphthène-paraffinique, son KUOP devrait donc être élevé (>12).

Les valeurs "expérimentales" données sont soit celles des tables (Hand.book, Maxwell et API project 44) Soit comme pour l'indice de réfraction déduit par expérience.

Propriétés	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales	Ecart (%)
Pc (atm)	32,1	31,7	1,30
Tc (°C)	225,1	249,6	2,20
Vc (ml/mole)	366,7	371,0	1,20
Cp(cal/°C.mole)	33,01	33,14	0,40
Hv (Cal/g)	80,49	77,92	3,30
n	1,3898	1,3890	0,06
RM (ml/mole)	30,43	30,98	1,80
Ri	1,04258	1,04250	0,01

Tableau IV.3

#### Commentaire

L'accord est correct du fait que le pourcentage d'erreur est inférieur à 4% .

De la même façon nous avons essayé de tester la limite de l'intervalle de validité de ces équations pour une fraction lourde.

- Soit la fraction "30" [14] issue de la distillation d'un pétrole brut de Hassi-Messaoud Nord dont la composition donnée par CPG est :

$$\begin{aligned} X_P &= 57,1\% \\ X_N &= 0,0\% \\ X_A &= 42,9\% \end{aligned}$$

Sachant que :  $T_{eb} = 175^\circ\text{C}$  et  $MM = 137\text{g}$ , les résultats obtenus par l'application des corrélations sont regroupés dans le tableau (IV.3').

Propriétés	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales	Ecart(%)
Pc (atm)	22,9	24,7	7,3
Tc ( $^\circ\text{C}$ )	364,7	356	2,4
Cp(cal/ $^\circ\text{C}$ .mole)	48,8	49,7	1,8
Hc (Kcal/ml)	1491,2	1520,7	1,9
TS (dyne/cm)	25,9	24,7	4,9
Ri	1,0525	1,0501	0,2

Tableau IV.3'

#### Commentaire

L'indice de réfraction n'est pas donné du fait de l'impossibilité de mesure par expérience (fraction colorée). L'accord est correct mais moins satisfaisant que pour les premières fractions, du fait que cette fraction se situe en terme de propriétés à la limite du domaine de validité néanmoins ces valeurs obtenues par calcul sont tout à fait recevables et donc exploitables.

#### Conclusion

Nous constatons que ces équations obtenues par la méthode d'interpolation du polynôme de Newton donnent des valeurs assez proches des valeurs expérimentales aussi bien pour les corps purs, les mélanges de corps purs que pour les fractions pétrolières légères de différents pétroles. Par contre les équations du type  $Y_i = f(MM, T_{eb})$  sont plus maniables que les précédentes et donnent toutefois des valeurs correctes pour les corps purs, les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières légères dont la température d'ébullition est inférieure à  $200^\circ\text{C}$ . Ainsi le pourcentage d'erreur n'excède globalement pas 5%.

## V- NOMOGRAMME

### V.1- Introduction

La nomographie est la branche des mathématiques qui a pour objet la théorie et les méthodes de construction de graphiques collés, particuliers appelés nomogrammes ou abaques qui permettent de résoudre des équations ou systèmes d'équations.

La condition nécessaire et suffisante est que la fonction  $\beta=f(x)$  soit monotone sur l'intervalle  $[\alpha_i, \alpha_f]$ .

Le problème est de tracer une échelle à pivot qui permette de déduire directement la valeur de  $\alpha$  à partir de la variable  $\beta$  ou l'inverse.

Grâce à une méthode décrite théoriquement nous avons pu tracer pour les cinq familles d'hydrocarbures les différents nomogrammes reliant dix neuf propriétés et qui sont les suivantes (Pc, Tc, Vc, d, Teb, TV, n, MM, Hv, Cg, Cp, Hc, RM, VA, I, PA, KUOP, TS, VM).

### V.2- Application des nomogrammes

Nous appliquons successivement ces nomogrammes en testant leur validité, d'abord pour les corps purs, les mélanges de corps purs et ensuite les fractions pétrolières.

#### V.2.1- Application aux corps purs

Connaissant par exemple la température d'ébullition (Teb) d'un hydrocarbure de chaque famille, nous pouvons en déduire toutes ses autres propriétés, en utilisant la méthode décrite en annexe.

Nous prenons les exemples suivants :

- Paraffine	: Pentane	( Teb = 36,00°C )
- naphtène	: Cyclopentane	( Teb = 80,72°C )
- Aromatique	: Benzène	( Teb = 80,09°C )
- Isoparaffine	: Isooctane	( Teb = 117,70°C )
- Oleifine	: Hexène	( Teb = 63,47°C )

#### Domaines de validité

- Paraffines	: 36-175°C
- naphtènes	: 50-180°C
- Aromatiques	: 80-184°C
- Isoparaffines	: -10-145°C
- Oleifines	: 30-175°C

A partir de la connaissance de la température d'ébullition, pour les cinq familles nous allons déduire, les différentes propriétés et comparer ensuite les valeurs obtenues par nomographie, aux valeurs calculées ou expérimentales ayant servi à l'établissement de ces nomogrammes, comme le montre le tableau suivant (V.2.1):

Familles	corps	Valeurs trouvées par	Pc (atm)	Tc (°C)	Vc (ml/mole)	d	MM (g)
Paraf-fine	Pen-tane	Expér.	33,25	196,50	304,0	0,62137	72,15
		Nomogr.	33,20	197,00	305,0	0,62000	72,00
		Ecart(%)	0,15	0,25	0,33	0,22	0,21
Naph-tène	Cyclo-pen-tane	Expér.	40,20	280,40	308,0	0,77387	84,16
		Nomogr.	40,00	280,00	306,0	-	85,00
		Ecart(%)	0,49	0,14	0,65	-	0,99
Aroma-tique	Ben-zène	Expér.	48,34	289,01	259,0	0,87368	78,11
		Nomogr.	48,50	289,00	258,0	0,87370	78,00
		Ecart(%)	0,33	0,00	0,38	0,00	0,14
Isopa- raffine	Iso- octa- ne	Expér.	24,50	286,60	488,0	0,69400	114,23
		Nomogr.	24,50	290,00	500,0	0,6940	115,00
		Ecart(%)	0,00	1,18	2,46	0,00	0,67
Oleifi- ne	1-he- xène	Expér.	31,00	280,88	370,0	0,66840	84,00
		Nomogr.	30,60	232,00	370,3	0,60000	84,00
		Ecart(%)	1,29	0,48	0,08	0,30	0,00

Tableau V.2.1

#### Commentaire

De l'étude des cinq propriétés présentées, il vient que pour les différentes familles, l'écart le plus important est donné pour le volume critique des isoparaffines, encore qu'il ne soit pas significatif, on peut donc avancer que les nomogrammes reflètent fidèlement les différentes propriétés il suffit comme le montre cet exemple d'en connaître une seule, pour pouvoir déduire comme dans ce cas les autres.

Familles	corps	Valeurs trouvées par	n	TV (mmHg)	Hv (cal/ g)	Cg (K)	Cp(cal /°c. mole)
Paraf- fine	Pen- tane	Expér.	1,35472	512,48	85,38	143,44	28,73
		Nomogr.	1,35400	-	85,30	-	28,50
		Ecart(%)	0,05	-	0,09	-	0,80
Naph- tène	Cyclo pen- tane	Expér.	1,42354	97,58	85,08	279,72	25,40
		Nomogr.	-	-	85,08	-	26,00
		Ecart(%)	-	-	0,00	-	2,36
Aroma- tique	Ben- zène	Expér.	1,49792	95,17	94,13	278,69	19,52
		Nomogr.	1,49990	95,17	94,40	-	19,50
		Ecart(%)	0,13	0,00	0,28	-	0,10
Isopa- raffine	Iso- octa- ne	Expér.	1,39390	20,61	70,30	165,60	44,87
		Nomogr.	1,39400	21,00	70,00	-	45,40
		Ecart(%)	7,17	1,89	0,42	-	1,18
Oleifi- ne	1-he- xène	Expér.	1,38502	185,97	80,30	133,17	43,81
		Nomogr.	1,38000	185,97	80,10	130,00	44,00
		Ecart(%)	0,36	0,00	0,24	0,89	0,43

Tableau V.2.1 (suite)

### Commentaire

Pour ces propriétés l'écart le plus important est donner pour l'indice de réfraction des isoparaffines, il atteint 7% .

Familles	corps	Valeurs trouvées par	Hc (Kcal/ mole)	RM (ml/ mole)	TS (dyne/ cm)	PA (°C)
Paraf- fine	Pen- tane	Expér.	838,77	25,29	15,48	70,7
		Nomogr.	840,00	25,50	15,50	-
		Ecart(%)	0,14	0,83	0,13	-
Naph- tène	Cyclo pen- tane	Expér.	936,86	27,72	24,38	31,0
		Nomogr.	940,00	26,00	-	-
		Ecart(%)	0,33	6,20	-	-
Aroma- tique	Ben- zène	Expér.	780,98	26,20	28,18	-17,0
		Nomogr.	780,00	26,00	-	-14,2
		Ecart(%)	0,12	0,76	-	16,2
Isopa- raffine	Iso- octa- ne	Expér.	1306,3	39,14	20,85	74,0
		Nomogr.	1306,0	39,10	20,40	-
		Ecart(%)	0,02	0,10	0,48	-
Oleifi- ne	1-he- xène	Expér.	956,92	29,45	17,90	29,8
		Nomogr.	960,00	29,50	17,90	-
		Ecart(%)	0,32	0,17	0,00	-

Tableau V.2.1 (suite)

### Commentaire

L'écart le plus important est donné dans ce tableau pour le point d'aniline des aromatiques, où la valeur trouvée accuse un écart de 16% par rapport à la valeur expérimentale.

Familles	corps	Valeurs trouvées par	KUOP	I	VA (c. poise)	VM (ml/ mole)
Paraf- fine	Pen- tane	Expér.	13,23	0,217	0,2240	116,11
		Nomogr.	-	-	0,2300	116,00
		Ecart(%)	-	-	2,68	0,00
Naph- tène	Cyclo pen- tane	Expér.	11,11	0,254	0,8950	108,75
		Nomogr.	-	-	-	108,00
		Ecart(%)	-	-	-	0,69
Aroma- tique	Ben- zène	Expér.	9,84	0,293	0,6000	89,45
		Nomogr.	9,80	-	-	90,00
		Ecart(%)	0,40	-	-	0,61
Isopa- raffine	Iso- octa- ne	Expér.	12,81	0,239	0,8220	164,59
		Nomogr.	-	0,239	0,8220	164,50
		Ecart(%)	-	0,00	0,00	0,05
Oleifi- ne	1-he- xène	Expér.	12,65	0,234	0,3400	125,66
		Nomogr.	-	0,234	0,3390	126,00
		Ecart(%)	-	0,00	0,29	0,27

Tableau V.2.1 (suite)

### Commentaire

En définitive, pour les corps purs, en comparant les valeurs trouvées par nomogramme et par expérience, nous obtenons des résultats satisfaisants à l'exception de certaines propriétés (n, RM, PA) dont le pourcentage d'erreur est supérieur à 5% .

## V.2.2- Application aux mélanges de deux hydrocarbures de même famille

### V.2.2.1- Introduction

Pour les compositions massiques et volumiques, on doit les convertir en fractions molaires du fait de l'utilisation de ces dernières dans les relations thermodynamiques et corrélations empiriques donnant les propriétés des mélanges.

Nous donnons les formules permettant de convertir les données massiques et volumiques en données molaires.

N : Nomogramme  
 X : Fraction molaire  
 Y : Fraction massique  
 Z : Fraction volumique  
 M : Masse molaire  
 VM: Volume molaire

$$Y - X ; \quad X_1 = \frac{M_2 Y_1}{M_2 Y_1 + M_1 Y_2} ; \quad X_2 = \frac{M_1 Y_2}{M_2 Y_1 + M_1 Y_2}$$

$$Z - X ; \quad X_1 = \frac{VM_2 Z_1}{VM_2 Z_1 + VM_1 Z_2} ; \quad X_2 = \frac{VM_1 Z_2}{VM_2 Z_1 + VM_1 Z_2}$$

### V.2.2.2- Application aux mélanges de deux n-paraffines (C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>)

Conversion		X → X	Y → X	Z → X
Composition connue du mélange (%)	C <sub>7</sub>	50	53,27	52,59
	C <sub>8</sub>	50	46,73	47,41

Les résultats sont présentés dans le tableau V.2.2.2 .

Propriétés	Paraffines ( C <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> )					
	X	N	Y	N	Z	N
d	0,68898	0,68900	0,68836	0,68850	0,68849	0,68850
Ecart (%)	0,030	/	0,020	/	0,010	/
MM (g)	107,219	106,500	106,760	106,500	106,855	106,500
Ecart (%)	0,675	/	0,244	/	0,333	/
Cp(cal/°Cmol)	45,41	42,25	42,23	43,75	42,26	43,75
Ecart (%)	0,379	/	3,474	/	3,406	/
Hv (cal/g)	73,81	74,00	73,93	74,00	73,90	74,00
Ecart (%)	0,257	/	0,095	/	0,135	/
Hc(Kcal/mole)	1229,40	1225,00	1224,29	1220,00	1225,35	1220,00
Ecart (%)	0,359	/	0,352	/	0,439	/
RM (ml/mole)	36,887	36,750	36,735	36,750	36,767	36,750
Ecart (%)	0,373	/	0,041	/	0,046	/
Vc (ml/mole)	461,0	461,5	459,0	460,0	459,0	460,0
Ecart (%)	0,018	/	0,217	/	0,217	/
Tc (°C)	282,32	281,00	281,38	280,00	281,58	280,00
Ecart (%)	0,470	/	0,493	/	0,564	/
Pc (atm)	25,77	25,75	25,85	25,85	25,83	25,85
Ecart (%)	0,078	/	0,000	/	0,077	/
VA (c.poise)	0,4481	0,4470	0,4443	0,4700	0,4451	0,4700
Ecart (%)	0,246	/	5,468	/	5,298	/
TS (dyne/cm)	20,50	20,35	20,46	20,50	20,47	20,50
Ecart (%)	0,737	/	0,195	/	0,146	/
Teb (°C)	111,54	111,50	110,66	111,00	110,84	111,00
Ecart (%)	0,036	/	0,306	/	0,144	/

Tableau V.2.2.2

n	1,38997	1,39000	1,38965	1,39000	1,38972	1,39000
Ecart (%)	0,002	/	0,025	/	0,020	/
VM (ml/mole)	155,505	155,505	154,970	155,505	156,080	155,505
Ecart (%)	0,000	/	0,345	/	0,274	/

Tableau V.2.2.2 (suite)

**Commentaire**

Globalement les valeurs de X en % molaire donnent de meilleures valeurs que les valeurs de Z et Y. Le nomogramme pourrait donc convenir pour des Xi en % molaire. L'erreur n'est donc pas significative quand il s'agit d'hydrocarbures de même famille.

**V.2.3- Application aux mélanges de deux hydrocarbures de familles différentes**

Conversion		X → X	Y → X	Z → X
Composition connue du mélange (%)	C <sub>8</sub> (P)	50	49,55	45,25
	C <sub>8</sub> (N)	50	50,45	54,75

Les résultats sont présentés dans le tableau V.2.3

Propriétés	Paraffine C <sub>n</sub> + naphtène C <sub>n</sub>					
	X	N	Y	N	Z	N
d	0,76424	0,76425	0,76483	0,76484	0,77048	0,77050
Ecart (%)	0,001	/	0,001	/	0,003	/
MM (g)	113,224	113,000	113,215	112,991	113,128	112,905
Ecart (%)	0,198	/	0,002	/	0,198	/
Cp(cal/°Cmol)	41,55	41,50	41,52	41,47	41,21	41,17
Ecart (%)	0,120	/	0,121	/	0,097	/
TV (mm Hg)	13,40	13,50	13,39	13,50	13,34	13,45
Ecart (%)	0,741	/	0,815	/	0,818	/
Hv (cal/g)	12,55	72,55	72,55	72,55	72,60	72,60
Ecart (%)	0,000	/	0,000	/	0,000	/
Hc(Kcal/mole)	1277,88	1277,50	1277,61	1277,25	1275,06	1274,89
Ecart (%)	0,030	/	0,028	/	0,013	/
RM (ml/mole)	38,121	38,125	38,111	38,115	38,017	38,018
Ecart (%)	0,010	/	0,010	/	0,003	/
Vc (ml/mole)	471	470	471	469	469	468
Ecart (%)	0,213	/	0,426	/	0,214	/
Tc (°C)	314,94	315,15	315,12	315,33	316,86	317,05
Ecart (%)	0,067	/	0,067	/	0,060	/
Pc (atm)	24,52	24,55	24,52	24,55	24,52	24,55
Ecart (%)	0,122	/	0,122	/	0,122	/

Tableau V.2.3

Teb (°C)	134,40	134,24	134,48	134,33	135,37	135,21
Ecart (%)	0,119	/	0,112	/	0,118	/
VA (c.poise)	0,6273	0,6275	0,6285	0,6287	0,6401	0,6403
Ecart (%)	0,032	/	0,032	/	0,031	/
TS (dyne/cm)	23,72	23,67	23,74	23,68	23,68	23,90
Ecart (%)	0,211	/	0,253	/	0,210	/
n	1,42806	1,42909	1,42835	1,42938	1,43114	1,43214
Ecart (%)	0,072	/	0,072	/	0,072	/
VM (ml/mole)	153,350	153,250	154,016	153,250	153,870	153,250
Ecart (%)	0,065	/	0,497	/	0,403	/

Tableau V.2.3 (suite)

### Commentaire

Le pourcentage d'erreur est inférieur à 1% pour des hydrocarbures de famille différentes. Donc le nomogramme pourrait être applicable aussi aux hydrocarbures de familles différentes de composition  $X_i$ ,  $Y_i$  et  $Z_i$ .

### V.2.4- Application aux mélanges de trois hydrocarbures de même famille

Conversion		X → X	Y → X	Z → X
Composition connue du mélange paraffiniques (%)	C <sub>7</sub> (P)	45	49,01	48,19
	C <sub>8</sub> (P)	40	38,22	38,63
	C <sub>9</sub> (P)	15	12,77	13,18

Les résultats sont présentés dans le tableau V.2.4 .

Propriétés	Paraffines ( C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> et C <sub>9</sub> )					
	X	N	Y	N	Z	N
d	0,69223	0,69200	0,69112	0,69100	0,69134	0,69100
Ecart (%)	0,033	/	0,017	/	0,049	/
MM (g)	110,024	109,000	109,149	108,500	109,321	108,500
Ecart (%)	0,939	/	0,598	/	0,757	/
Cp(cal/°Cmol)	43,50	43,25	43,16	43,00	43,22	43,00
Ecart (%)	0,578	/	0,372	/	0,186	/
Hv (cal/g)	73,15	73,25	73,36	73,50	73,32	73,50
Ecart (%)	0,137	/	0,190	/	0,245	/
RM (ml/mole)	37,816	37,600	37,526	37,250	37,583	37,250
Ecart (%)	0,566	/	0,741	/	0,894	/
Vc (ml/mole)	469	472	466	467	466	467
Ecart (%)	0,636	/	0,214	/	0,214	/
Tc (°C)	288,43	285,50	286,64	284,00	287,00	284,00
Ecart (%)	1,026	/	0,930	/	1,056	/
Pc (atm)	25,36	25,30	26,50	25,50	25,47	25,50
Ecart (%)	0,237	/	0,000	/	0,118	/
VA (c.poise)	0,4698	0,4680	0,4624	0,4600	0,4639	0,4600
Ecart (%)	0,385	/	0,522	/	0,848	/

Tableau V.2.4

TS (dyne/cm)	20,73	20,75	20,64	20,70	20,66	20,70
Ecart (%)	0,096	/	0,290	/	0,193	/
Teb (°C)	117,06	116,00	115,39	114,50	115,73	114,50
Ecart (%)	0,914	/	0,777	/	1,074	/
n	1,39162	1,38950	1,39104	1,39100	1,39116	1,39100
Ecart (%)	0,153	/	0,003	/	0,012	/
VM (ml/mole)	158,73	158,68	157,72	158,68	157,92	158,68
Ecart (%)	0,028	/	0,612	/	0,481	/

Tableau V.2.4 (suite)

### Commentaire

L'erreur maximal pour un mélange de trois hydrocarbures de même famille est de 1% pour Tc elle n'est pas significative. L'accord est donc correct là aussi.

### V.2.5- Application aux mélanges de trois hydrocarbures de famille différentes

Soit par exemple un mélange de trois hydrocarbures dont on connaît la composition.

Conversion		X → X	Y → X	Z → X
Composition connue de ce mélange (%)	C <sub>8</sub> (P)	45	44,18	39,71
	C <sub>8</sub> (N)	40	39,98	42,70
	C <sub>8</sub> (A)	15	15,84	17,59

Les résultats sont présentés dans le tableau V.2.5 .

Propriétés	Mélange de C <sub>a</sub> (P), C <sub>a</sub> (N) et C <sub>a</sub> (A)					
	X	N	Y	N	Z	N
d	0,77570	0,77578	0,77706	0,77713	0,78351	0,78359
Ecart (%)	0,010	/	0,009	/	0,010	/
MM (g)	112,216	112,000	112,149	111,933	111,953	111,739
Ecart (%)	0,193	/	0,193	/	0,192	/
Cp(cal/°Cmol)	40,10	40,03	39,98	39,90	39,53	39,46
Ecart (%)	0,175	/	0,201	/	0,177	/
TV (mm Hg)	12,86	12,93	12,82	12,89	12,71	12,78
Ecart (%)	0,541	/	0,543	/	0,548	/
Hv (cal/g)	73,65	73,64	73,71	73,71	73,88	73,88
Ecart (%)	0,014	/	0,000	/	0,000	/
RM (ml/mole)	37,823	37,825	37,795	37,796	37,676	37,670
Ecart (%)	0,005	/	0,003	/	0,016	/
Vc (ml/mole)	455	455	454	454	451	451
Ecart (%)	0,000	/	0,000	/	0,000	/
Tc (°C)	317,19	317,67	317,57	318,04	319,54	319,97
Ecart (%)	0,151	/	0,148	/	0,134	/
Pc (atm)	26,19	26,20	26,28	26,29	26,47	26,47
Ecart (%)	0,038	/	0,038	/	0,000	/

Tableau V.2.5

n	1,43598	1,43702	1,43678	1,47810	1,44024	1,44119
Ecart (%)	0,072	/	0,072	/	0,072	/
VA (c.poise)	0,6219	0,6220	0,6230	0,6232	0,6327	0,6328
Ecart (%)	0,016	/	0,032	/	0,016	/
TS (dyne/cm)	24,48	24,43	24,54	24,49	24,76	24,71
Ecart (%)	0,205	/	0,204	/	0,202	/
Teb (°C)	133,10	133,11	133,16	133,17	133,88	133,,89
Ecart (%)	0,008	/	0,008	/	0,007	/
VM (ml/mole)	149,32	149,22	148,98	149,22	147,72	149,22
Ecart (%)	0,067	/	0,161	/	1,015	/

Tableau V.2.5 (suite)

### Commentaire

Même dans ce cas l'erreur ne dépasse pas 1%, l'accord est donc correct.

D'une façon générale, l'utilisation de nomogrammes, moyennant certaines précautions, peut être d'un grand secours quand il faut déduire rapidement les propriétés des mélanges à composition connue, nous verrons dans ce qui suit l'application aux fractions pétrolières.

### V.2.6- Application aux fractions pétrolières

En considérant la fraction pétrolière comme un mélange complexe et en connaissant seulement une propriété (ex:  $T_{mav}$ ), et la composition de la fraction en (P, N, A) déterminée par l'une des méthodes empiriques ou par CPG, on pourra déduire les autres propriétés en utilisant les différents nomogrammes et les règles d'additivité des propriétés. Comme nos fractions distillent dans un intervalle étroit ex. 4°C, on peut faire l'approximation :

propriétés	Pc (atm)	Tc (°C)	Vc (ml /mole)	d	M (g)	n	Hv (cal/g)	Cp(cal/ °cmole)	Hc(Kcal /mole)	RM	TS(dyne /cm)	VM(ml /mole)	
Fraction (10) Teb=62°C	NOMp	30,2	228	258	0,650	84	1,3690	80,50	28,5	840	29,5	17,50	127,8
	NOMn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NOMa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fraction (18) Teb=94°C	NOMp	27,6	261	422	0,6742	98,2	1,3834	76,2	39,10	1130	33,9	19,55	144,5
	NOMn	37,5	294	350	-	94,0	-	78,2	30,75	1050	31,2	-	125,0
	NOMa	43,9	303	285	0,8632	83,5	1,4940	92,0	21,75	855	28,4	-	100,0
Fraction (30) Teb = 142°C	NOMp	23,5	309	524	0,7050	121,0	1,4010	70,5	48,10	1370	41,2	21,90	174,5
	NOMn	25,2	329	440	0,8254	117,0	-	73,7	39,75	1295	38,5	25,27	158,0
	NOMa	34,5	349	390	0,8618	110,0	1,4924	79,0	31,20	1103	36,2	-	127,0
Fraction (40) Teb = 182°C	NOMp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NOMn	22,2	374	483	0,8485	141,0	-	66,8	49,50	1560	46,5	26,40	176,4
	NOMa	28,5	388	498	0,8562	134,5	1,4848	70,0	41,30	1390	44,7	-	152,0

Tableau V.2.6

$$T_{\text{mav}} = \frac{T_i + T_f}{2} = T_{\text{som distillé}} \quad (45)$$

A titre d'exemple nous allons déterminer les principales propriétés des différentes familles d'hydrocarbures pour les fractions pétrolières "10", "18", "30" et "40" issues d'une distillation "TBP" du pétrole "ROM.1.TEST.1.E" (pétrole brut Algérien).

Ces propriétés sont déterminées en considérant que la fraction pétrolière est d'abord une paraffine ensuite un naphène puis un aromatique; ensuite la propriété moyenne de la fraction sera calculée en admettant l'additivité des propriétés des fractions constituées telle que:

$$\text{Prop. de la fract.} = \sum \begin{matrix} \text{prop. fract. } X_p + \text{prop. fract. } X_n + \text{prop. fract. } X_a \\ \text{(paraff.)} \quad \quad \quad \text{(naphène)} \quad \quad \quad \text{(aromat.)} \end{matrix}$$

Nous verrons si cette hypothèse est valable, les résultats sont donnés dans les tableaux suivants (V.2.6), (V.2.6') et (V.2.6'') pour les douze propriétés. D'abord en considérant dans le tableau (V.2.6) les fractions "10, 18, 30 et 40" comme des paraffines, naphènes et aromatiques, ensuite en donnant la composition des fractions pétrolières déterminée dans le tableau (V.2.6'). Le dernier tableau (V.2.6'') permet de donner la valeur de la propriété physique de la fraction en appliquant la règle d'additivité citée précédemment.

Les conditions opératoires des quatre fractions pétrolières obtenues par "CPG" sont données dans la partie expérimentale.

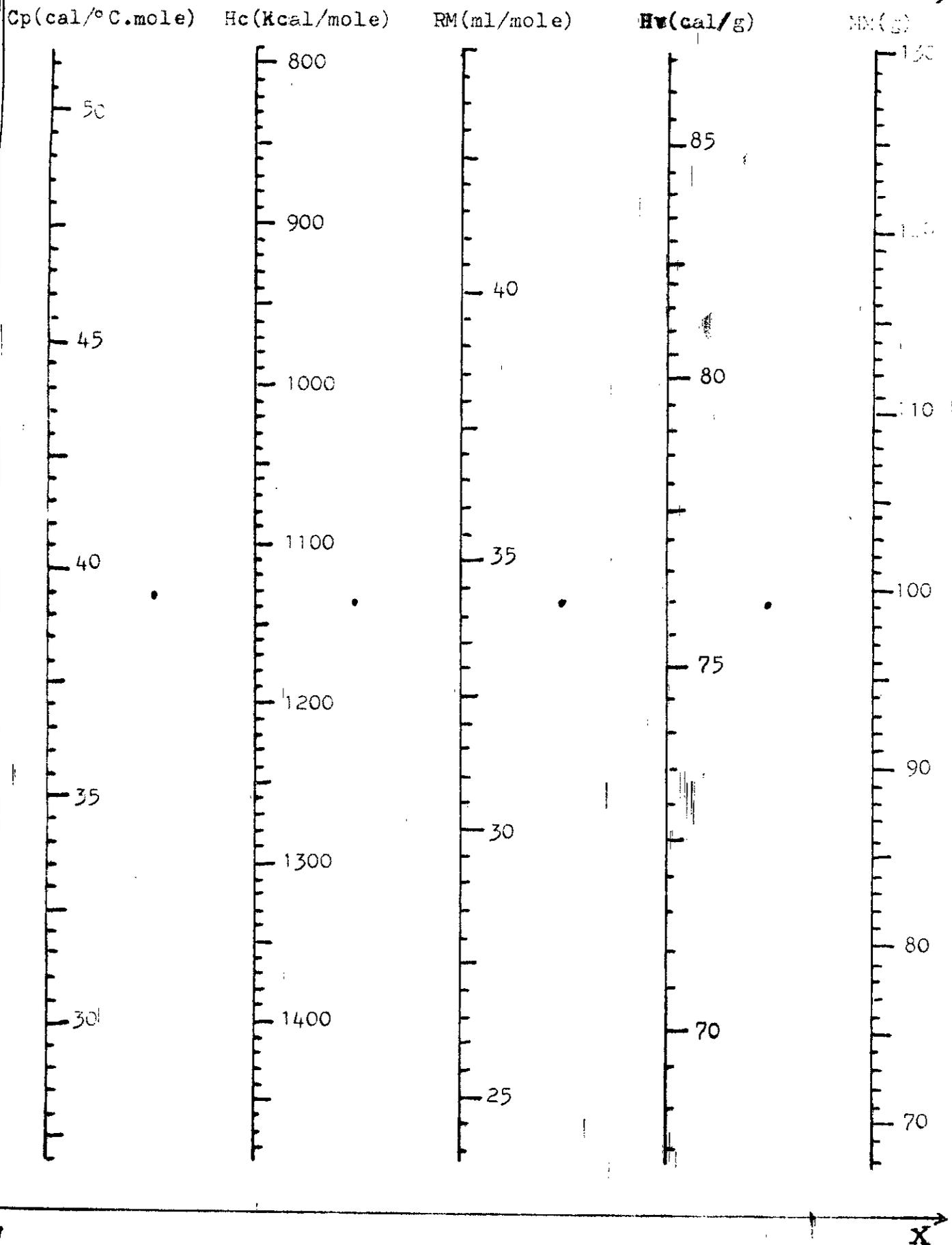
N° des fractions pétrolières	10	18	30	40
% X <sub>P</sub> (CPG)	96,1	53,7	62,0	52,6
% X <sub>N</sub> (CPG)	2,5	40,5	23,3	19,7
% X <sub>A</sub> (CPG)	1,4	5,8	14,7	27,6

Tableau V.2.6'

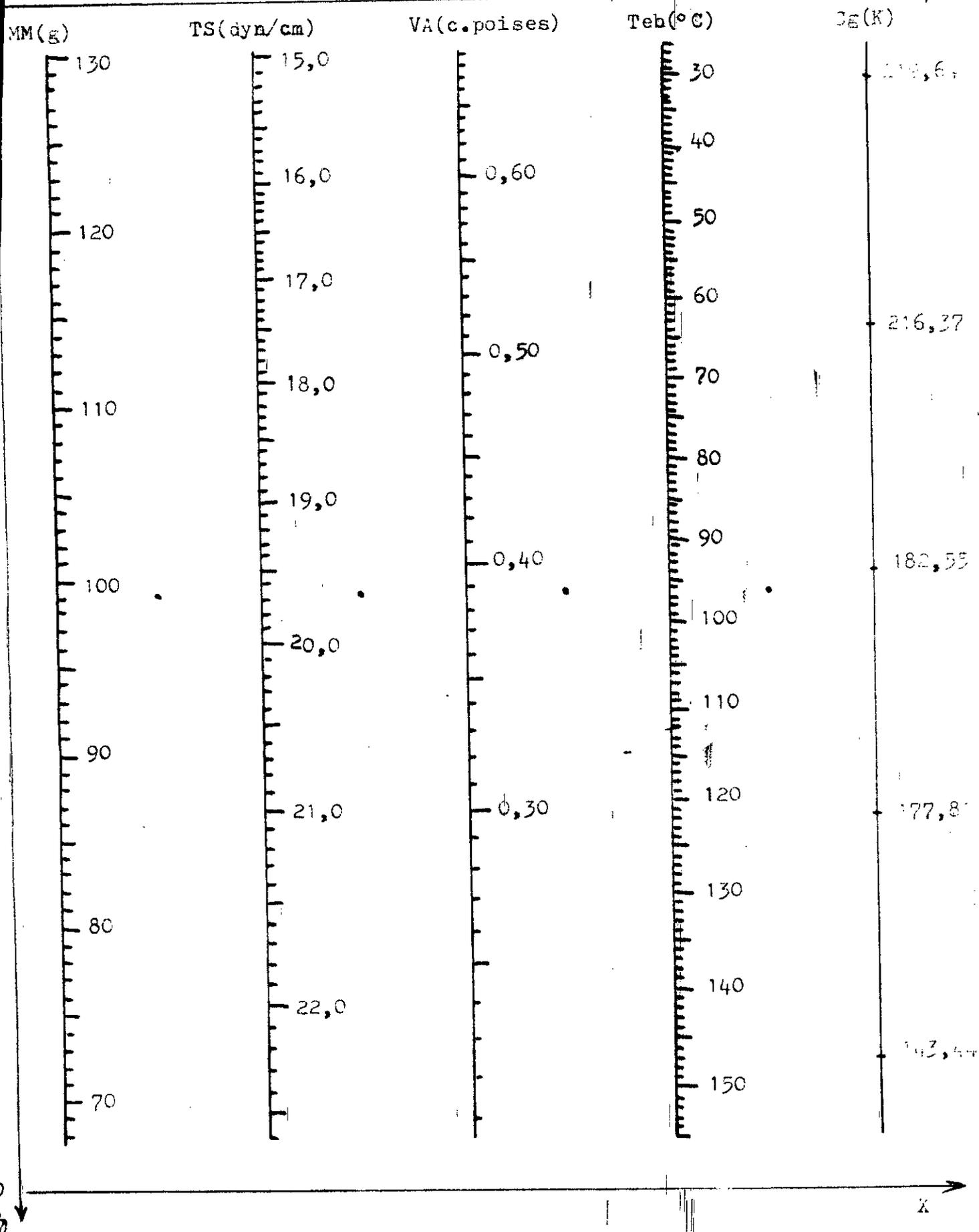
N°des Fract. Pétrol.	Val. trou- vées par	Pc (atm)	Tc (°C)	Vc(ml /mole)	d	M (g)	n	Hv (cal/g)	Cp (cal /°Cmole)	Hc(Kcal /mole)	RM	VM(ml/ mole)
Frac- tion (10) Teb = 62°C	NOM	29,00	219,10	344,00	0,62460	80,72	1,3156	77,36	27,39	807,20	28,35	125,20
	Expé. et Calc.	32,86	202,80	320,70	0,65095	85,00	1,3783	80,44	32,85	964,98	30,12	130,58
	% E	0,13	7,43	6,77	4,21	5,30	4,76	3,98	19,93	19,54	6,24	4,29
Frac- tion (18) Teb = 94°C	NOM	32,50	276,80	384,80	0,68680	95,60	1,3942	77,93	34,70	1081,56	32,48	134,00
	Expé. et Calc.	31,40	277,68	388,09	0,73077	100,00	1,4045	78,13	34,94	1097,27	33,50	136,84
	% E	0,03	0,00	0,01	6,40	4,60	0,74	0,25	0,69	1,45	3,14	2,12
Frac- tion (30) Teb = 142°C	NOM	25,52	319,59	484,70	0,75605	118,45	1,4184	72,49	43,67	1213,37	39,83	163,69
	Expé. et Calc.	26,43	321,40	488,64	0,75906	128,00	1,4229	70,13	45,86	1235,37	42,93	168,63
	% E	0,03	0,00	0,01	0,39	8,06	0,31	3,25	5,01	9,29	7,78	3,02
Frac- tion (40) Teb = 182°C	NOM	25,87	382,17	491,75	0,85290	137,20	1,4848	68,66	44,71	1460,76	45,44	162,15
	Expé. et Calc.	24,40	568,92	564,40	0,78160	145,00	1,4365	64,49	51,98	1573,60	48,55	185,51
	% E	5,68	0,48	0,14	8,36	5,68	3,25	6,07	16,26	7,72	6,84	14,41

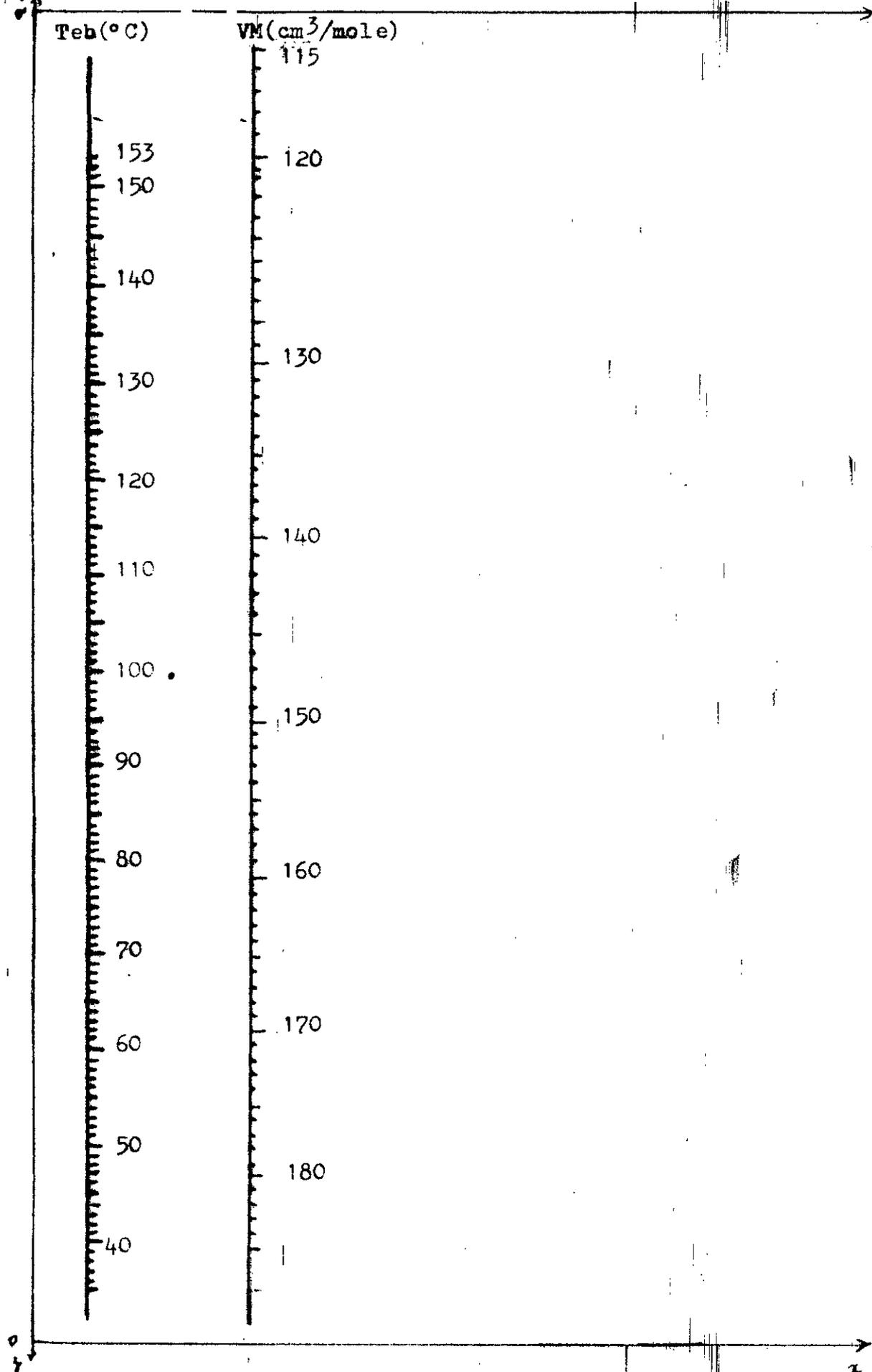
Tableau V.2.6"

Nomogramme des propriétés: Cp; Hc; RM; Hv; MM  
pour les n-paraffines.

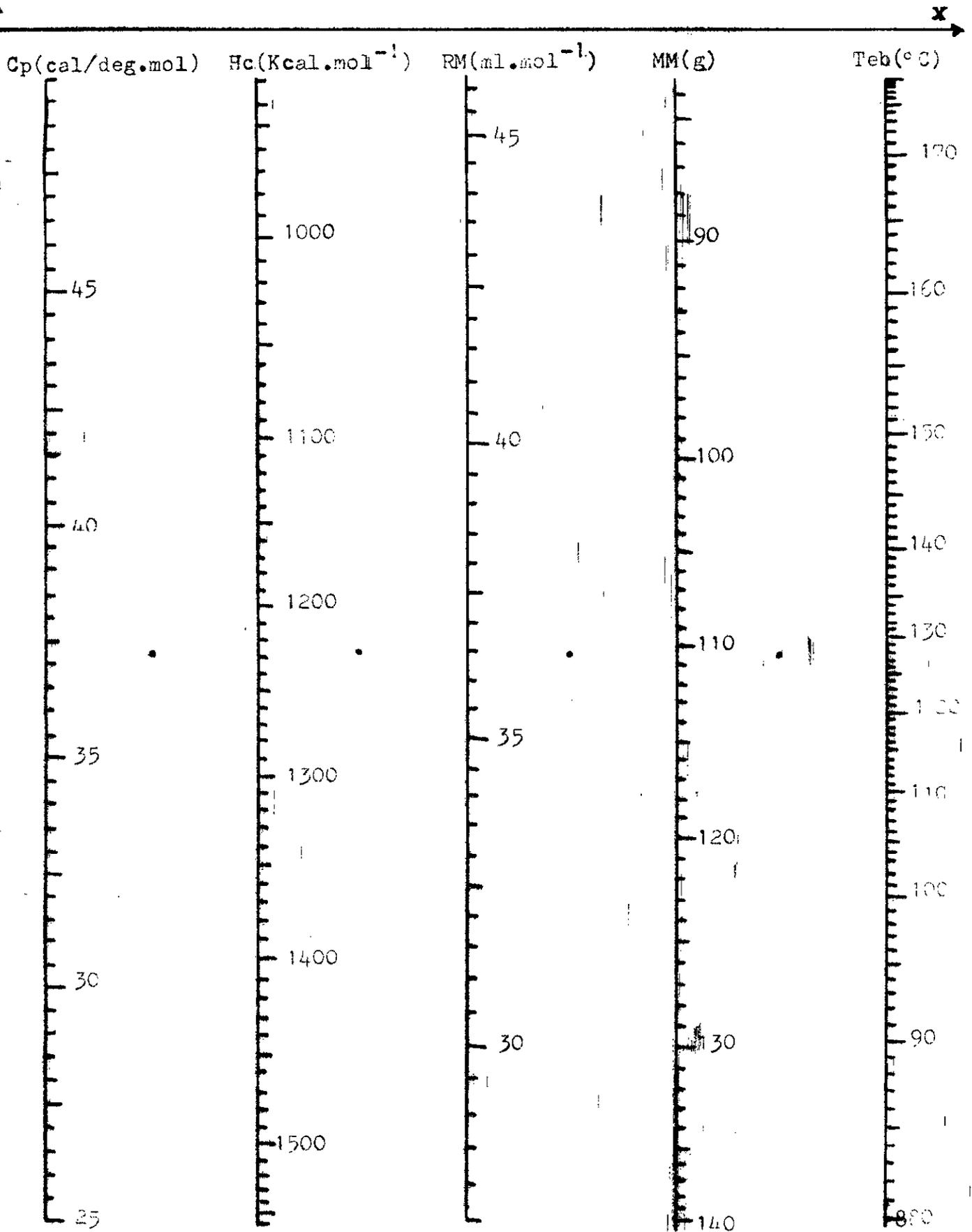


Nomogramme des propriétés: MM; TS; VA;  $T_{eb}$ ;  $C_E$   
pour les n-paraffines

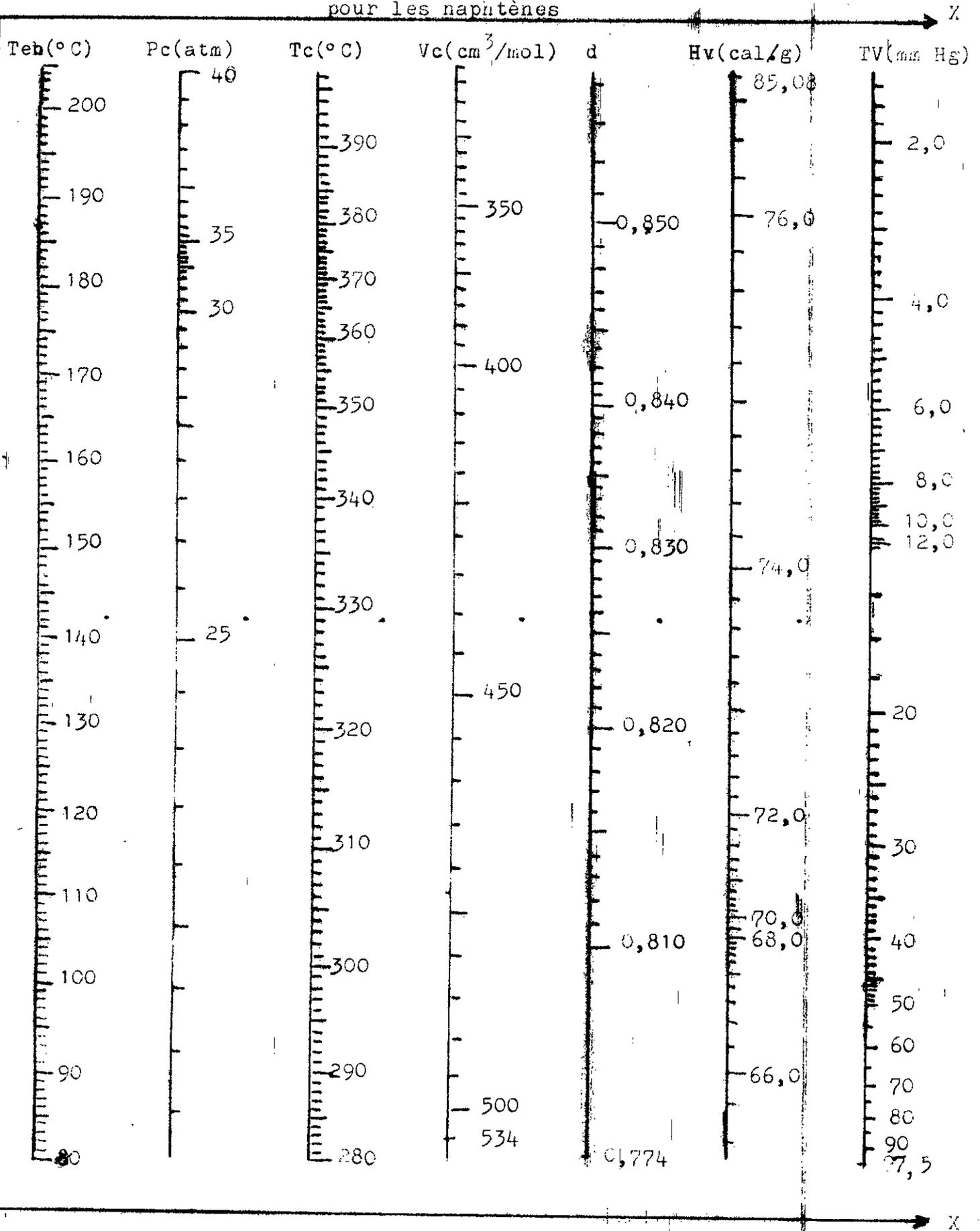


Nomogramme des propriétés :  $T_{eb}$ ; VM pour les n-paraffines

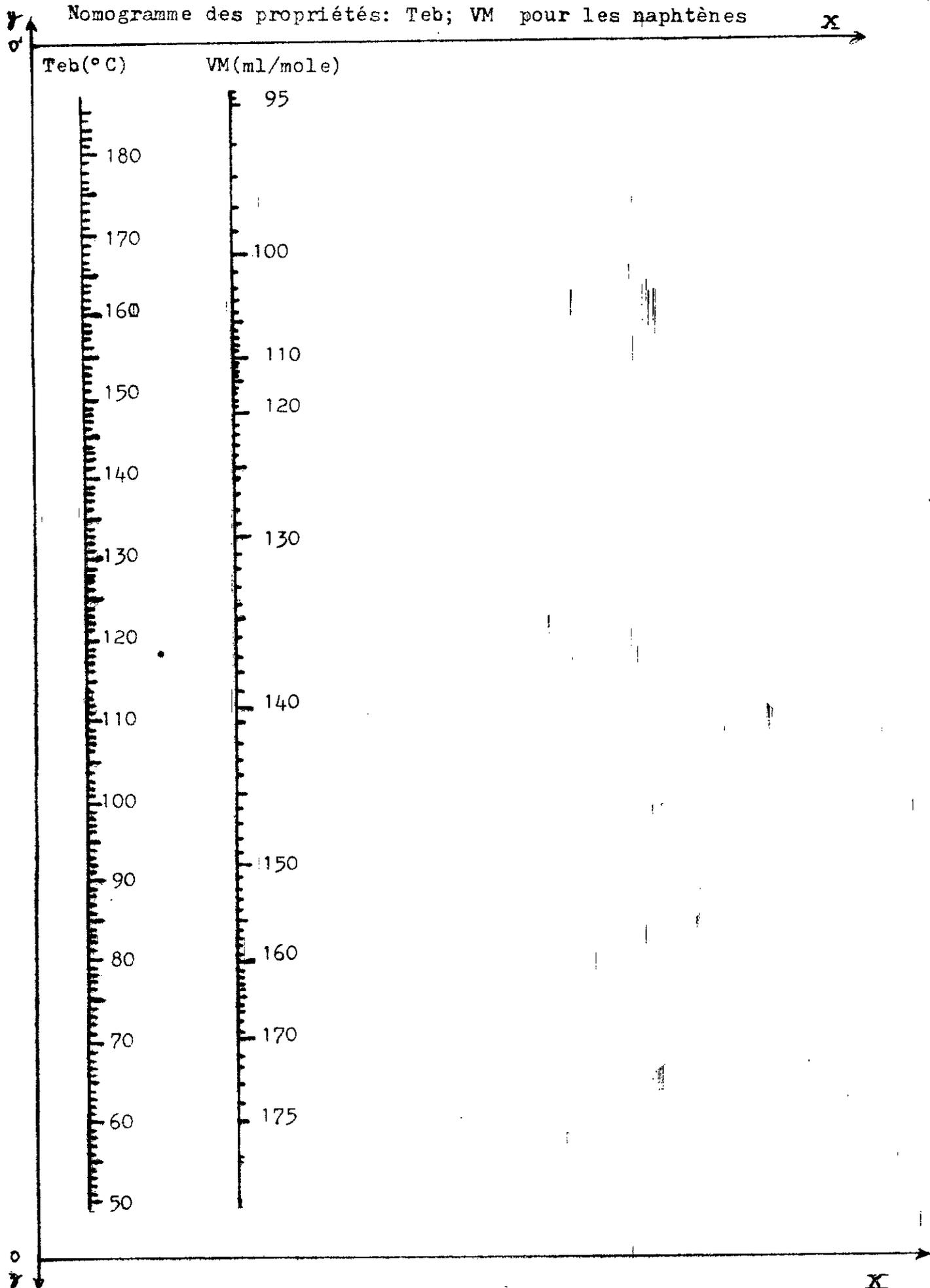
Nomogramme des propriétés: Cp; Hc; RM; MM; T<sub>eb</sub>; pour les naphtés



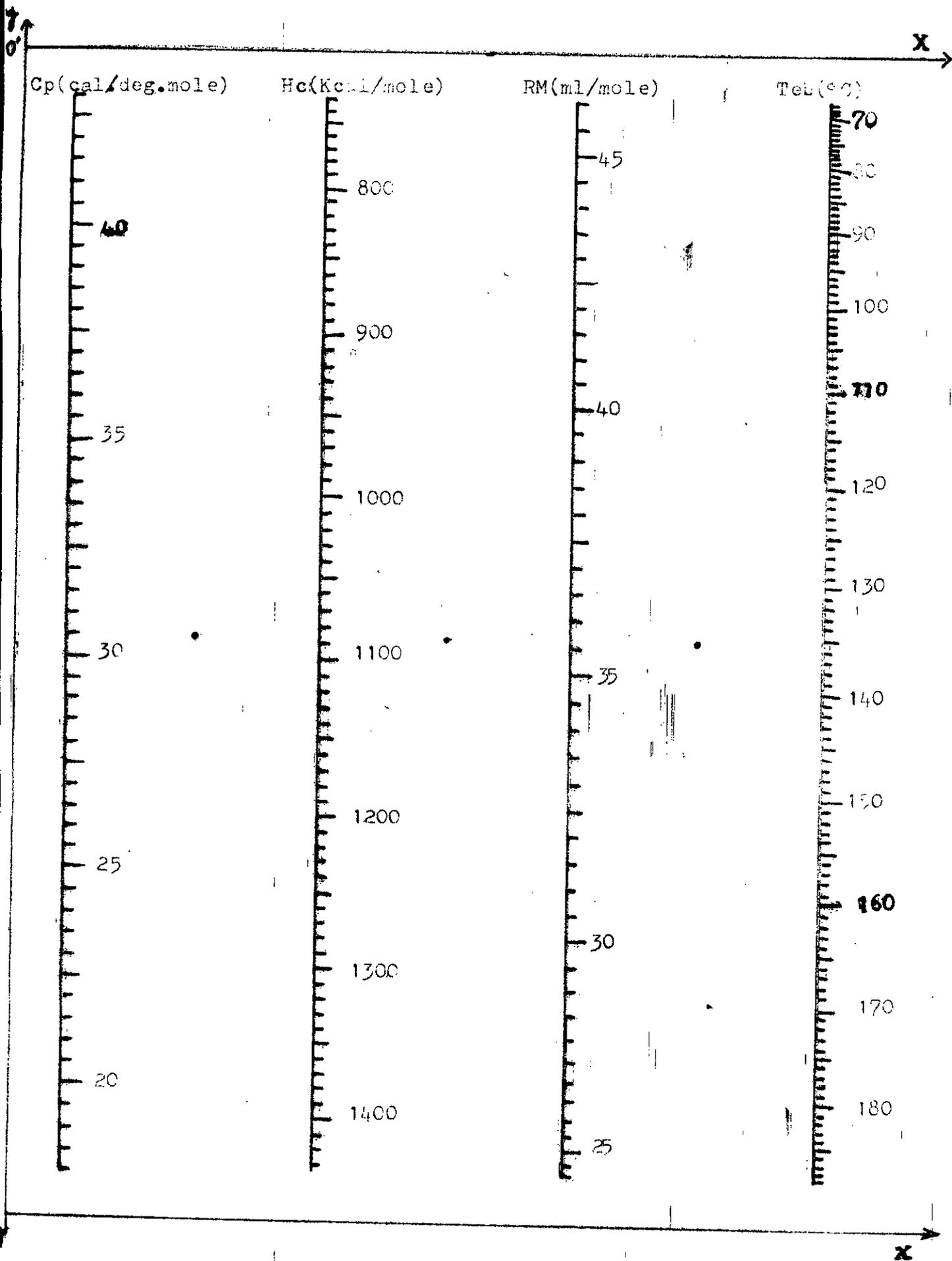
Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ;  $P_c$ ;  $T_c$ ;  $V_c$ ;  $d$ ;  $H_v$ ;  $TV$   
pour les naphènes



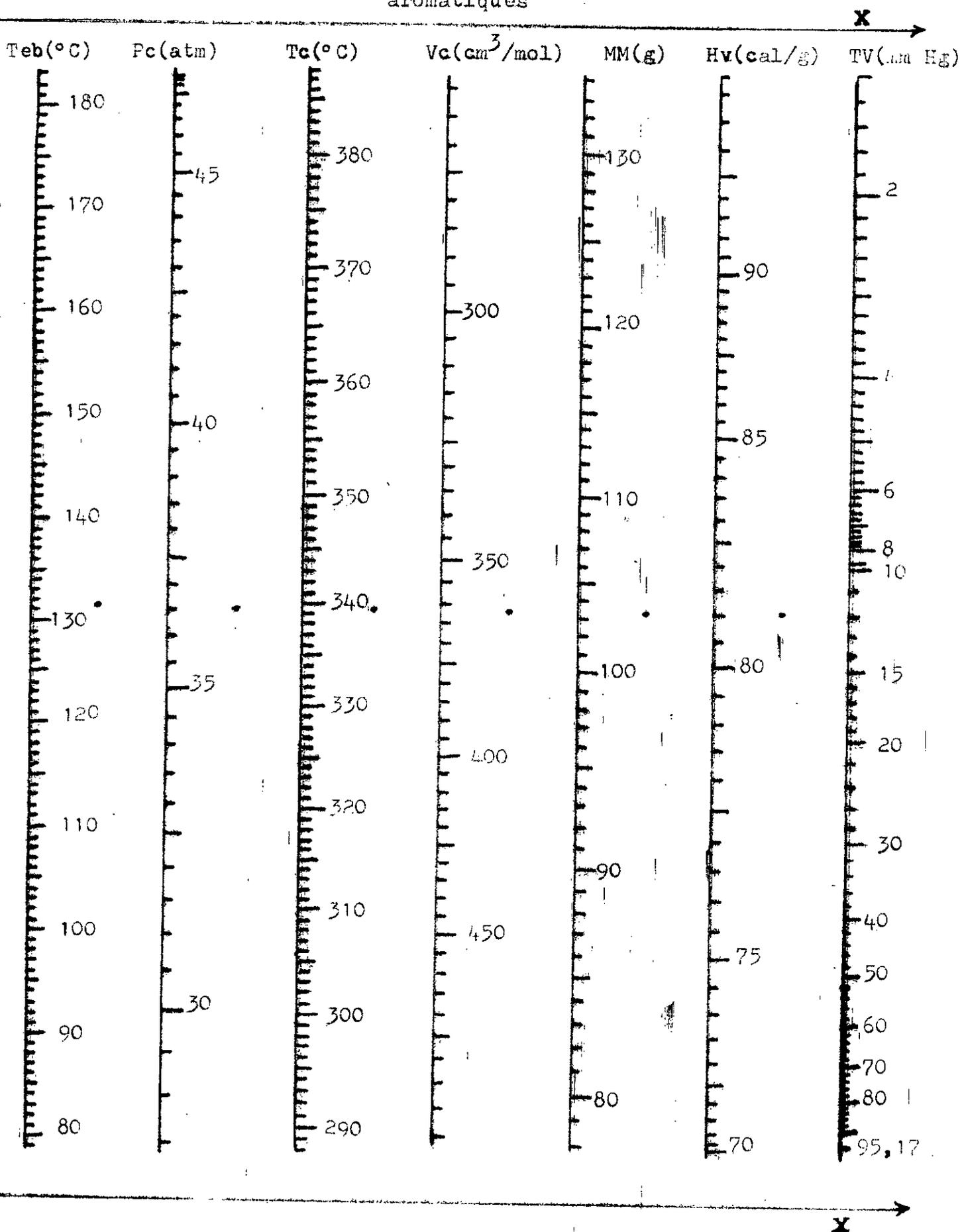
Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ; VM pour les naphtés



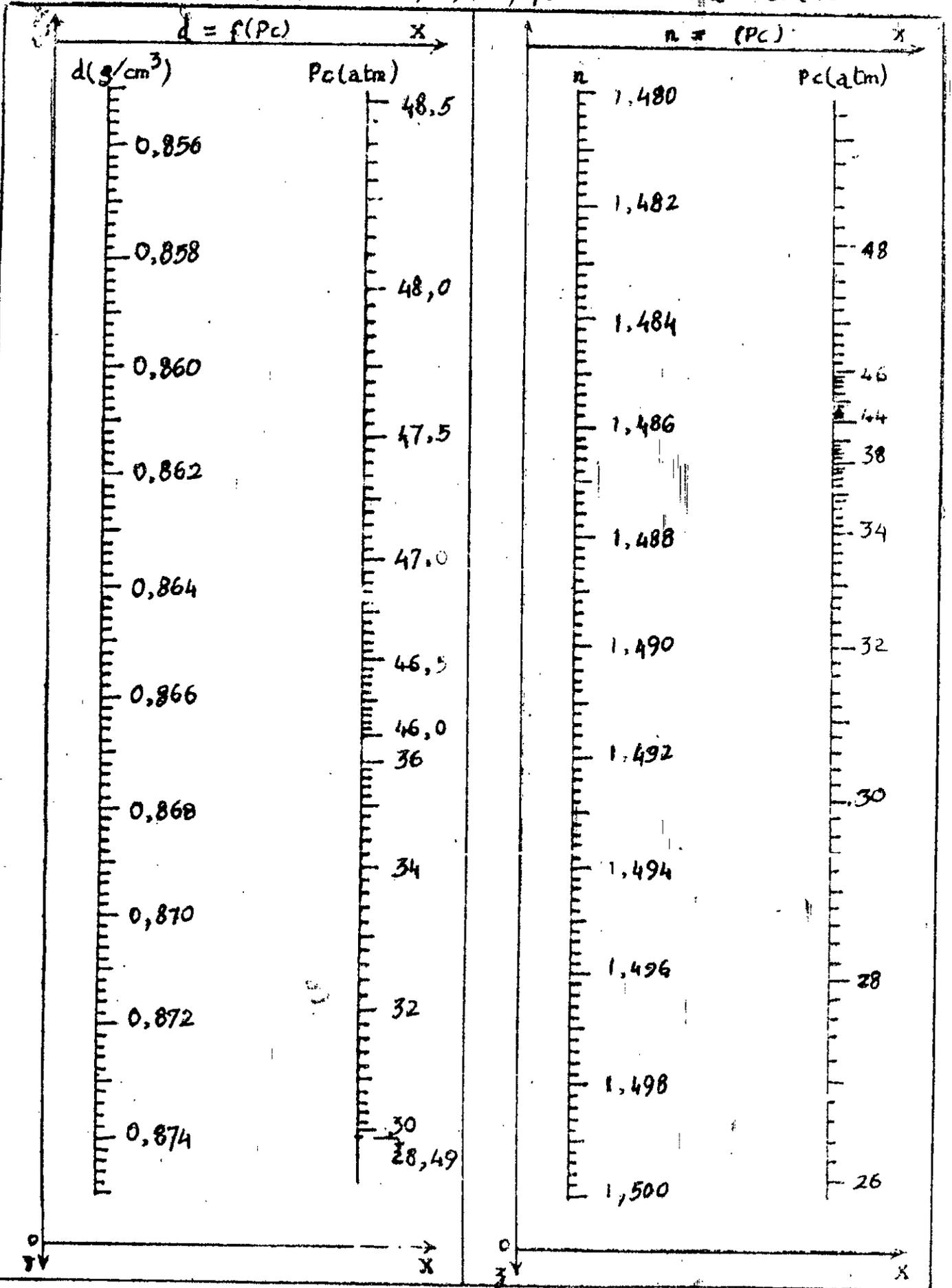
Nomogramme des propriétés:  $C_p$ ;  $H_c$ ;  $RM$ ;  $T_{eb}$  pour les aromatiques



Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ;  $P_c$ ;  $T_c$ ;  $V_c$ ;  $MM$ ;  $H_v$ ;  $TV$  pour les aromatiques

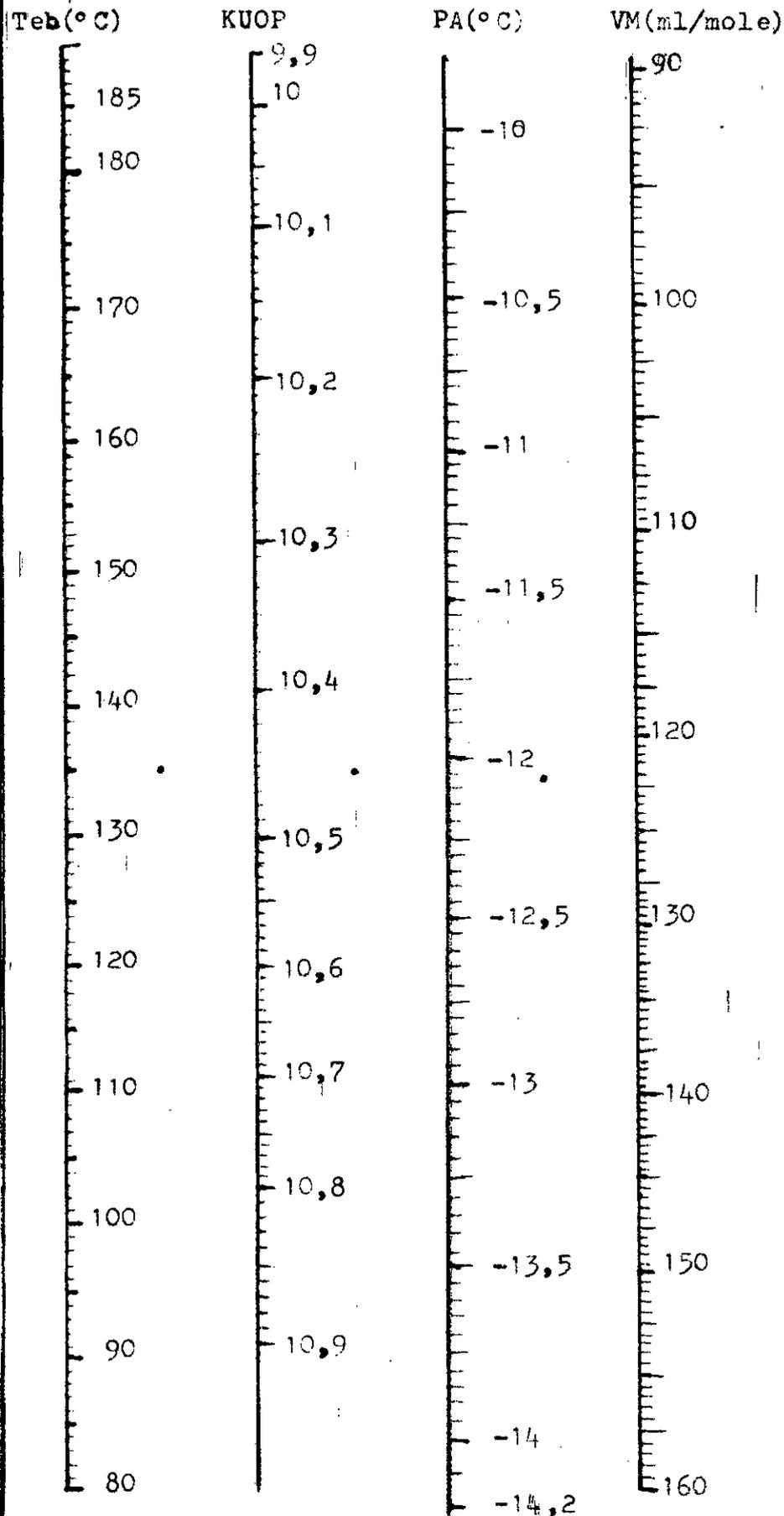


Nomogramme des propriétés  $P_c$ ;  $d$ ;  $n$ , pour les anomalies.



Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ; KUOP; PA; VM pour les aromatiques

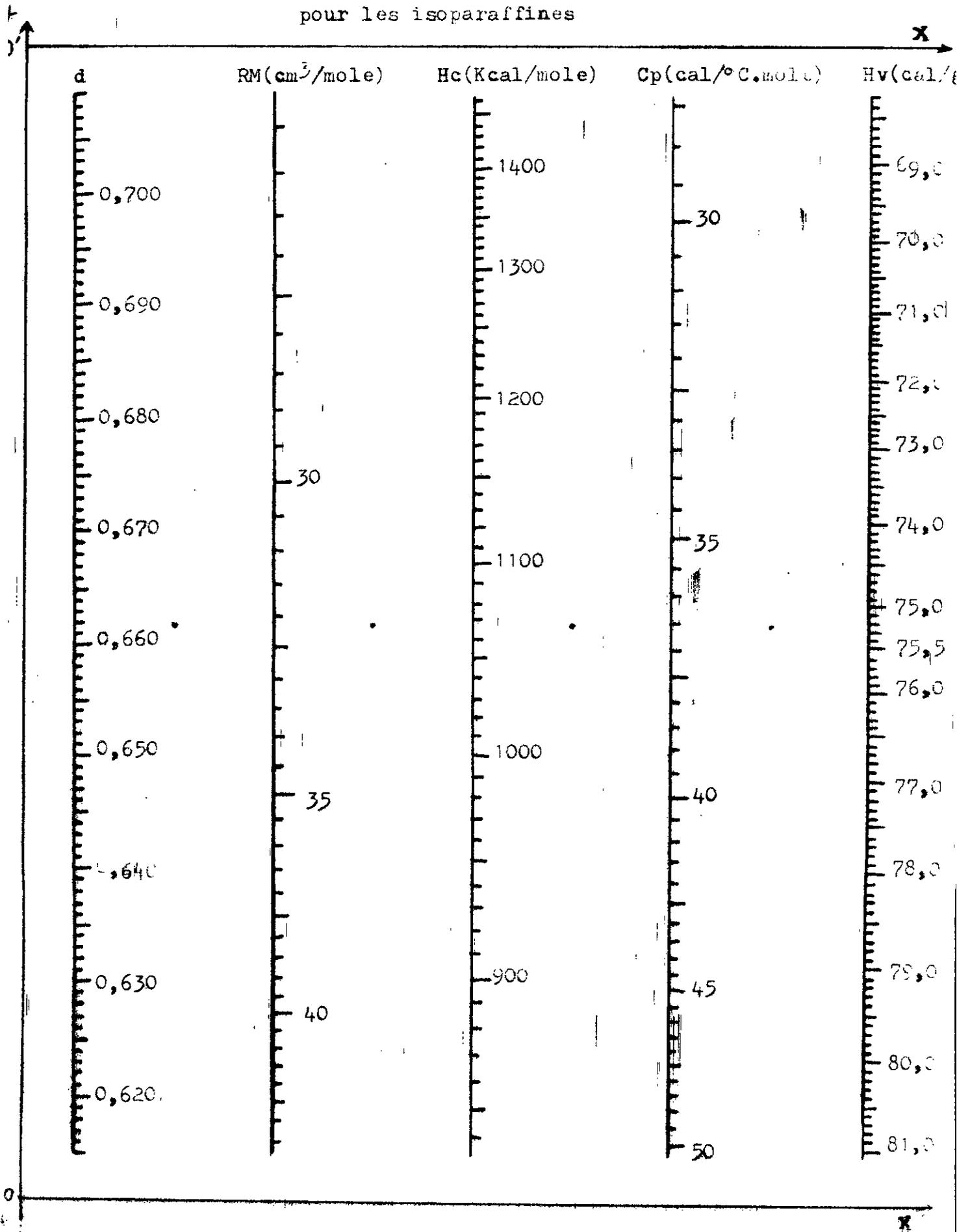
X



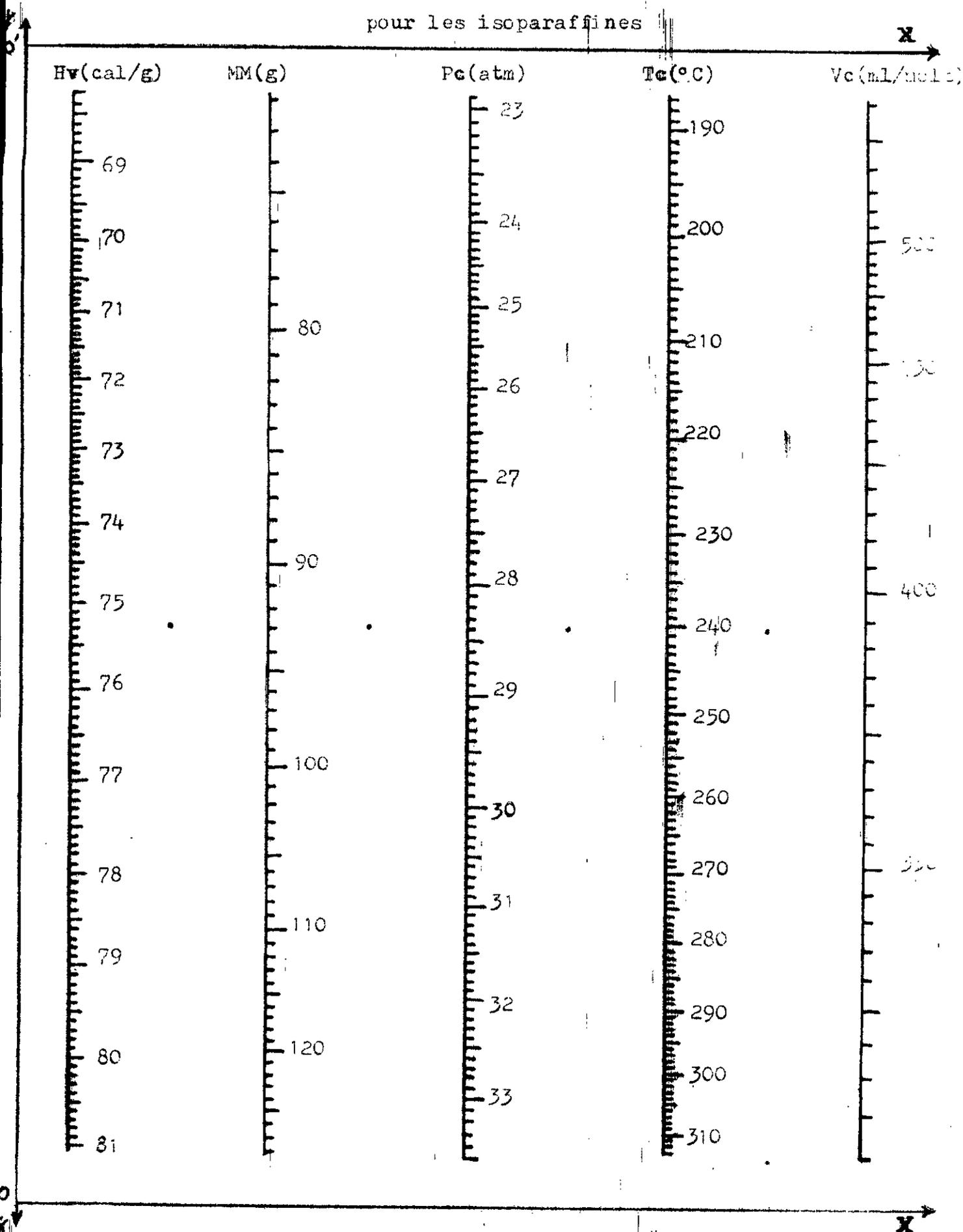
X

Nomogramme des propriétés:  $d$ ;  $RM$ ;  $H_c$ ;  $C_p$ ;  $H_v$

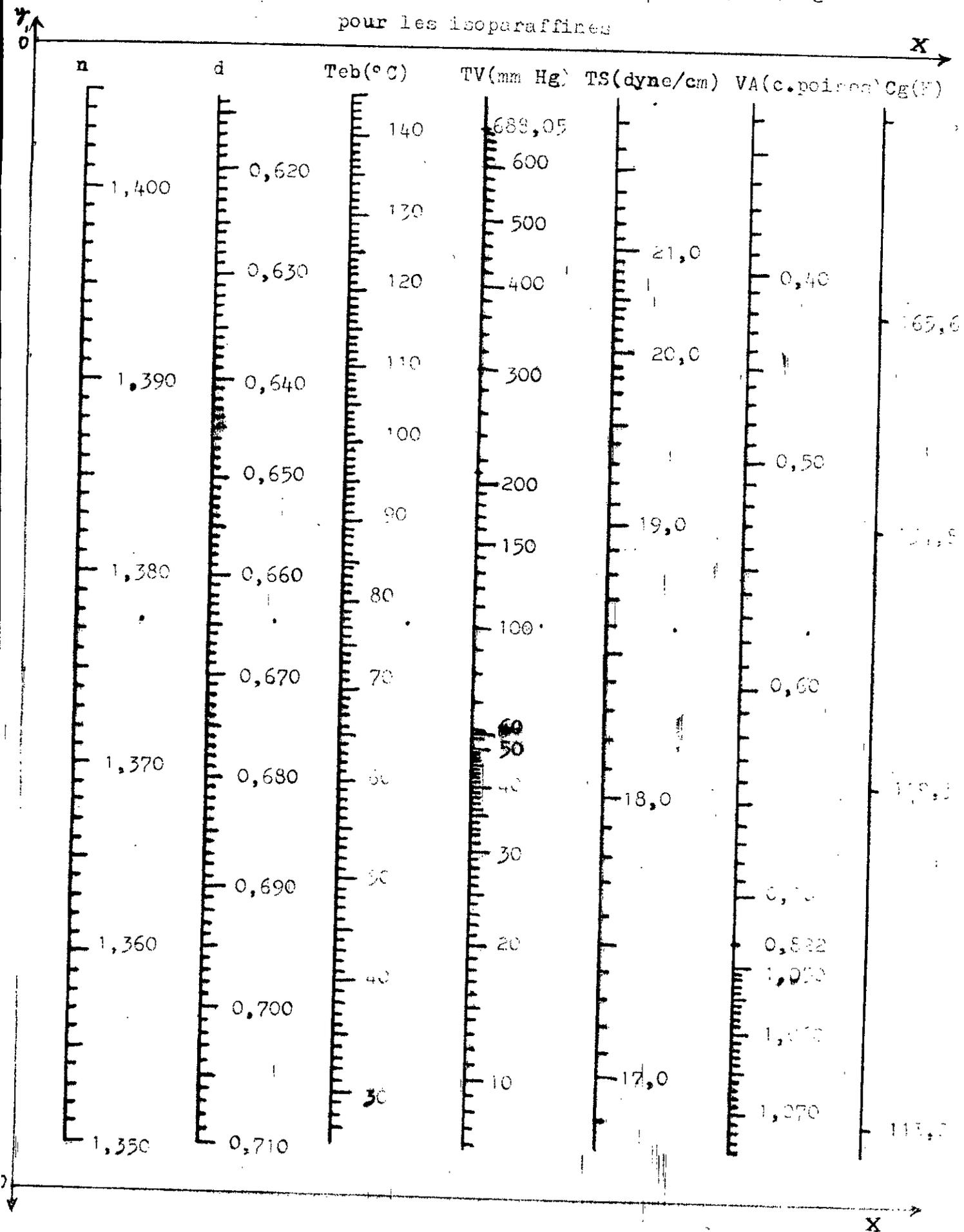
pour les isoparaffines



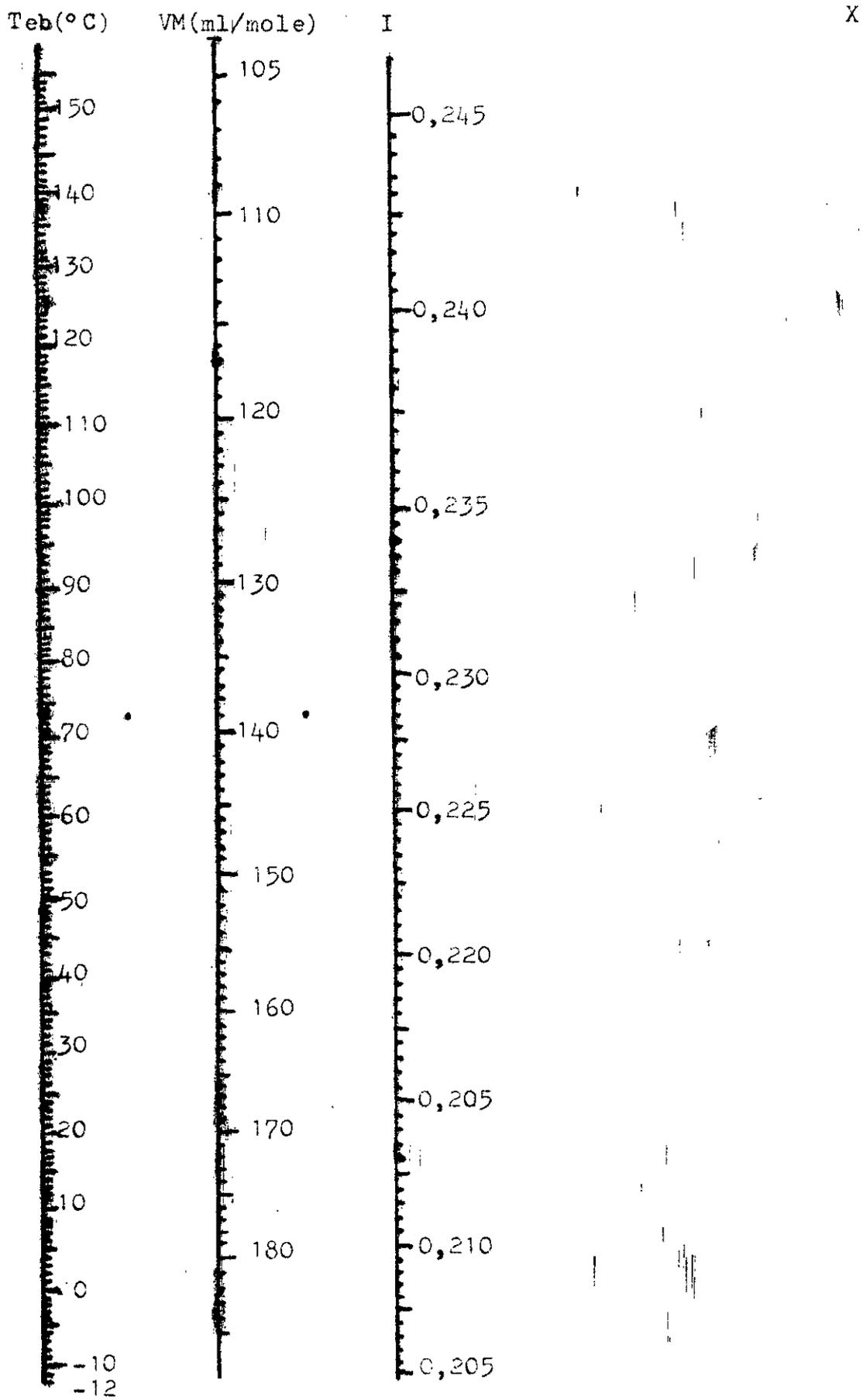
Nomogramme des propriétés: Hv; MM; Pc; Tc; Vc  
pour les isoparaffines



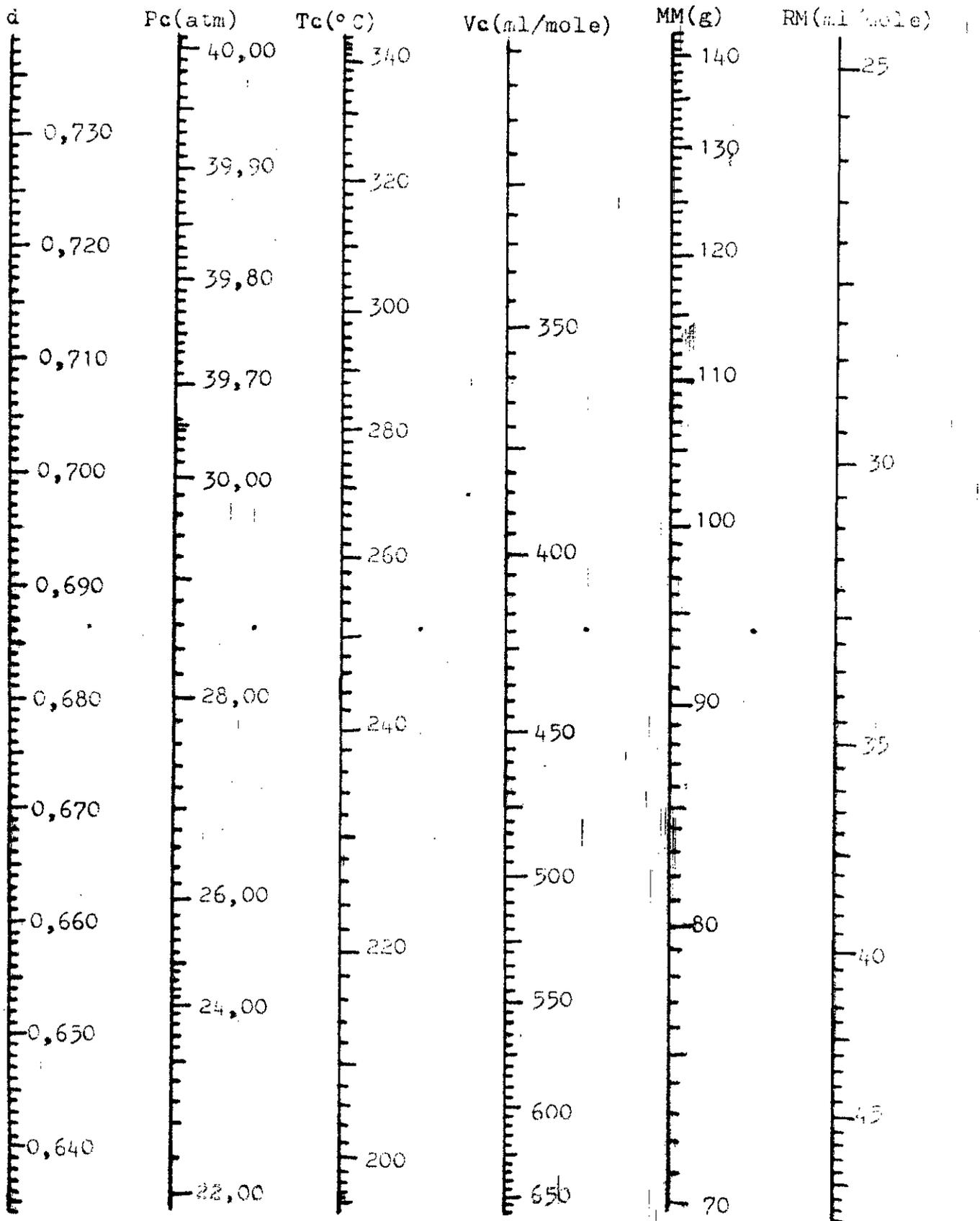
Nomogramme des propriétés: n; d;  $T_{eb}$ ; TV; TS; VA;  $C_g$   
pour les isoparaffines



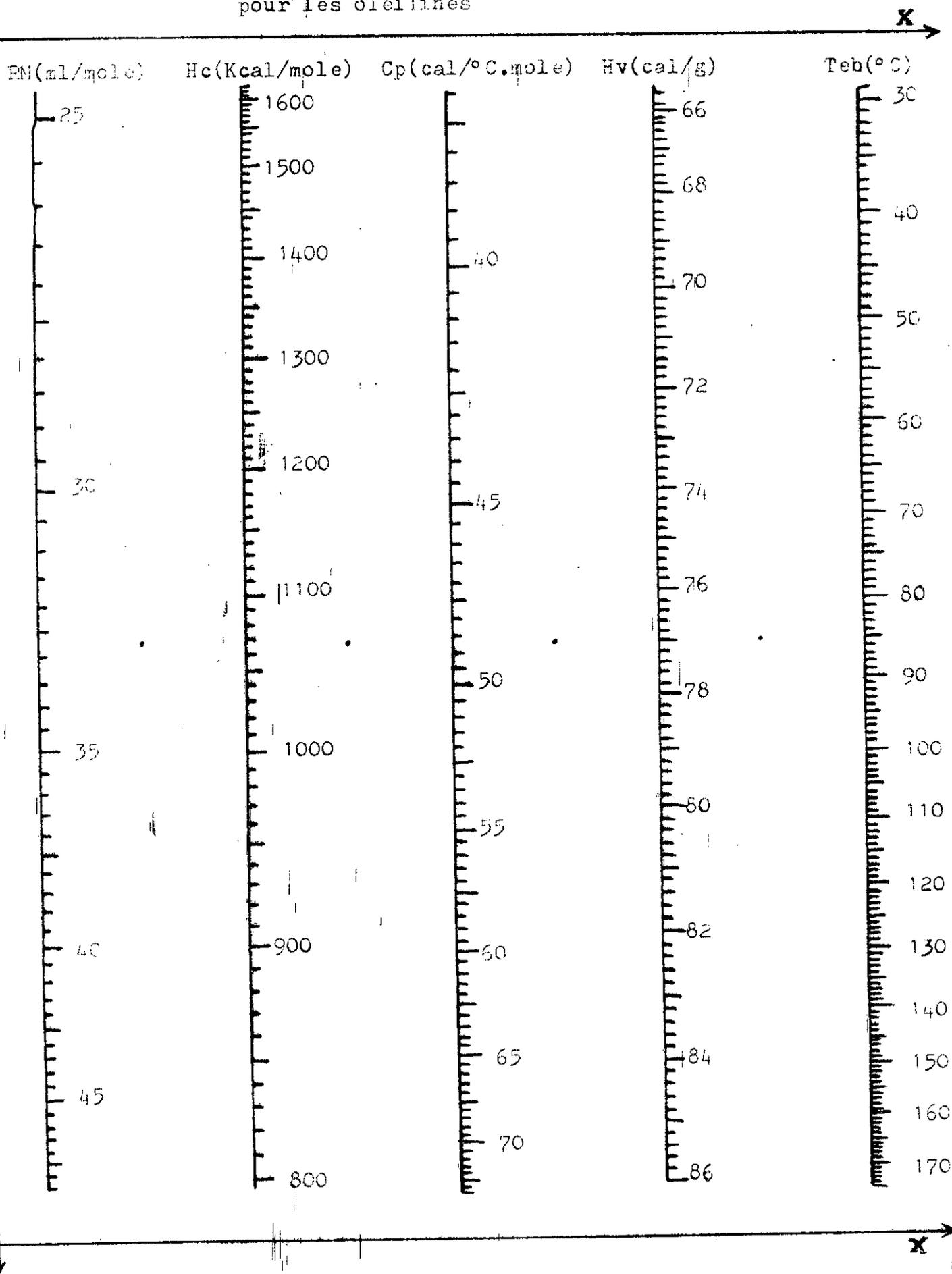
Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ; VM; I pour les isoparaffines



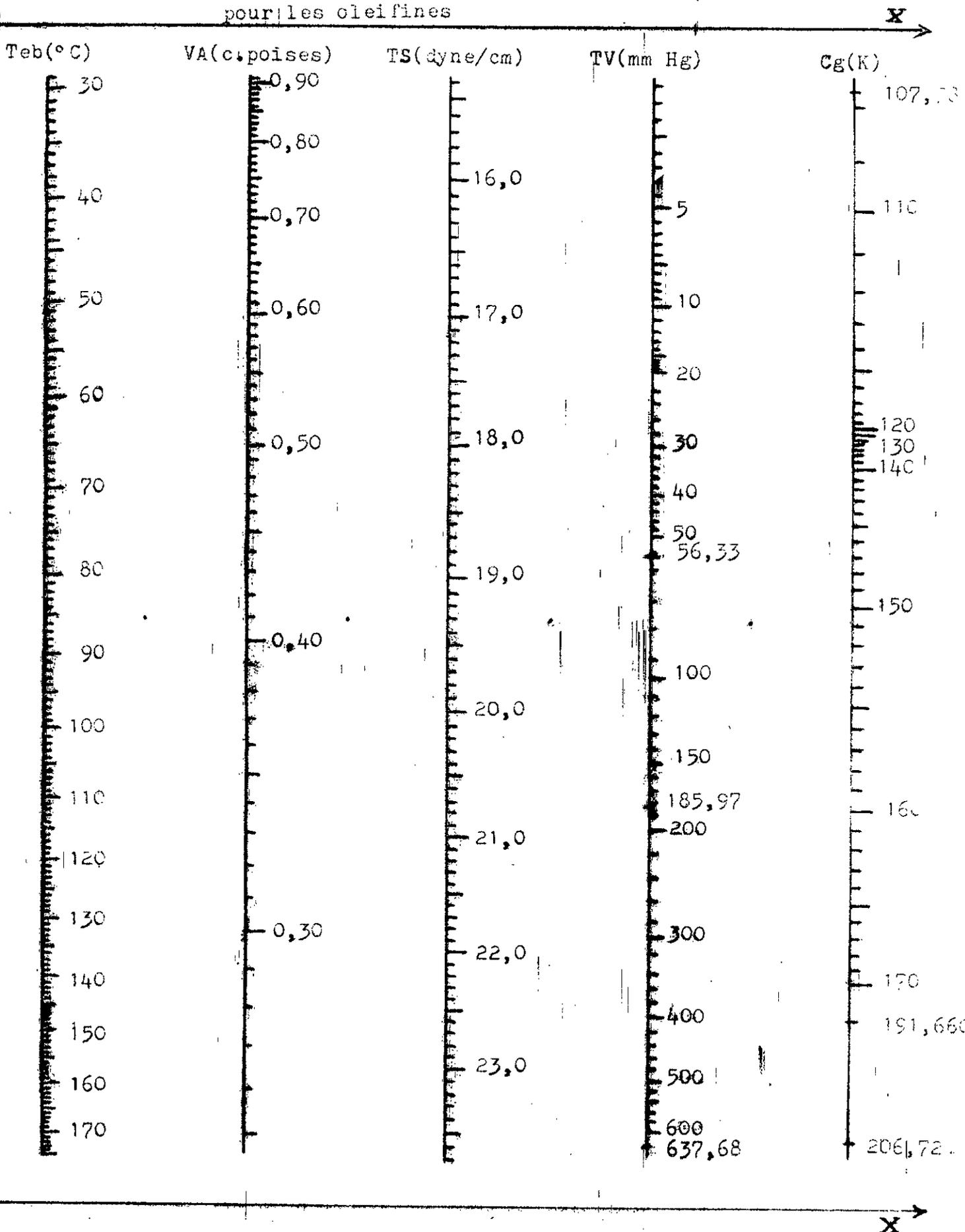
Nomogramme des propriétés:  $d$ ;  $P_c$ ;  $T_c$ ;  $V_c$ ;  $MM$ ;  $RM$   
pour les oleifines

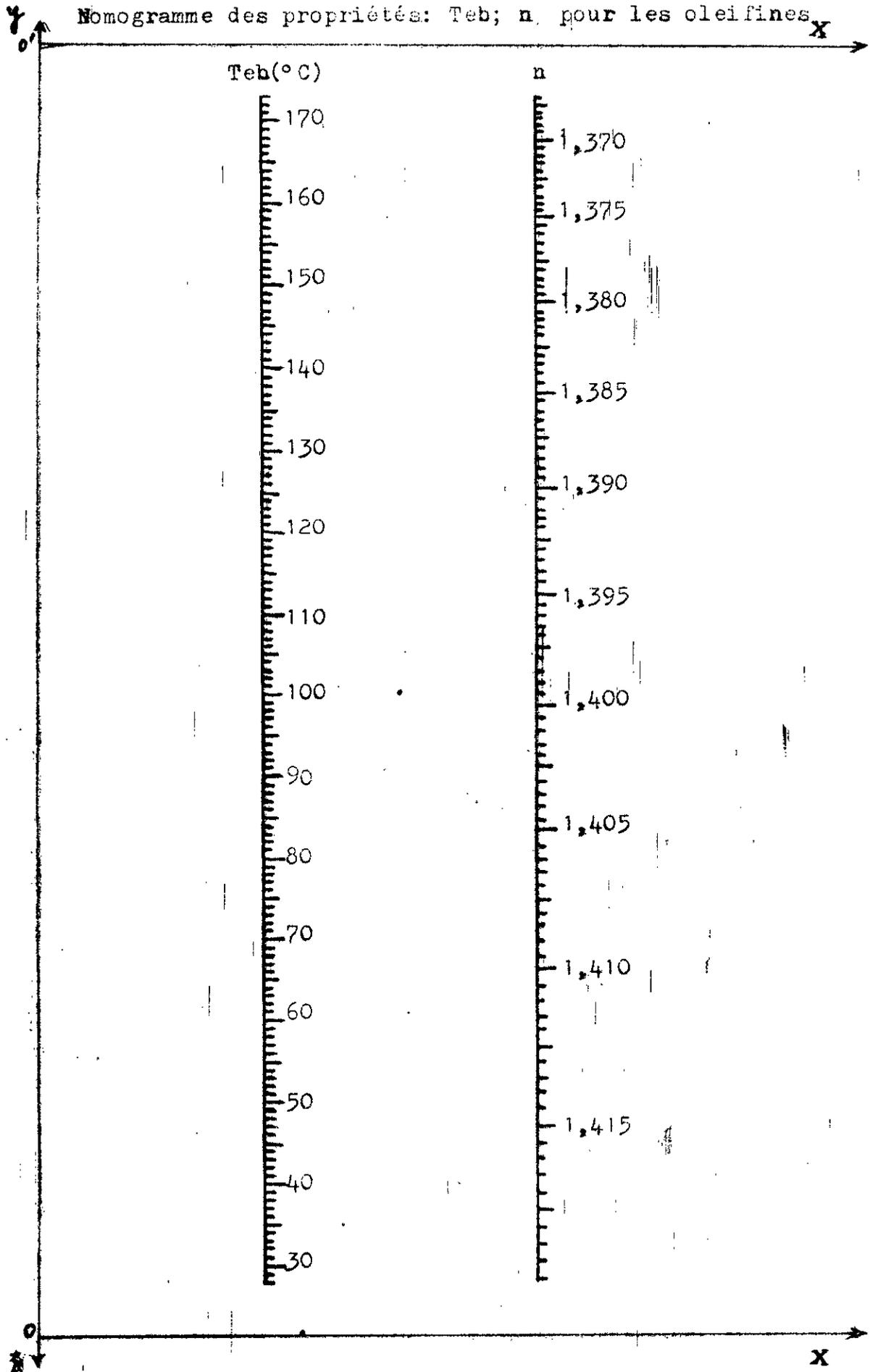


Nomogramme des propriétés RM; Hc; Cp; Hv; T<sub>eb</sub>  
pour les oleifines

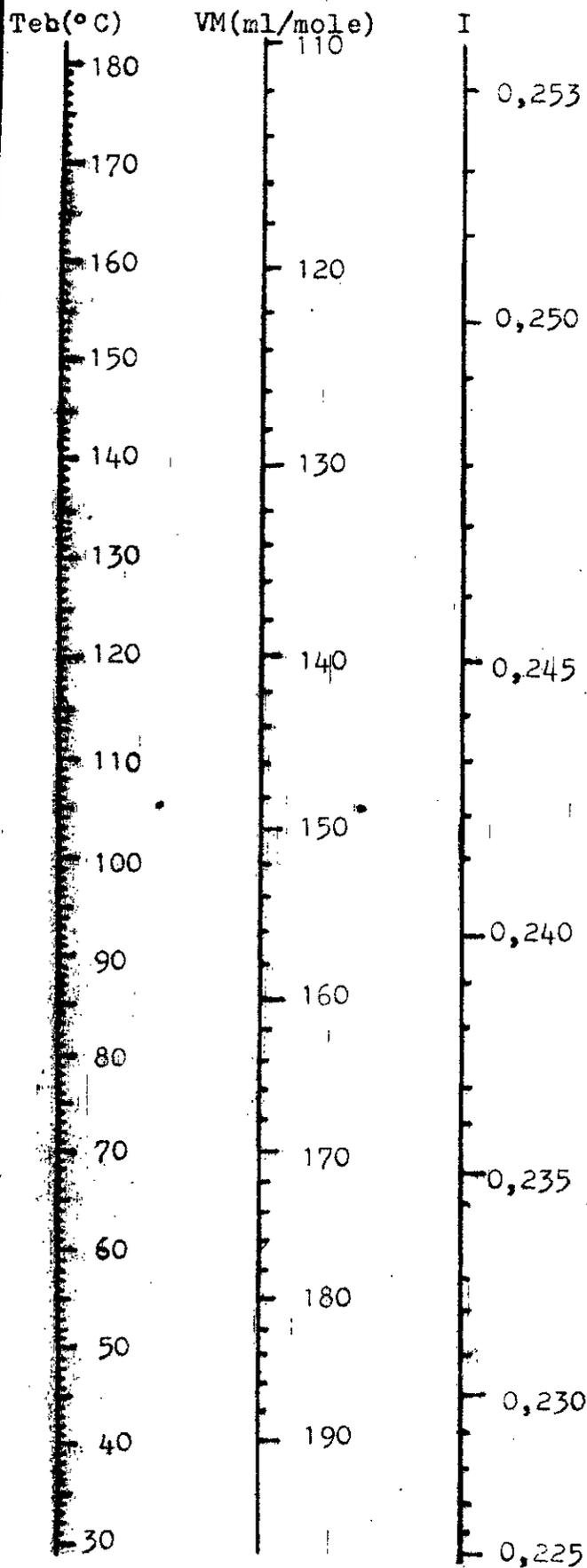


Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ;  $V_A$ ;  $T_S$ ;  $T_V$ ;  $C_g$   
pour les oleifines





Nomogramme des propriétés:  $T_{eb}$ ; VM; I pour les oleifines



Cette analyse qualitative et quantitative faite par chromatographie en phase gazeuse (CPG), nous a permis d'obtenir la composition de quatre fractions pétrolières par l'analyse qualitative, nous avons identifié le maximum de pics possible avec des étalons satisfaisants étant donné qu'un grand nombre d'hydrocarbures a été séparé.

Expérimentalement, nous avons pu déterminer certaines propriétés accessibles ( $d$  et  $n$ ) et par calcul, les autres en utilisant des corrélations empiriques.

#### Commentaire

Sur les douze propriétés présentées, les accords sont différents selon les fractions. Tout d'abord pour les trois propriétés critiques  $P_c$ ,  $T_c$  et  $\rho_c$ , on peut au vu du tableau avancer que les erreurs sont pratiquement nulles pour les fractions 18 et 30, pour les deux autres l'accord semble correct (autour de 7% maximum), ce qui fait qu'en absence de mesures expérimentales longues et coûteuses, on peut se fier à ces nomogrammes pour la détermination des propriétés critiques. Pour les autres propriétés l'écart le plus important est au tour de 20% (quatre propriétés sur 44 présentent un écart de 14 à 20%). Il apparaît cependant que l'ordre de grandeurs et l'acceptabilité des résultats (écart  $\leq$  5%) est acquis pour 40 valeurs sur les 44 données. Il faut signaler enfin, qu'il nous semble que l'erreur n'est pas tant dû à l'incertitude de la construction des nomogrammes (qui a été laborieuse), qu'aux erreurs dues à l'hypothèse d'additivité, ou à la composition de la fraction déterminée par CPG.

## VI- CORRELATIONS PROPOSEES POUR LA DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES DIFFERENTES FRACTIONS LEGERES DONT LA TEMPERATURE EST INFERIEURE A 200°C

### VI.1- Introduction

Pour pouvoir prédire les propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières, il est nécessaire de déterminer la proportion des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques présents dans la fraction .

Puisque cette composition n'est pas habituellement trouvée expérimentalement, plusieurs méthodes et corrélations ont été développées pour prévoir la composition des fractions pétrolières, nous citons: méthode CPG, ndPA, ndM et Riazi-Daubert. A notre tour, nous avons proposé quelques corrélations permettant d'approcher la composition des fractions pétrolières. Tout d'abord, nous avons choisi cinq hydrocarbures de chaque famille (paraffines, naphtènes, aromatiques) avec leurs données recueillis dans les tables, par conséquent, ces corrélations ne sont valables que dans un intervalle de températures allant de 40 à 200°C environ.

### VI.2- Méthode de calcul

Pour déterminer  $X_p$ ,  $X_N$  et  $X_A$  il suffit de résoudre un système de trois équations à trois inconnues:

$$\begin{aligned} a X_p + b X_N + c X_A &= A \\ a' X_p + b' X_N + c' X_A &= B \\ X_p + X_N + X_A &= 1 \end{aligned}$$

A et B sont deux paramètres qui séparent bien les trois familles d'hydrocarbures. Les coefficients des deux premières équations sont respectivement les valeurs moyennes de A et B pour chaque famille .

-Corrélation 1: basée sur la connaissance de la densité, de la masse molaire et de l'indice de réfraction

$$A = d^{7,3} / MM^{1,26}$$

$$B = n^{22}$$

Système d'équations:

$$\begin{aligned} X_p &= -6244,549 A + 2,854 \cdot 10^{-4} B + 1,4647 \\ X_N &= 7793,582 A - 7,072 \cdot 10^{-4} B - 0,2973 \\ X_A &= -1549,033 A + 4,219 \cdot 10^{-4} B - 0,1673 \end{aligned}$$

- Corrélation 2: basée sur la connaissance de la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction.

$$A = (Teb \cdot 4 / d^5)^{-2}$$

$$B = n^{27}$$

Système d'équations:

$$\begin{aligned} X_p &= 4,8714 \cdot 10^{-5} A - 1402,1481 B + 1,2766 \\ X_N &= -0,0001003 A + 1684,5759 B - 0,1590 \\ X_A &= 5,1605 \cdot 10^{-5} A - 282,4331 B - 0,1176 \end{aligned}$$

(Voir résultats sur la page suivante)

Bien que les corrélations trouvées donnent des résultats différents de ceux obtenus par d'autres méthodes classiques (CPG, ndPA, Riazi-Daubert), elles nous permettent néanmoins de pouvoir séparer un grand nombre de fractions pétrolières.

N°	Corrélation 1			Corrélation 2		
	Xp	Xn	Xa	Xp	Xn	Xa
1	0.9381	0.0506	0.0113	0.8353	0.1993	-0.0346
2	0.8481	0.1204	0.0315	0.8113	0.1986	-0.0100
3	0.7841	0.1647	0.0511	0.8104	0.1745	0.0150
4	0.7090	0.2127	0.0783	0.7760	0.1825	0.0414
5	0.5688	0.3443	0.0868	0.6521	0.2992	0.0487
6	0.4355	0.4203	0.1441	0.5488	0.3539	0.0973
7	0.3578	0.4614	0.1807	0.4683	0.4062	0.1254
8	0.3215	0.4666	0.2119	0.4471	0.3994	0.1532
9	0.3408	0.4107	0.2485	0.4641	0.3530	0.1828
10	0.3204	0.3442	0.3353	0.4561	0.2862	0.2577
11	0.3765	0.3661	0.2573	0.2832	0.4939	0.2228
12	0.4006	0.2681	0.3312	0.5351	0.0870	0.3778
13	0.3197	0.3203	0.3599	0.2762	0.4017	0.3220
14	0.3085	0.2691	0.4223	0.2599	0.3928	0.3472
15	0.2828	0.2016	0.5155	0.2533	0.3592	0.3874
16	0.3324	0.9382	0.5737	0.2725	0.3089	0.4186
17	0.3614	0.0097	0.6289	0.1717	0.3527	0.4755

tableau VI.2

## Commentaire

Ces résultats sont relatifs à des fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut; ces valeurs sont différentes de celles trouvées par d'autres corrélations empiriques ndM, ndPA, méthode de Riazi-Daubert; en fait la seule méthode qui nous permet d'avoir une composition approchante est la chromatographie en phase gazeuse.

## CONCLUSION GENERALE

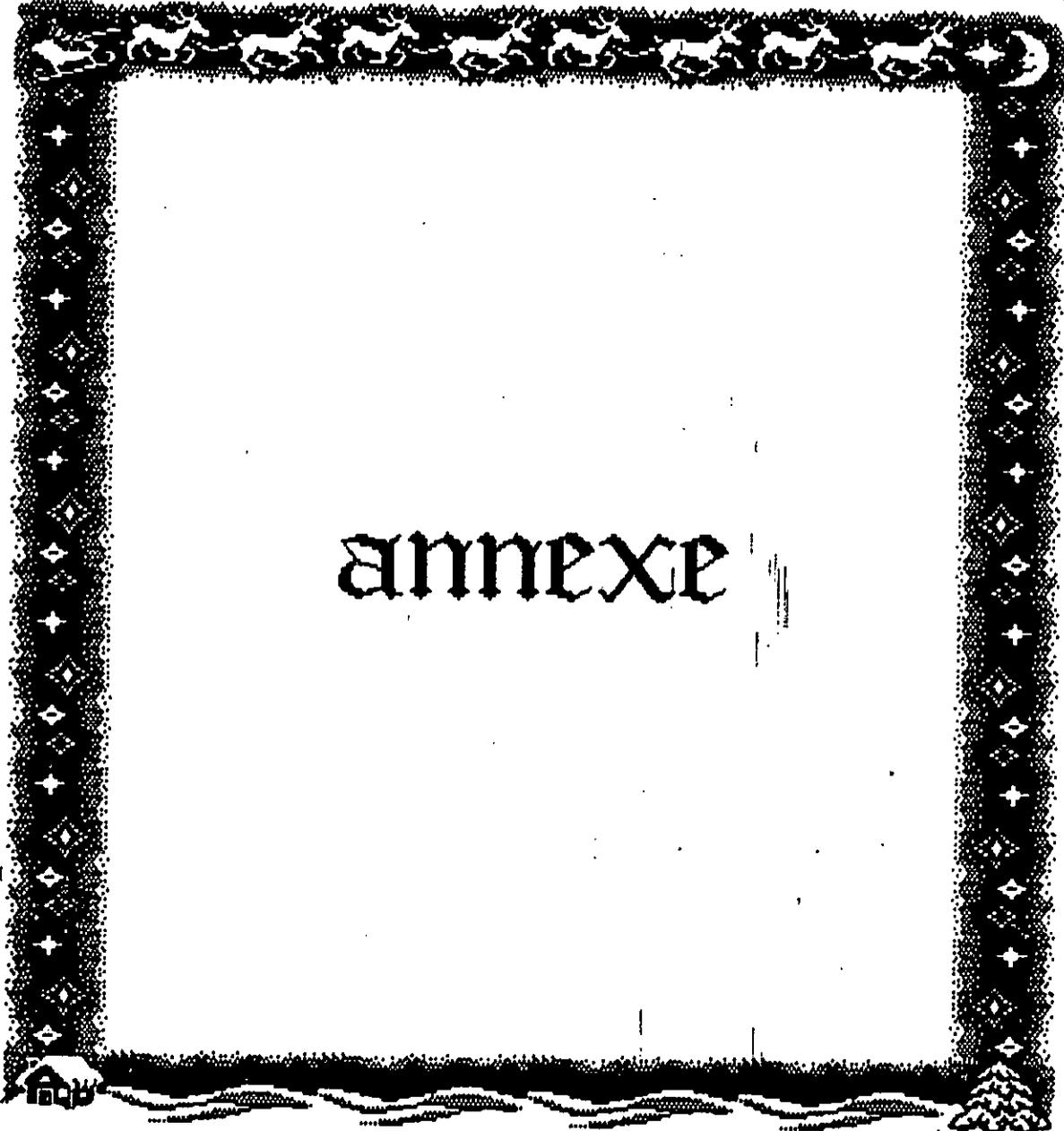
Au terme de cette étude réalisée grâce à l'appui d'un calculateur type HP 9836, les équations proposées permettent de retrouver, connaissant une des propriétés, les autres grandeurs. Ceci revêt un aspect pratique et économique pour la détermination immédiate des propriétés avec une précision acceptable.

Pour les mélanges des corps purs, les résultats sont satisfaisants avec une incertitude négligeable, alors que l'erreur pour les fractions légères est plus appréciable mais reste dans un domaine n'excédant pas un écart de 5% en moyenne, ce qui est tout à fait acceptable, au vu des multiples simplifications faites sur la base de ces résultats.

Nous avons pu construire des nomogrammes pour les propriétés des hydrocarbures des différentes familles dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C. L'utilisation de ces nomogrammes permet de déterminer rapidement les propriétés physico-chimiques des mélanges et des fractions pétrolières légères en connaissant une seule propriété, les autres seront déduites par les nomogrammes. La comparaison avec les valeurs expérimentales donne des résultats satisfaisants et surtout cette méthode est très rapide à mettre en oeuvre.

Nous avons proposé deux corrélations permettant la détermination de la composition des fractions pétrolières. Certes, ces corrélations donnent des résultats différents en comparaison aux méthodes CPG, ndPA et Riazi-Daubert, mais restent fidèles et permettent tout de même de séparer un grand nombre de fractions pétrolières.

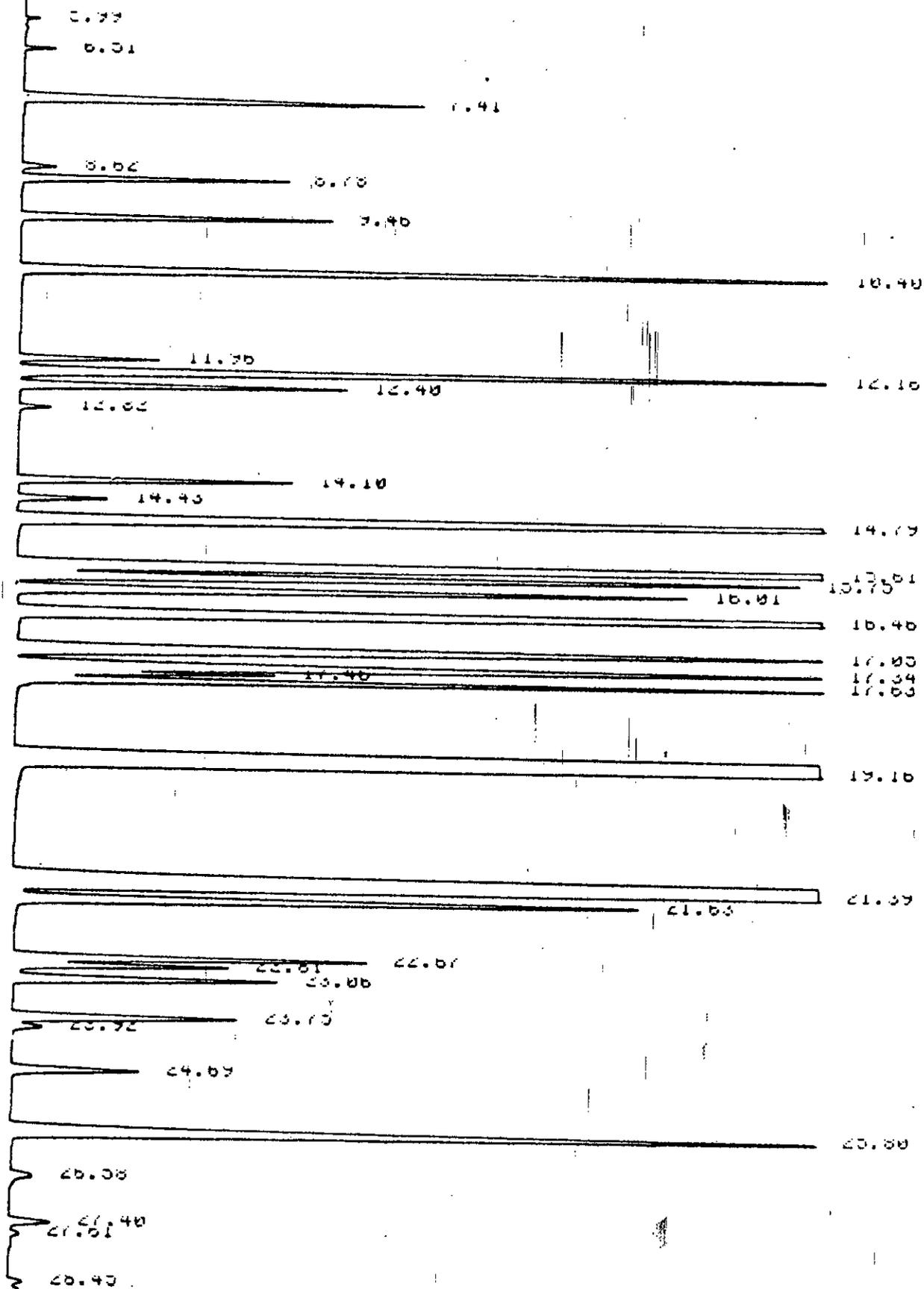
Pour des fractions pétrolières dont le point d'ébullition est supérieur à 200°C, une étude plus complexe est en cours, car elle nécessite la connaissance des constituants (hydrocarbures purs à partir de 200°C), leur nombre est très important, le choix des hydrocarbures cibles, pour la mise en place des corrélations et des nomogrammes doit être judicieusement fait. Ce qui permettra alors d'avoir des corrélations décrivant l'intervalle de distillation du pétrole brut.



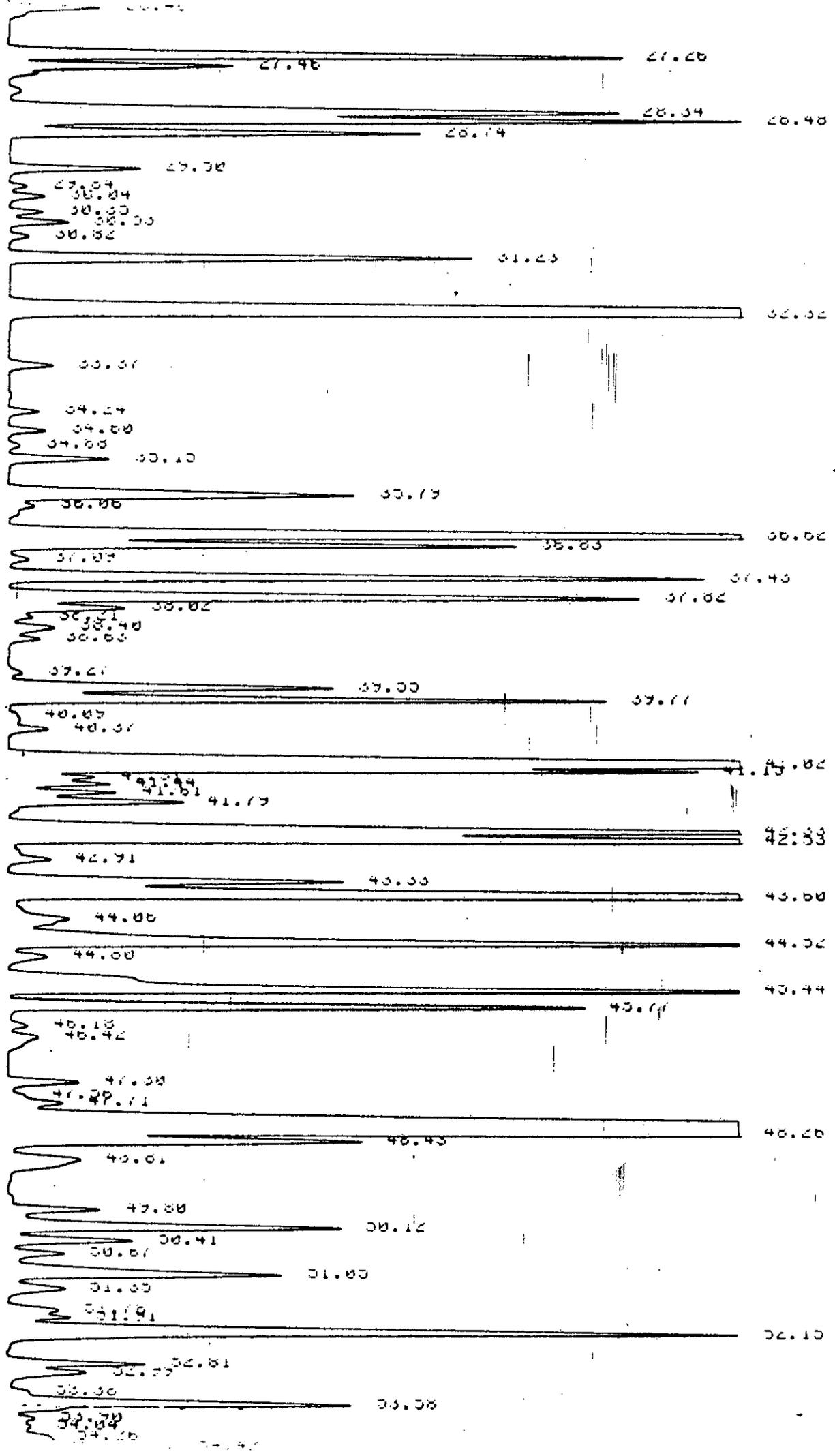
ANNEXE



Coupe : 18 (92.96°C)







34.78  
33.18  
31.00  
30.37  
35.58  
35.34  
35.37  
36.92  
37.57  
37.74  
38.30  
38.97  
37.11  
37.37

39.70

38.80



18:44  
19:44

19:26

19:26

19:26  
19:26

19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26

19:26  
19:26

19:26

19:26  
19:26

19:26

19:26 | 19:26

19:26 | 19:26

19:26  
19:26  
19:26

19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26

19:26

19:26

19:26

19:26  
19:26  
19:26

19:26

19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26

19:26

19:26

19:26

19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26  
19:26

Programme des équations.

## Polynôme de Newton

```

10 DIM X(6),Y(6),U(6),P(6),I(6,6),V(4,6)
20 PRINT "RECUEIL DES POINTS"
30 PRINT "-----"
40 FOR N=1 TO 1
50 READ M(N)
60 FOR I=1 TO M(N)
70 FOR J=1 TO 10
80 READ A(N,I,J)
90 NEXT J
100 NEXT I
110 FOR I=1 TO M(N)
120 X(I)=A(N,I,1)
130 Y(I)=A(N,I,9)
140 PRINT "X(";I;")=";X(I);"Y(";I;")=";Y(I)
150 NEXT I
160 GOSUB 250
180 IF N=3 THEN
210 PRINT "Tc=";P(5);"*Cg^4+";P(4);"*Cg^3+";P(3);"*Cg^2+";P(2);"*Cg+";P(1)
220 PRINT
230 PAUSE
231 END IF
233 PRINT "I=";P(6);"*Cp^5+";P(5);"*Cp^4+";P(4);"*Cp^3+";P(3);"*Cp^2+";P(2);"*
Cp+";P(1)
234 PRINT
240 GOTO 827
250 REM CALCUL DES DIFFERENCES DIVISEES
260 FOR I=1 TO M(N)
270 T(I,1)=Y(I)
280 NEXT I
290 FOR I=2 TO M(N)
300 T(I,2)=(Y(I)-Y(I-1))/(X(I)-X(I-1))
310 NEXT I
320 FOR J=3 TO M(N)
330 FOR I=J TO M(N)
340 T(I,J)=(T(I,J-1)-T(I-1,J-1))/(X(I)-X(I-J+1))
350 NEXT I
360 NEXT J
370 REM CLASSEMENT DES DIFFERENCES DIVISEES DANS LE VECTEUR U(M(N))
380 FOR I=1 TO M(N)
390 U(I)=T(I,I)
400 NEXT I
410 REM IL EST POSSIBLE DE RETIRER LA MATRICE T(M(N),M(N))
420 REM INITIALISATION DE LA MATRICE DE CALCUL DES COEFFICIENTS
430 V(1,1)=-X(1)
440 V(1,2)=1
450 REM INITIALISATION DU PORTEUR DES COEFFICIENTS P(M(N))
460 FOR I=1 TO M(N)
470 P(I)=0
480 NEXT I
490 P(1)=U(2)*(-X(1))+Y(1)
500 P(2)=U(2)
510 REM CALCUL DES COEFFICIENTS DU POLYNOME DE NEWTON
520 FOR J=3 TO M(N)
530 V(2,1)=0
540 FOR I=2 TO M(N)
550 V(2,I)=V(1,I-1)
560 NEXT I
570 FOR I=1 TO M(N)
580 V(3,I)=V(1,I)*(-X(J-1))
590 V(4,I)=V(2,I)+V(3,I)
600 P(I)=P(I)+U(J)*V(4,I)
610 V(1,I)=V(4,I)
620 V(2,I)=0
630 V(3,I)=0
640 V(4,I)=0
650 NEXT I
660 NEXT J
670 RETURN

```

680 | PARAFFINES  
690 | DATA 6  
700 | DATA 28.73,838.77,25.29,224,15.48,1.04402,70.7,13.23,217,116.11  
710 | DATA 34.2,995.01,29.93,2976,17.9,1.04482,68.6,12.99,227,131.61  
720 | DATA 39.67,1151.27,34.57,3955,19.8,1.04536,69.7,12.87,234,147.47  
730 | DATA 45.14,1307.53,39.21,5136,21.26,1.04580,70.6,12.82,239,163.54  
740 | DATA 50.60,1463.8,43.86,6676,22.44,1.0462,73.7,12.8,244,179.68  
750 | DATA 56.07,1620.06,48.5,8588,23.37,1.04654,77,12.81,247,195.92  
810 | | NAPHTENES  
812 | DATA 6  
813 | DATA 19.82,786.55,23.14,415,21.82,1.03341,16.8,11.26,244,94.72  
814 | DATA 25.4,936.86,27.72,895,24.38,1.0366,31,11.11,254,108.75  
815 | DATA 32.27,1091.13,32.52,683,23.17,1.03805,41,11.45,253,128.34  
816 | DATA 37.96,1248.23,37.03,785,25.12,1.03878,43.8,11.48,258,143.16  
817 | DATA 44.03,1404.34,41.69,9310,25.85,1.0399,49.8,11.62,260,159.85  
818 | DATA 49.50,1560.78,46.33,1.2040,26.35,1.04080,54.4,11.75,262,176.33  
819 | | AROMATIQUES  
820 | DATA 5  
821 | DATA 19.52,780.98,26.2,601,28.18,1.06107,-17,9.84,293,89.40  
822 | DATA 24.80,934.50,31.11,55,27.92,1.06298,-13,10.25,291,106.85  
823 | DATA 30.69,1091.03,35.78,6354,28.48,1.06188,-12,10.47,290,123.08  
824 | DATA 36.41,1247.19,40.47,7962,28.45,1.06061,-11,10.72,288,140.13  
825 | DATA 41.85,1403.46,45.12,9570,28.38,1.05938,-10,10.94,287,156.79  
827 | NEXT N  
830 | END

# Programme graphique

```
10 GINIT
20 GRAPHICS ON
30 PLOTTER IS 705,"HPGL"
40 PEN 4
50 DIM Etiquette$(140)
60 FOR Ii=1 TO 5
70 READ N(Ii)
80 FOR I=1 TO N(Ii)
90 FOR J=0 TO 10
100 READ A(Ii,I,J)
110 NEXT J
120 NEXT I
130 FOR I=1 TO N(Ii)
140 FOR J=0 TO 10
150 PRINT USING "IX,DDD.DD",A(Ii,I,J)
160 NEXT J
170 NEXT I
180 ! PARAFFINES
190 DATA 6
200 DATA 28.73,838.77,25.29,224.15,48.1,0.4402,70.7,13.23,217.116.11,36.06
210 DATA 34.2,995.01,29.93,2976.17,9.1,0.4482,68.6,12.99,227.131.61,68.73
220 DATA 39.67,1151.27,34.57,3955.19,8.1,0.4536,69.7,12.87,234.147.47,98.5
230 DATA 45.14,1307.53,39.21,5136.21,26.1,0.4580,70.6,12.82,239.163.54,125.68
240 DATA 50.60,1463.80,43.86,0.6676,22.44,1.0462,73.7,12.6,244.179.68,150.68
250 DATA 56.07,1620.06,48.5,8588.23,37.1,0.4654,77,12.81,247,195.92,174.15
260 !NAPHTENES
270 DATA 6
280 DATA 19.82,786.55,23.14,4150.21,82.1,0.3341,16.8,11.26,244.94.72,49.25
290 DATA 25.4,936.86,27.72,865.24,38.1,0.366,31,11.11,254,108.75,80.72
300 DATA 32.27,1091.13,32.52,683.23,17.1,0.3805,41,11.45,253,128.32,100.93
310 DATA 37.96,1248.23,37.03,785.25,12.1,0.3878,43.8,11.48,258,143.16,131.8
320 DATA 44.03,1404.34,41.69,931.25,85.1,0.399,49.8,11.62,26,159.85,156.75
330 DATA 49.5,1560.78,46.33,1.204,26.35,1.0408,54.4,11.75,262,176.33,180.98
340 !AROMATIQUES
350 DATA 5
360 DATA 19.52,780.98,26.2,601.21,18.1,0.6107,-17.9,84,293.89.4,80.09
370 DATA 24.8,934.5,31.11,55.27,92.1,0.6298,-13,10.25,291,106.85,110.63
380 DATA 30.69,1091.03,35.78,6354.28,48.1,0.6188,-12,10.47,29,123.08,136.2
390 DATA 36.41,1247.19,40.47,7962.28,45.1,0.6061,-11,10.72,288,140.13,159.24
400 DATA 41.85,1403.46,45.12,957.28,38.1,0.5938,-10,10.94,287,156.79,183.31
401 !ISOPARAFFINES
402 DATA 6
403 DATA 23.07,681.63,20.67,252.9,3.1,0.448,107.6,13.96,2,104.34,-11.7
404 DATA 28.52,837.31,25.29,344.15,05.1,0.428,77,13.23,218,117.126,28
405 DATA 33.97,993.71,29.91,508.18,05.1,0.45,73.8,12.99,225,132.78,60.4
406 DATA 39.42,1149.97,34.53,62.19,1.0454,74,12.85,233,148.45,90.1
407 DATA 44.87,1306.28,39.14,822.20,35.1,0.469,74,12.81,239,164.59,117.7
408 DATA 50.32,1463.8,43.76,1.073,21.73,1.0497,77.5,12.8,244,180.9,143.3
409 !OLEFINES
410 DATA 6
411 DATA 37.12,600.68,24.82,0.15,45.1,0.5069,19,12.86,225,110.18,29.96
412 DATA 43.81,956.92,29.45,34.17,9.1,0.5079,22.8,12.65,234,125.66,63.47
413 DATA 50.62,1113.37,34.08,0.44,19.8,1.0508,27.2,12.57,24,141.48,93.64
414 DATA 57.65,1269.82,38.71,557.21,28.1,0.5078,32.5,12.55,245,157.56,121.29
415 DATA 64.7,1425.7,43.35,704.22,56.1,0.5068,38,12.56,249,173.72,146.88
416 DATA 71.78,1582.12,47.99,877.23,54.1,0.5067,0,12.59,252,189.98,170.6
418 Xmin=20
420 Xmax=200
430 Ymin=-50
440 Ymax=200
450 Etiquette$="Volume Molaire (ml/mole)"
460 IF Ii>1 THEN 480
470 GOSUB 530
480 FOR I=1 TO N(Ii)
490 PLOT A(Ii,I,9),A(Ii,I,10)
500 NEXT I
```

```

510 MOVE 0,0
520 GOTO 830
530 Dx=Xmax/5
540 Dy=Ymax/2
550 Xg=Xmin-0*Dx
560 Xd=Xmax+5*Dx
570 Yg=Ymin-1*Dy
580 Yd=Ymax+Dy
590 VIEWPORT 0,60,20,80
600 WINDOW Xg,Xd,Yg,Yd
610 Sdx=Xmax/10
620 Sdy=Ymax/20
630 AXES Sdx,Sdy,Xg+Dx,Yg+Dy,2,5,1
640 CSIZE 3
641 LORG 3
642 DEG
643 MOVE Xg+.05*Dx,Yg+15*Sdy
645 MOVE Yg+Sdy+((Yd-(Yg+19*Sdy))/2),Xg+20*Sdx
646 LDIR 90
647 LABEL "Température d'Eb.(3C)"
648 LDIR 0
650 LORG 6
660 Xini=2*Sdx+Xg+1*Dx
670 FOR J=Xini TO Xmax STEP 2*Sdx
680 MOVE J,Yg+Dy-(Dy/10)
690 LABEL J
700 NEXT J
710 LORG 8
720 Yini=5*Sdy+Yg+Dy
730 FOR J=Yini TO Ymax STEP 5*Sdy
740 MOVE Xg+Dx-Dx/10,J
750 LABEL J
760 NEXT J
761 LORG 3
762 MOVE Xg+Sdx+((Xd-(Xg+Sdx))/2),Yd-2*Sdy
763 LABEL "fig.19"
770 LORG 3
780 CSIZE 2.8
790 MOVE Xg+Sdx+((Xd-(Xg+6.5*Sdx))/2),Yg+3*Sdy
800 LABEL Etiquettes
810 MOVE 0,0
820 RETURN
830 NEXT Ii
840 END

```

## METHODE D'ELABORATION DE NOMOGRAMME

## 1- Introduction

La nomographie est la branche des mathématiques qui a pour objet la théorie et les méthodes de construction de graphiques collés particuliers appelés nomogrammes ou abaqués, que permettent de résoudre des équations ou systèmes d'équations.

La nomographie du grec (nomos:loi et graphein:écrire) veut dire représentation graphique d'une loi. Ce terme a été adopté par le congrès international des mathématiques qui s'est tenu à PARIS en 1890.

## 2-Méthode analytique de construction d'une échelle à pivot

Soit la relation entre deux variable  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\beta = f(\alpha) \quad (1-1)$$

Soient  $(\alpha_i, \beta_i)$  et  $(\alpha_f, \beta_f)$  respectivement les valeurs initiales et finales de  $\alpha$  et  $\beta$ .

le problème est le suivant: Tracer une échelle à pivot qui permette de déduire directement la valeur de  $\alpha$  à partir de la variable  $\beta$  ou l'inverse.

## 2.1- Construction des échelles

La condition nécessaire et suffisante est que la fonction  $\beta=f(\alpha)$  soit monotone sur l'intervalle  $[\alpha_i, \alpha_f]$ . Prenons une fonction arbitraire  $\phi$  et cherchons l'image des deux membres de l'équation (1-1) on obtient:

$$\phi(\beta) = \phi[f(\alpha)] \quad (1-2).$$

Introduisons maintenant les paramètres de transformation  $m$  et  $a$ , l'équation (1-2) devient:

$$a + m\phi(\beta) = a + m\phi[f(\alpha)] \quad (1-3)$$

$m$ : paramètre définissant les dimensions de l'échelle.  
 $a$ : disposition de l'échelle par rapport à l'origine.

## 2.2- Détermination du paramètre m

En notons L la longueur admissible de l'échelle à pivot, la valeur de m correspondant à L est obtenue par :

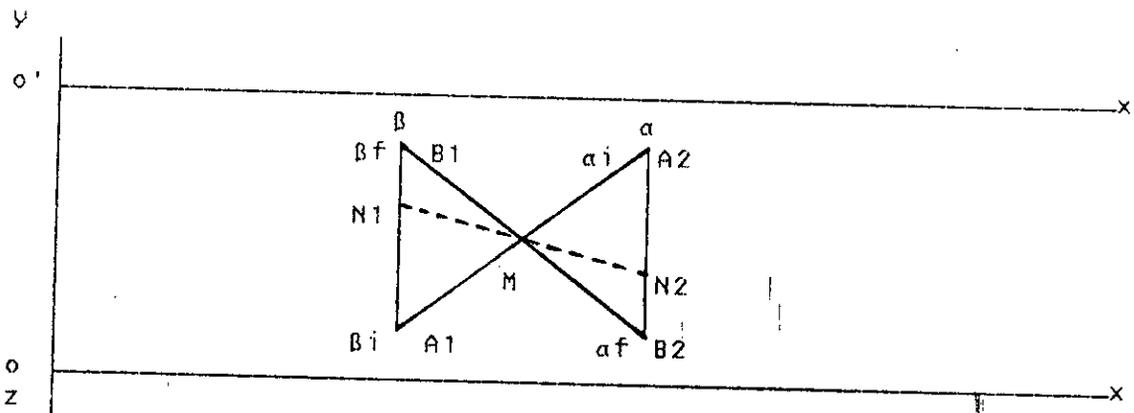
$$L = y(B_f) - y(B_i) = [a + m\phi(B_f)] - [a + m\phi(B_i)]$$

de cette relation on tire m .

$$m = \frac{L}{\phi(B_f) - \phi(B_i)}$$

## 2.3- Le tracé de l'échelle

Soient  $(A_1, A_2)$  respectivement les points qui correspondent à  $(\beta_i, \alpha_i)$ .  
Soient  $(B_1, B_2)$  respectivement les points qui correspondent à  $(\beta_f, \alpha_f)$ .  
Le point pivot M est l'intersection du segment  $[A_1, A_2]$  avec le segment  $[B_1, B_2]$ .



## 2.4- Utilisation

Soient le point  $N_1$  sur l'échelle  $B$ , le point  $N_2$  sur l'échelle  $\alpha$  qui correspond à  $N_1$  est l'intersection de la droite  $(N, M)$  avec le segment  $[A_2, B_2]$ .

## 2.5- Applications

Ce type d'abaques est appliqué aux fonctions monotones de type  $\beta = f(\alpha)$ .

### 3- Abaques à système d'échelles à pivots

Généralisant la méthode des échelles à pivots au cas d'un système d'équations de la forme:

$$f_1(a_1) = f_2(a_2) = \dots = f_n(a_n) \quad (2-1)$$

Soient  $(a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{in})$  respectivement les valeurs initiales des variables  $(a_1, a_2, \dots, a_n)$ .

Soient  $(af_1, af_2, \dots, af_n)$  respectivement les valeurs finales des variables  $(a_1, a_2, \dots, a_n)$ .

$n$ : nombre de fonctions  $n \geq 2$

Par analogie avec l'échelle à pivot, on peut écrire les équations des Eléments de l'abaque d'un système d'échelles à pivots.

#### 3.1- Construction des échelles

Soient deux repères  $xoy$  et  $x'o'z$  et  $h_1, h_2, \dots, h_n$  les abscisses des supports des échelles  $a_1, a_2, \dots, a_n$ .

Deux cas peuvent se présenter:

1° cas :  $n$  pair

$$\begin{aligned} \text{Echelle } a_1 : & \quad x = h_1 \quad , \quad y = a + m\theta[f_1(a_1)] \\ \text{Echelle } a_2 : & \quad x = h_2 \quad , \quad z = a + m\theta[f_2(a_2)] \\ \text{Echelle } a_3 : & \quad x = h_3 \quad , \quad y = a + m\theta[f_3(a_3)] \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

$$\text{Echelle } a_n : \quad x = h_n \quad , \quad z = a + m\theta[f_n(a_n)]$$

$$\begin{aligned} y(a_{i1}) = z(a_{i2}) = y(a_{i3}) = \dots = z(a_{in}) \\ y(af_1) = z(af_2) = y(af_3) = \dots = z(af_n) \end{aligned}$$

2° cas :  $n$  impair

$$\begin{aligned} \text{Echelle } a_1 : & \quad x = h_1 \quad , \quad y = a + m\theta[f_1(a_1)] \\ \text{Echelle } a_2 : & \quad x = h_2 \quad , \quad z = a + m\theta[f_2(a_2)] \\ \text{Echelle } a_3 : & \quad x = h_3 \quad , \quad y = a + m\theta[f_3(a_3)] \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

$$\text{Echelle } a_n : \quad x = h_n \quad , \quad y = a + m\theta[f_n(a_n)]$$

$$\begin{aligned} y(a_{i1}) = z(a_{i2}) = y(a_{i3}) = \dots = y(a_{in}) \\ y(a_{r1}) = z(a_{r2}) = y(a_{r3}) = \dots = y(a_{rn}) \end{aligned}$$

Si  $L$  est la longueur admissible de l'échelle alors , on peut trouver  $m$  par la relation suivante:

$$m = \frac{L}{\Phi[f_1(\alpha_{r_1})] - \Phi[f_1(\alpha_{i_1})]}$$

### 3.2- Le tracé des échelles

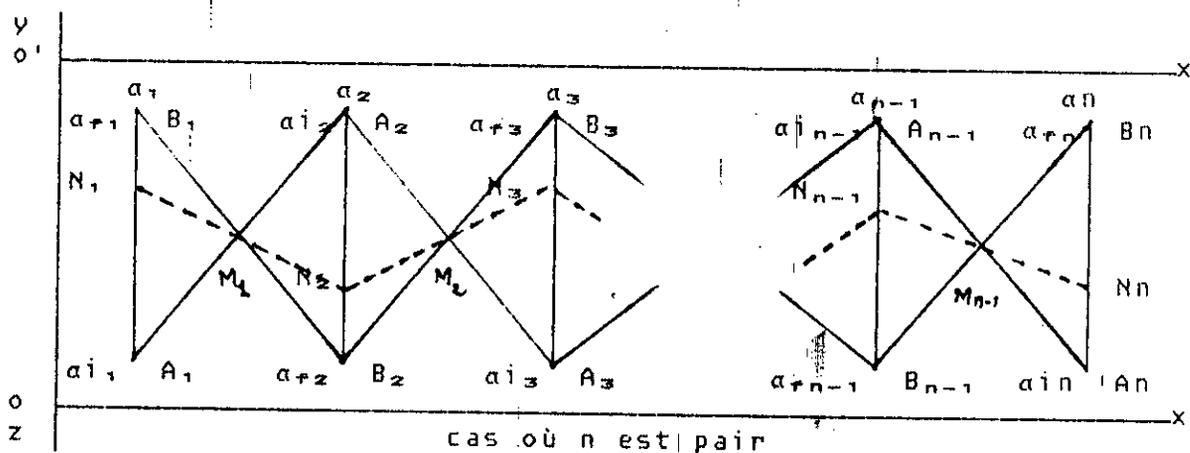
Soient  $(A_1, A_2, \dots, A_n)$  respectivement les points qui correspondent à  $(\alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}, \dots, \alpha_{i_n})$  et soient  $(B_1, B_2, \dots, B_n)$  respectivement les points qui correspondent à  $(\alpha_{r_1}, \alpha_{r_2}, \dots, \alpha_{r_n})$ .

Les points pivot  $M_1, M_2, \dots, M_{n-1}$  sont définit par:

$M_1$  est l'intersection du segment  $[A_1A_2]$  avec le segment  $[B_1B_2]$ .

$M_2$  est l'intersection du segment  $[A_2A_3]$  avec le segment  $[B_2B_3]$ .

$M_{n-1}$  est l'intersection du segment  $[A_{n-1}A_n]$  avec le segment  $[B_{n-1}B_n]$ .



### 3.3- Utilisation

Soit le point  $N_1$  sur l'échelle  $a_1$ , le point  $N_2$  sur l'échelle  $a_2$  qui correspond à  $N_1$ , est l'intersection du  $[N_1M_1]$  avec le segment  $[A_2B_2]$ . Le point  $N_3$  sur l'échelle  $a_3$  qui correspond à  $N_2$ , est l'intersection de  $[N_2M_2]$  avec  $[A_3B_3]$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention du point  $N_n$  sur l'échelle  $a_n$ .

### 3.4- Application

Ce type de nomogramme est appliqué aux systèmes d'équation du type:

$$f_1(a_1) = f_2(a_2) = \dots = f_n(a_n).$$

$f_1, f_2, \dots, f_n$  sont des fonctions monotones sur l'intervalle  $[a_{i1}, a_{i2}]$ .

Famille	Corps purs	Pc	Tc	Vc	d	MM	Teb	n	T	Hv	Cg	Cp	Hc	RM	P
		(atm)	(°C)	(ml/mole)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g)	(°C)	(à 25°C)	(à 25°C)	(à 25°C)	(mm Hg)	(atm)	(K)	(cal/mole)	(°C)
P	Pentane	33.25	196.50	104	0.62137	72.15	36.06	1.35472	512.48	85.38	143.44	28.71	780.90	25.27	0.620
A															
R	Hexane	29.75	234.38	170	0.65479	86.18	48.73	1.37236	151.48	80.03	177.81	34.29	780.90	26.07	0.620
A															
P	Heptane	27.00	267.10	232	0.67949	100.21	68.50	1.38511	45.71	75.61	182.55	39.67	1091.13	34.57	0.625
P															
T	Octane	24.54	295.68	292	0.69847	114.23	125.68	1.39505	14.02	72.01	216.37	45.11	1248.23	36.21	0.632
R															
E	Nonane	22.60	323.49	348	0.71179	128.26	150.82	1.40311	4.34	68.80	219.64	50.60	1404.34	43.80	0.637
S															
	Décane	20.70	344.50	403	0.72623	142.29	174.45	1.40967	1.36	65.98	243.50	56.07	1620.06	48.50	0.658
N	Cyclopentane	44.49	238.60	260	0.74043	70.14	49.25	1.40363	317.47	93.03	179.29	19.82	786.55	23.14	0.4350
A															
P	Cyclohexane	40.20	280.40	308	0.77387	80.16	80.72	1.42354	97.58	85.08	279.72	25.40	936.86	27.72	0.6950
R															
E	Méthylcyclohexane	34.26	299.04	368	0.76504	98.19	100.93	1.42058	46.33	75.78	146.57	32.27	1091.13	32.51	0.620
T															
E	Ethylcyclohexane	30.00	386.00	450	0.78388	112.22	131.80	1.43073	12.78	73.08	161.84	37.96	1248.23	37.07	0.7850
R															
E	Propylcyclohexane	27.70	366.00	477	0.78975	126.24	156.75	1.43478	4.12	68.30	178.26	44.07	1404.34	41.60	0.930
S															
	Butylcyclohexane	31.10	394.00	534	0.79549	140.27	180.98	1.43855	1.52	65.60	198.44	49.50	1560.78	46.30	1.200
A	Benzène	48.34	289.01	259	0.87368	78.11	60.09	1.49792	95.17	94.13	278.69	19.52	780.90	26.20	0.6810
R															
O	Toluène	40.55	318.64	316	0.86231	92.14	110.63	1.49413	28.44	86.08	178.17	24.80	934.50	31.11	0.6500
M															
A	Éthylbenzène	35.62	344.23	374	0.86262	106.17	136.20	1.49320	9.58	80.07	178.19	30.69	1091.03	35.78	0.6354
T															
J	Propylbenzène	31.50	365.23	440	0.85778	120.20	159.24	1.48951	3.36	76.00	173.66	36.41	1247.19	40.47	0.7962
	Butylbenzène	28.49	387.40	497	0.85605	134.22	183.31	1.48742	1.03	69.89	185.19	41.85	1403.46	45.12	0.9570

Paville	corps purs	Pc	Tc	Vc	d	MM	Tcb	n	TV	Hv	Cg	Cp	Hc	RM	VA
		(atm)	(°C)	(ml/ mole)	à 25°C	(g)	à latm (°C)	à 25°C	à 25°C (cm Hg)	à Tcb et à latm (cal/g)	à latm (K)	à 25°C (cal/ mole.°C)	à 25°C (Kcal/ mole)		
I	Isobutane	36.00	134.00	263	0.55700	58.12	-11.70	1.32330	2610.70	87.56	113.60	23.07	681.63	20.67	0.25
O	Isopentane	33.40	187.80	306	0.61600	72.15	28.00	1.35170	688.05	80.97	113.00	28.52	837.31	25.29	0.34
A	Isohexane	29.70	224.50	367	0.64900	86.18	60.40	1.36950	211.75	76.89	119.30	33.97	993.71	29.91	0.50
A	Isoheptane	27.00	257.30	421	0.67500	100.21	90.10	1.38290	65.89	73.40	154.80	39.42	1149.97	34.53	0.67
F	Isooctane	24.50	286.60	488	0.67400	114.23	117.70	1.39390	20.61	70.30	165.60	44.87	1306.28	39.14	0.80
.	Isononane	22.90	313.90	531	0.70900	128.26	143.30	1.40420	6.54	68.30	192.60	50.32	1463.80	43.76	1.07
O	i-pentène	40.00	191.63	305	0.63531	70.00	29.90	1.36835	637.68	85.87	107.78	37.12	800.68	24.82	-
E	1-hexène	31.00	230.88	370	0.66846	84.00	63.47	1.38502	185.97	80.30	133.17	43.81	956.92	29.45	0.34
P	1-heptène	28.00	260.14	440	0.69265	98.00	93.64	1.39713	56.33	75.70	154.12	50.62	1113.37	34.08	0.44
S	1-octène	26.00	293.50	510	0.71083	112.00	121.29	1.40620	17.38	71.90	163.28	57.65	1269.82	38.71	0.51
S	1-nonène	23.00	319.00	580	0.72529	126.00	146.88	1.41333	5.34	68.80	191.66	64.70	1425.70	43.35	0.57
	1-décène	22.00	342.00	650	0.73691	140.00	170.60	1.41913	1.33	65.90	206.72	71.78	1582.12	47.99	0.64

## B I B L I O G R A P H I E

- [1] - S.E.CHITOUR, Corrélation sur les pétroles bruts et les fractions pétrolières, Tome 2, Edit.OPU, 1983.
- [2] - PERRY et CHILTON, chemical engineer's handbook, 5th edit.Mc Graw-Hill, 1973.
- [3] - J.VIDAL, Thermodynamique: méthodes appliquées au raffinage et au génie-chimique, Tomes 1 et 2, Technip, 1974.
- [4] - DEAN, Langes handbook of chemistry, Edit.Mac Graw-Hill, New york, 1974.
- [5] - NICHOLAS et P.CHOPEV, Edition handbook of chemical engineering calcinations, Edit.Mac Graw-Hill, New york, 1984.
- [6] - M.KARAPETIANTZ, Thermodynamique chimique, Edit.MIR Moscou, 1975.
- [7] - American Petroleum Institute (A.P.I.), Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds (Projet 44).
- [8] - Langes handbook of chemistry, Edit.Mac Graw-Hill, 1977.
- [9] - P.WUITHIER, Le pétrole. Raffinage et Génie chimique, Tome 1, Edit.Technip, 1972.
- [10]- S.S.KURTZ, JR et ALBERT SANKIN, Calculation of molecular volumes of hydrocarbons. Industrial and Engineering chemistry. Vol 46, N°10 october 1954.
- [11]- R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ et T.K.SHERWOOD, The properties of bases and liquids, 3rd Edit.Mac Graw-Hill, 1977.
- [12]- V.PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE, La chimie du pétrole et du gaz, Edit.Moscou, 1981.
- [13]- G.KHOVANSKI, Eléments de nomographie, Edit.Moscou, 1981.
- [14]- Y.BOUMGHAR, O.DERMOUNE, Y.BERRAH, M.MEDJDOUB, M.RAHMOUN et D.EL-HADI, Projet de fin d'études, Génie-chimique, (Juin 84, Janvier 85, Juin 85, Janvier 86, Juin 88)

- [15]- M.TRABAUD, Initiation au langage basic, Ed Foucher 1982.
- [16]- R.P.Walsh et J.V.Mortimer, Gas liquid-chromatographes can be used to estimate some inspection tests (HYDROCARBON-PROCESSING), september 1971.
- [17]- C.BATHET, Aide mémoire d'informatique, fichiers, bases de données, fortran, cobol, PL/1, basic, télé informatique.
- [18]- A.H.HANNA et B.H.MAHMOUD, Distribution of n-paraffins in marine belayim wax distillate. Journal F.Prakt.chemie Band 317, Heft 4, 1975, S.533-539.
- [19]- D.KENDALL ALBERT, Determination of C<sub>5</sub> to C<sub>11</sub> n-paraffines and hydrocarbon types in gasoline by gas chromatography. Research and development department, American, oil, writing, Ind.
- [20]- R.D.SCHWARTZ, R.G.MATHEWS and D.J.BRASSEAU, Resolution of complex hydrocarbon mixtures by capillary column gas chromatography, composition of the 80-180°C aromatic portion of petroleum.
- [21]- D.R.CLUTTER, L.PETRAKIS, R.I STERIGER.JR. et R.K.JENSEN, Gulf Research et development company, Pittsburgh, Pa. 15230. Carbon 13 and proton nuclear magnetic resonance characterization interms of average molecule parameters.
- [22]- LUNSKI, M.KH, Uses Nanchno. Chromatographie method for comprehensive analysis of condensates and wide gasoline fractions of petroleums fro C1-C9 hydrocarbons. Issled.geologrorag yed neft, Inst 1983, 246, 3-27.
- [23]- WILHELIN, ACHIM, PRAUSNITZ et M.JOHN, Vapor pressures and saturated liquid volumes for heavy fossil fuel fraction from a perturbed hard-chain equation of state fuel 1985, 64(4), 501-8.

- [24]- D.C.YOUNG, L.G.GALYA, Determination of paraffinic ,  
naphtenic and aromatic carbon in petroleum derived  
materials by carbon-13 NMR spectrometry, Lig Fuels  
Technol.1984, 2(3), 307-26.
- [25]- A.T.HINE, Simplified determination of the normal paraffin  
content of petroleum fractions. Chromatographia 1984,  
18(12), 679-82.
- [26]- RAO, V.KUPPO, BARDON, F.MICHAEL, Estimating the  
molecular  
weight of petroleum fractions, chem; Process Dess.  
Dev.1985,24(2), 498-500.
- [27]- LEROUX, B.BOURGOGNON, Simulated distillation of petroleum  
fractions quantitative aspect.H.colloq.semin.  
(Inst.Fr.Pet), 1984, 40, 212-16.
- [28]- M.A.POIRIER, G.T.SMILEY, A novel method for separation  
and identification of sulfur compounds in distillates by  
gas chromatography-mass spectrometry, Colloq.semin  
(Inst.Fr.Pet.). 1984, 40, 258-62.
- [29]- G.ALBERT, P.BONITZ, Capillary chromatographic group  
analysis (Paraffins, Naphtenes and aromatics) of gasoline  
fractions. petrochim. 1986, 36(4), 194-5.
- [30]- N.R.WARREN, B.M.LAWRENCE, Rapid simulated distillation of  
petroleum fractions by wide bore capillary  
chromatography. Lab.Pract. 1987, 36(10), 80-1.
- [31]- J.Chromatogr, Automated multidimensional gas  
chromatographic PNA analysis of hydrocarbon-type samples  
optimization with respect to speed of analysis sci 1988,  
26(6),267-70.
- [32]- R.MOUSSAOUI, Thèse de magister, E.N.P., 1985.
- [33]- ROBERT E.MILLER, Keene State College, Multiple  
regression, chemical engineering, april 14, 1986, 85-8.
- [34]- R.M.BETHEA, B.S.DURANT et T.L.BOULLION, Statistical  
methods for engineers and scientists, Marcel dekker,  
New-York, 1975.

- [35]- S.GILLET, P.RUBINI, J.J.DELPUECH, J.C.ESCALIER et P.VALENTIN, Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. 2.Average structure parameters of representative samples.
- [36]- S.L.S.SAROWHA, S.P.SRIVASTAVA et I.D.SINGH, Infrared studies of petroleum residues, Indian Institute of Petroleum, Dehradun 248005 received 30 october 1981, accepted 6 august 1982, 263-67.
- [37]- ARCO oil and gas company, Exploration and production research, P.O.Box 2819, Dallas, Texas 75221, Simulated distillation of petroleum crude oil by gas chromatography characterizing the heptanes-plus fraction. journal of chromatographic science, vol 22, january,1984.
- [38]- L.E.GREEN, L.J.SCHANCH et J.C.WORMAN, Simulated distillation by gas chromatography, Anal.chem.36:1512-516(1964).
- [39]- J.C.WORMAN et L.E.GREEN, Simulated distillation of high boiling petroleum fractions, Anal.Chem. 37: 1620-621, (1965).
- [40]- C.H.WHITSON, Characterizing hydrocarbon plus fractions. Preprint EUR 183. European offshore petroleum conference and exhibit, London, 1980.
- [41]- J.BEREJO et M.D.GUILLEN, Prediction of gas chromatographic retention indices of linear, branched, and cyclic alkanes from their physicochemical properties, Journal of high resolution chromatography & chromatography communications, 1984,191-95.
- [42]- R.MILLER, hydrocarbon class fractionation with bonded-phase liquid chromatography, American chemical society, 1982.
- [43]- K.H.ALTGELT, D.M.JEWELL, D.R.LATHAM, M.L.SELUCKY, In "chromatography in petroleum analysis", Eds., Marcel Dekker: New York, 1979, 185-214.
- [44]- J.A.GRAY, G.D.HOLDER, Chemical and thermophysical properties of coal liquid fractions, 323-328.

- [45]- J.A.GRAY, "Selected physical, chemical and thermodynamic properties of narrow boiling range coal liquids from the SRC-II Process", Report N° DOE/ET/10104-7, April 1981.
- [46]- J.A.GRAY, C.J.BRADY, J.R.CUINGHAM, J.R.FREEMAN et G.M.WILSON, "Selected physical, chemical and thermodynamic properties of narrow boiling range coal liquids", Annual Aiche Meeting, New Orleans, Nov. 8-12, 1981.
- [47]- M.R.RIAZI et J.E.DAUBERT, Hydrocarbon processing, March, 1980, 115.
- [48]- S.A.NEWMAN, Hydrocarbon processing, December, 1981, 133.
- [49]- R.W.JUDGES et J.L.POWELL, JACKSON, Extrait du journal of chromatographie. Science, Boiling Range Distillation of petroleum with a short capillary column, Volume 14, Février 1976, 49-51.
- [50]- B.WALLAERT, Application de la chromatographie en phase gazeuse sur divers colonnes capillaires à l'analyse de fraction pétrolière, Extrait des sciences et techniques, Volume 103 n°16, Octobre 1970, 2042-2052.
- [51]- D.R.CLUTTER, L.PETRAKIS, R.L.STENGER, J.R. et R.K.JENSEN, Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance characterization in terms of average molecule parameters, Anal. chem., Vol. 44, n°8, July 1972.
- [52]- A.L.LYDERSON, Estimation of critical properties of organic compounds, Univ. Wisconsin coll. Eng., Eng. Exp. Stn Rep. 3, Madison, Wis., April 1955.
- [53]- Revue de l'institut français du pétrole.
- [54]- J.B.MAXWELL, Data book on hydrocarbons, Ed. Van Nostrand, P: 14-127.
- [55]- J.TRANCHANT, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Edition: Masson 1982, P: 305-314, 340-344.
- [56]- Hydrocarbon Processing, estimate surface tension changes for liquids, April 1980, vol 59 n°4.