

THESE

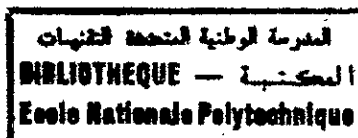
présentée à

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

pour l'obtention du Doctorat d'Etat
(Génie Chimique)

par

Madame Fatiha SOUHI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE
PHYSICO-CHIMIQUE DES PETROLES BRUTS
ET DES FRACTIONS PETROLIERES
COMPARAISON DES METHODES EXPERIMENTALES ET
EMPIRIQUES AUX METHODES NUMERIQUES ELABOREES**

Soutenue le 29 Décembre 1999 devant la Commission d'examen
Composition du jury :

R.	KERBACHI, Professeur (E.N.P.)	Président
C. E.	CHITOUR, Professeur (E.N.P.)	Rapporteur
M.H.	GUERMOUCHE, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
A.	AIT KACI, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
S.	SEBIH, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
R.	DERRICHE, Maître de Conférences (E.N.P.)	Examinatrice
R.N.	ALLOUANĪ, Directeur Général (C.R.D.-SONATRACH)	Examinateur

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

THESE

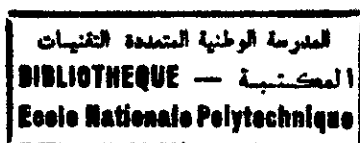
présentée à

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

pour l'obtention du Doctorat d'Etat
(Génie Chimique)

par

Madame Fatiha SOUABI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE
PHYSICO-CHIMIQUE DES PETROLES BRUTS
ET DES FRACTIONS PETROLIERES
COMPARAISON DES METHODES EXPERIMENTALES ET
EMPIRIQUES AUX METHODES NUMERIQUES ELABOREES**

Soutenue le 29 Décembre 1999 devant la Commission d'examen
Composition du jury :

R.	KERBACHI, Professeur (E.N.P.)	Président
C. E.	CHITOUR, Professeur (E.N.P.)	Rapporteur
M.H.	GUERMOUCHE, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
A.	AIT KACI, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
S.	SEBIH, Professeur (U.S.T.H.B.)	Examinateur
R.	DERRICHE, Maître de Conférences (E.N.P.)	Examinatrice
R.N.	ALLOUANI, Directeur Général (C.R.D.-SONATRACH)	Examinateur

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je ne saurais témoigner toute la reconnaissance que je dois à Monsieur le Professeur CHITOUR pour les nombreuses discussions et conseils très utiles qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici mes plus respectueux remerciements.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur KERBACIH pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur le Professeur GUERMOUCHE, à Monsieur le Professeur AIT KACI et à Monsieur le Professeur SEBIH d'avoir examiné cette thèse et jugé du résultat.

Je remercie également Madame DERRICHE, Maître de Conférences, qui a accepté de faire partie du jury ainsi que Monsieur ALLOUANI, Directeur Général (C.R.D.-SONATRACH).

Je souhaiterais exprimer une pensée chaleureuse et amicale à tous les membres du laboratoire, sans l'aide desquels ce mémoire n'aurait pas eu son contenu actuel. Qu'il me soit permis de remercier particulièrement Mademoiselle SKANDER.

Enfin, il m'est agréable de souligner la contribution et le soin que Mademoiselle AMOR a apporté lors de la saisie de ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

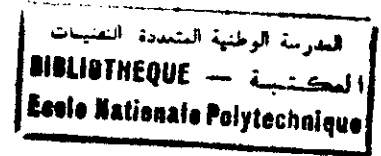


1	INTRODUCTION
5	Chapitre 1 : EVALUATION DES PETROLES BRUTS
6	1.1 Essais préliminaires sur le pétrole brut
6	1.1.1 Densité (specific gravity)
7	1.1.2 Point d'écoulement
7	1.1.3 Viscosité
7	1.1.4 Point d'éclair
7	1.1.5 Dosage du soufre
8	1.1.6 Teneurs en eau, sédiments et sels
8	1.2 Distillation analytique du pétrole brut et analyses physico-chimiques des coupes pétrolières
8	1.2.1 Les différentes méthodes de distillation
11	1.2.2 Analyses physico-chimiques des coupes pétrolières
12	1.3. Partie expérimentale
13	1.3.1 Evaluation du pétrole brut de Zarzaitine
17	1.3.2 Evaluation du pétrole brut de Ohanet
17	1.3.3 Evaluation du pétrole brut de Rhourde
17	1.3.4 Evaluation du pétrole brut de RA1K
24	1.4 Etude corrélative du brut RA1K
25	1.4.1 Corrélations basées sur des données expérimentales
29	1.4.2 Corrélations basées sur des données théoriques
33	1.5 Détermination expérimentale de la composition
35	Chapitre 2 : DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
36	2.1 Composition du pétrole
38	2.2 Méthodes de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières
38	2.2.1 Méthode basée sur des grandeurs facilement accessibles par expérience
38	2.2.1.1 Caractérisation des fractions légères
42	2.2.1.2 Corrélation s'appliquant dans un large domaine de température
50	2.2.2 Méthode de contribution de groupe
50	2.2.2.1 Méthode d'identification à deux types d'équation
80	2.2.2.2 - Méthode d'identification à équation unique
82	2.2.3 Méthodes de caractérisation par nomographie
88	2.2.4 Caractérisation des fractions pétrolières par un nouveau paramètre : ECN
91	2.2.5 Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés

93	Chapitre 3 : CARACTERISATION PAR SIMULATION DES DISTILLATIONS TBP
94	3.1 Principe de la méthode
100	3.2 Application de la simulation de la TBP à la détermination de quelques propriétés
103	Chapitre 4 : APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AU CALCUL DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ET DES EQUILIBRES DE PHASE
104	4.1 Equations d'état couplées à la méthode de contribution de groupe
107	4.2 Modification du paramètre m des équations d'état
115	4.3. Développement d'une forme généralisée de l'équation d'état de Redlich-Kwong
119	4.4. Application des équations d'état au calcul des équilibres de phase
126	CONCLUSION
128	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
133	ANNEXE A
138	ANNEXE B
143	ANNEXE C
157	ANNEXE D
162	ANNEXE E
166	ANNEXE F
182	ANNEXE G
187	NOTATIONS
189	TRAVAUX PERSONNELS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION



Le pétrole est une huile minérale, de couleur marron foncé ou noire et d'odeur caractéristique. C'est un mélange de composés chimiques comportant essentiellement des atomes de carbone (C) et des atomes d'hydrogène (H) que les chimistes appellent les hydrocarbures. Il existe en de faibles proportions des composés organiques : Oxygène, soufre et des métaux à l'état de traces.

La découverte du pétrole date de la plus haute antiquité. Il y a 7000 ans, les sémites utilisaient le bitume qui suintait à la surface du sol. Les Assyriens et les Chaldéens l'employaient comme mortier pour assembler les briques, les remparts de leurs villes et les assises de leur palais. Le bitume imperméabilisait les conduites d'eau. Il rendit étanche l'Arche de Noé. De même, la corbeille où fut déposé Moïse était calfeutrée de bitume.

Les anciens chinois découvrirent le pétrole fortuitement en forant des puits, déjà assez profonds, à la recherche de sel gemme. Ils l'utilisaient pour chauffer et éclairer les maisons ainsi que pour alimenter fours et fourneaux.

Au Moyen Age, s'ajoutèrent des usages médicaux et pharmaceutiques qui connurent une grande vogue jusqu'au XIX^{ème} siècle.

On situe en 1859, l'origine de l'industrie pétrolière moderne avec le forage du fameux puits d'Edwin Laurentine Drake, qui ouvrit l'ère du pétrole lampant (1860-1900); il lui succéda ensuite celle des essences et des huiles pour l'automobile et l'aviation, puis celle des combustibles liquides et de la pétrochimie depuis 1950.

L'origine du pétrole est vraisemblablement organique et marine. Une accumulation de minuscules organismes végétaux et animaux s'est produite au fond des océans, mêlée à des sédiments, boues et sables, provenant de l'écorce terrestre. Ce mélange se serait peu à peu transformé en hydrocarbures liquides ou gazeux, sous l'action combinée de la pression, de la température, de "catalyseurs" et de certaines bactéries anaérobies.

Le pétrole aurait commencé à se former au Cambrien, au début de l'ère primaire, mais les lieux de gisement et d'exploration actuels ne se trouvent pas nécessairement à l'endroit où il s'est formé. Ceci s'explique par la migration lente du mélange de gaz et de pétrole à travers les pores et les interstices de diverses roches composant le sous-sol. Expulsés par la pression des nappes aquifères jusqu'à ce que les hydrocarbures trouvent un "piège" où ils s'accumulent pour former un gisement. Ils y restent emprisonnés et comprimés par l'eau sous pression environnante à l'intérieur de roches appelées "roches magasins" par opposition aux "roches mères" où le pétrole s'est formé à l'origine. L'épaisseur de la roche magasin peut varier de quelques dizaines de centimètres à des dizaines ou des centaines de mètres.

Le pétrole à la sortie des gisements est pratiquement inutilisable. Il faut donc le traiter et c'est ce traitement que l'on appelle le raffinage. Ce dernier a pour fonction de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble de produits pétroliers répondant à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché.

Une identification la plus complète et la plus fine des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues, pour mieux les valoriser industriellement, est devenue depuis la crise du pétrole un des objectifs prioritaires pour toute industrie pétrolière.

De plus, la recherche du rendement et de la performance maximale ne se conçoit plus sans la connaissance approfondie des caractéristiques des produits pétroliers que l'on veut utiliser.

Devant l'intérêt de disposer d'informations utiles pour caractériser, analyser, évaluer les pétroles bruts de différentes origines ainsi que les coupes pétrolières qui en découlent, cette étude contribue à l'acquisition de connaissances nécessaires à la conduite de l'unité industrielle.

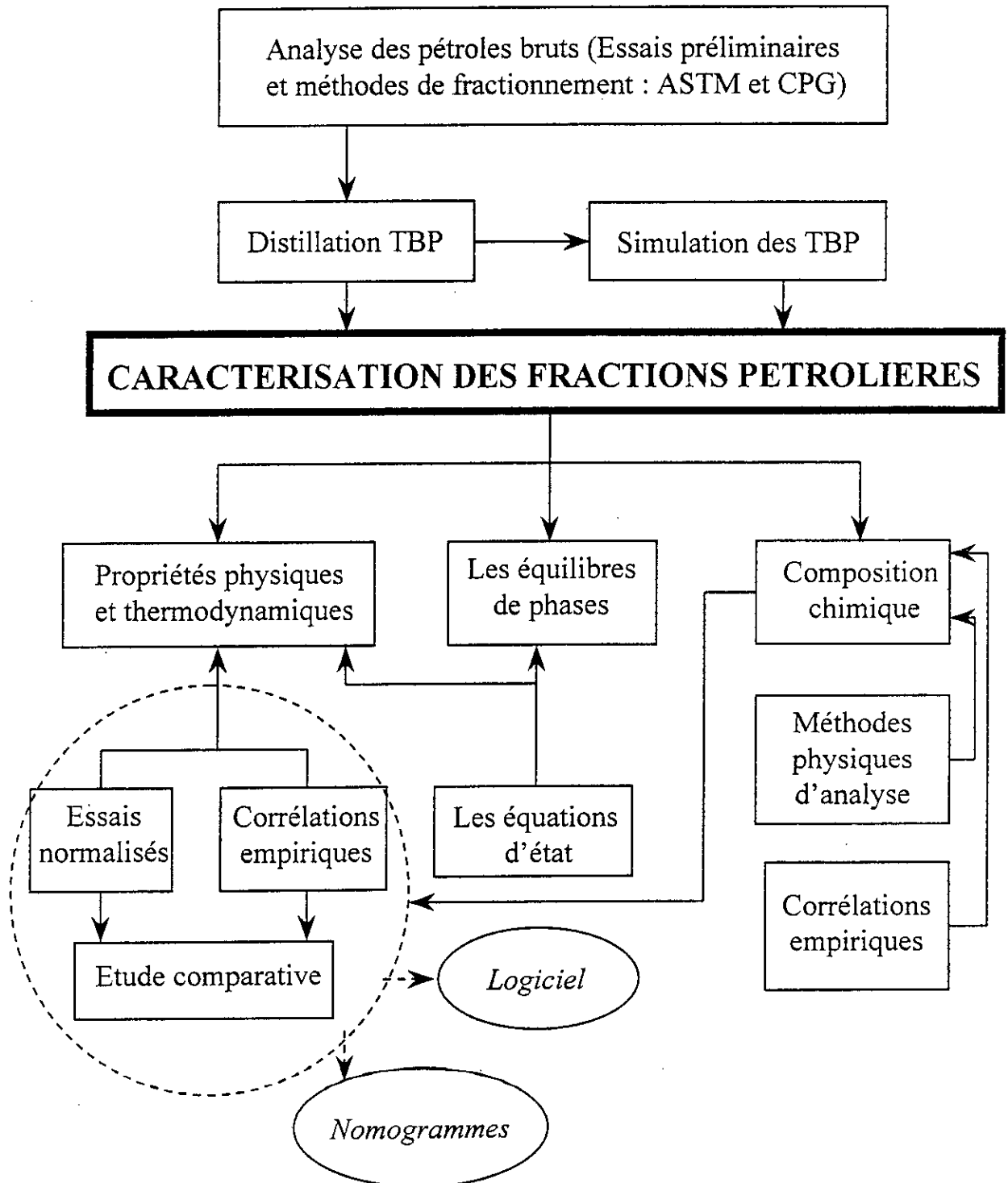
Ce travail a pour objectif de mettre au point des modèles numériques et des diagrammes donnant les caractéristiques et les spécifications les plus importantes pour une valorisation complète des produits pétroliers en un temps relativement court.

Cette étude présente un avantage considérable qui permet d'éviter un large éventail de techniques d'expérimentation longues et coûteuses qui sont difficiles voire impossibles à mettre en œuvre. Pour atteindre ce but, un programme de travail a été établi dont la démarche adoptée pour chaque élément de ce programme est développée ci-après:

- La première partie consiste à effectuer des essais préliminaires sur différents pétroles bruts afin de connaître leurs compositions et leurs caractéristiques physico-chimiques qui déterminent les conditions de traitement initial (séparation des gaz associés et stabilisation sur le champ de production), de transport, de stockage et de fonctionnement des unités de transformation.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale des fractions issues de ces pétroles qui ont été analysées sur un banc d'essais normalisés. Une chromatographie en phase gazeuse a été utilisée comme technique fine d'analyse. Les résultats serviront de banque de données pour tester la validité des corrélations proposées.
- Ensuite, plusieurs corrélations vont être déterminées et permettront d'obtenir les compositions et les propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières. Nous avons aussi établi des équations d'utilisation simple qui s'appliquent dans un intervalle de température plus large.
- Une méthode de détermination des propriétés par nomographie sera mise au point en utilisant toutes les équations trouvées précédemment. Elle rendra la tâche plus facile pour obtenir une évaluation rapide des propriétés par lecture aisée sur ces abaques.
- Nous élaborerons un logiciel de calcul des propriétés des hydrocarbures des mélanges et des fractions pétrolières sur la base des corrélations établies. Il permettra d'évaluer les principales caractéristiques des échantillons du pétrole dans des délais très courts et à moindre coût.
- Puis, nous utiliserons des équations d'état pour caractériser des fractions pétrolières, en se basant sur la connaissance de la courbe TBP (True Boiling Point), pour exprimer aussi les équilibres de phases à différentes pressions et températures et simuler ainsi les conditions régnant au sein de la roche réservoir.
- Enfin, une nouvelle étude consiste en un essai de simulation des TBP des différents pétroles algériens et étrangers. L'objectif est d'arriver à calculer les propriétés des

fractions pétrolières en connaissant uniquement la densité du pétrole et la température d'ébullition de la fraction.

Nous résumons ci-après la méthodologie suivie pour la réalisation de ce travail :



Chapitre 1

EVALUATION DES PETROLES BRUTS

Les pétroles bruts se trouvent dans des gisements souterrains décelés par différentes techniques de prospection et sont récupérés par le forage de puits pour servir de matière première aux industries de raffinage et de la pétrochimie. Ce sont des mélanges d'hydrocarbures, depuis les plus légers jusqu'aux plus lourds en C₄₀ et plus (huiles, vaselines, paraffines, ...). Leurs propriétés (densité, point d'ébullition, point d'éclair etc.) sont très variables de même que leurs teneurs en composants purs.

Le pétrole du Moyen Orient (Koweït, Iran, Bahrein, ...) contient environ 30% de légers pour 70% de lourds (gas-oil, goudrons, bitumes, ...) alors que le pétrole du Sahara (Hassi-Messaoud, In Amenas, ...) riche en légers (60%) est pauvre en lourds (40%) et contient très peu de soufre.

Du fait de leur diversité et de leur complexité, il s'est avéré nécessaire d'uniformiser les procédés de fractionnement et d'analyse par des protocoles précis. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales caractéristiques physico-chimiques des différents produits qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties (client et fournisseur, par exemple) soient comparables même s'ils sont faits en des endroits différents mais toujours dans des conditions strictement définies. Ces spécifications correspondent à des normes (ASTM, AFNOR, DIN, BSI, ISO, IP, ...).

1.1 ESSAIS PRELIMINAIRES SUR LE PETROLE BRUT :

Les principales propriétés des pétroles bruts obtenues par différentes méthodes analytiques sont la densité, le point d'écoulement, la viscosité, la tension de vapeur, la teneur en soufre et la teneur en eau, sédiments et sels. Ces grandeurs, pour lesquelles il existe des méthodes d'essais normalisées, sont nécessaires pour interpréter les processus chimiques et pour apprécier l'efficacité des traitements lors du raffinage. Elles sont aussi déterminantes pour éviter, en amont, les incidents qui pourraient parfois se révéler très sérieux.

1.1.1 Densité (specific gravity)

La première caractérisation est la classification des pétroles en fonction de leur densité (pétroles lourds, moyens et légers). Cette dernière varie de 0,7 à 1 suivant les proportions en hydrogène et carbone contenues dans les pétroles. Elle est souvent exprimée en degrés API (American Petroleum Institute) qui varie alors de 70 à 5:

$$API = \frac{141,5}{S_p G_r} - 131,5 \quad (1.1)$$

La densité standard ou specific gravity $S_p G_r$ est le rapport entre la masse volumique de l'hydrocarbure à 15,55°C (60°F) est celle de l'eau à la même température. Elle diffère légèrement de la grandeur d_4^{15} qui est le rapport entre la masse volumique de l'hydrocarbure à 15°C et celle de l'eau à 4°C

$$S_p G_r = 1,002 d_4^{15} \quad (1.2)$$

La connaissance de cette propriété est d'une grande importance dans la cotation commerciale des pétroles bruts. Elle est obtenue par mesure au laboratoire à l'aide de pycnomètres et grâce aussi à l'utilisation de méthodes d'essai normalisées.

1.1.2 Point d'écoulement

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes et, quand ils sont exposés au froid, leur passage à l'état solide ne se fait pas à température constante, contrairement à un corps pur, mais dans un intervalle de température. Au fur et à mesure que la température diminue, ils cessent d'être des fluides et s'approchent de l'état solide en s'épaississant. La détermination de cette caractéristique permet d'apprécier les conditions de pompage en hiver. Les normes NFT 60-105 et ASTM D97 sont utilisées pour mesurer cette température.

1.1.3 Viscosité

La viscosité traduit l'état d'un fluide qui, par suite d'un frottement interne de ses différentes couches entre elles, éprouve une difficulté plus ou moins grande à l'écoulement. La valeur de cette grandeur à différentes températures intervient dans la mise en place du mode de transport massif des pétroles bruts depuis les champs de production jusqu'aux centres de raffinage (pipelines, navires...) faisant appel à des stations de pompage ou de compression dépendant de la viscosité des produits à acheminer. Elle est définie par les normes NFT60 - 100 ou ASTM D 445 et 446. Des tables de conversion entre les différentes unités sont utilisées et normalisées (ASTM D 2161).

1.1.4 Point d'éclair

Le point d'éclair des pétroles bruts permet d'estimer la teneur en hydrocarbures légers c'est à dire la pression de vapeur qui règne au dessus du liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte.

Les diverses manipulations du pétrole brut, telles que le remplissage et la vidange des citernes et des bacs, sont fonction de son point d'éclair qui est directement lié à la tension de vapeur définie par les normes NF M 07 - 007 et ASTM D 323. Les normes NFM 07 - 011 et ASTM D 56 sont utilisées pour mesurer le point d'éclair.

1.1.5 Dosage du soufre

Le soufre contenu dans les pétroles bruts est l'un des éléments dont la connaissance est particulièrement importante. Il est présent sous forme inorganique (en particulier hydrogène sulfuré H_2S) ou encore se trouve dans des molécules organiques. Les problèmes posés par ces produits, d'odeur très désagréable, sont la production de SO_2 par combustion, qui peut générer une corrosion acide et l'empoisonnement des catalyseurs par le soufre.

La teneur totale en soufre d'un brut se fait par diverses méthodes d'essais normalisés chimiques et physiques ou par l'intermédiaire d'analyseurs automatiques utilisant un principe et des méthodes de dosage différentes. Elle est comprise entre 0,05 et 0,5% en poids. Il existe des cas particuliers comme le brut de Rozel Point (Utah, Etats Unis) avec 13,95% et le brut d'Etsel (Allemagne) avec 9,6%.

1.1.6 Teneurs en eau, sédiments et sels

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

La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon des méthodes normalisées telles que NF M 07 - 200 et ASTM D 96 et D 1796. La mesure de la teneur en chlorure est aussi normalisée NFM 07 - 020 et ASTM D 3230.

1.2 DISTILLATION ANALYTIQUE DU PETROLE BRUT ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES COUPES PETROLIERES :

A la sortie du puits, le pétrole brut est un mélange de plus d'un millier d'hydrocarbures dont la plupart sont liquides aux conditions normales de température et de pression et contiennent en dissolution des produits gazeux (méthane, éthane, propane, butane, ...) et solides (bitumes, paraffines, asphaltènes, ...).

La connaissance de la composition d'un pétrole brut est indispensable pour déterminer les conditions optimales de raffinage et les meilleures températures pour pratiquer les coupes (gaz liquéfiés, essences, kérosènes, gasoils, ...). Ainsi, une distillation de ces mélanges complexes donnera des mélanges d'hydrocarbures (de nature voisine et de même utilisation) séparés en produits légers et lourds et permettra leur classement, non pas par le poids mais par la volatilité.

Nous distinguons plusieurs opérations de distillations susceptibles d'apporter une contribution importante à la connaissance des pétroles. Elles consistent à vaporiser une certaine quantité de matière première, suivies immédiatement de sa condensation provoquée, en vue de recueillir successivement les fractions de moins en moins volatiles. Elles se font à la pression atmosphérique ou sous un vide partiel selon le point d'ébullition du liquide ou la fragilité de sa molécule.

1.2.1 Les différentes méthodes de distillation

Plusieurs types de distillation discontinues de laboratoire sont destinées soit à caractériser la charge elle-même, soit à la séparer en fractions pour des analyses ultérieures.

- **Distillation ASTM** (American Society for Testing Materials)

Elle consiste en un appareil simple composé d'un ballon dans lequel on chauffe une prise d'échantillon de 100ml. Les vapeurs formées sont refroidies et condensées dans un tube baignant dans de la glace puis récupérées dans une éprouvette graduée. Les températures initiale, finale ainsi que celles correspondant à tous les 10% distillés sont notées.

Cette méthode normalisée (ASTM D 86 et NF M 07 - 002) est moins sélective que les autres modes de distillation mais présente l'avantage d'être plus rapide et permet d'obtenir les caractéristiques distillatoires de chaque brut à traiter.

- **Distillation TPB des pétroles bruts**

La distillation TBP (True Boiling Point) correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image plus exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température "d'ébullition" des constituants qui le composent.

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

$$T_{mav} = (T_i + T_f) / 2 \quad (1.3)$$

Généralement, on opère soit en fixant l'intervalle de distillation à 5°C, soit en prenant des fractions de pourcentage en volume, selon la quantité initiale distillée, ceci dans le but de disposer d'une fraction de volume suffisante pour procéder aux essais normalisés.

Cet appareil de fractionnement, qui est schématisé à la figure 1.1, comporte principalement :

- Un bouilleur équipé d'un dispositif de chauffage,
- Une colonne remplie d'un garnissage (généralement des anneaux de Raschig),
- Une tête de colonne, qui comprend un diviseur de reflux et un condenseur, munie d'un piège pour condenser les hydrocarbures les plus légers,
- Une recette de distillat,
- Une pompe à vide,
- Des éléments de mesure des températures et/ou des pressions dans le bouilleur, en tête de colonne, dans le condenseur et dans la recette de distillat.

Les caractéristiques de distillation dite TBP, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut en fonction de leurs différentes températures d'ébullition, sont d'une grande importance lors de l'évaluation des pétroles bruts pour leur mise en œuvre. Les courbes de distillation donnent les rendements en différentes coupes en fonction de l'intervalle de distillation choisi et permettent au raffineur de fixer les conditions opératoires de soutirage de l'unité de distillation en fonction des produits souhaités (essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil, ...).

- **Distillation simulée par chromatographie gazeuse**

L'analyse des pétroles par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) a fait l'objet de nombreux travaux, depuis l'apparition de cette technique dans les années cinquante, utilisant les divers procédés : analyse isotherme et programmation de température. C'est une méthode de séparation dans laquelle les hydrocarbures se partagent entre une phase stationnaire constituée par un solvant et une phase mobile gazeuse, désignée sous le nom de gaz vecteur. La séparation se fait soit le long d'une colonne analytique remplie de longueur de l'ordre de quelques mètres et de diamètre intérieur de 2,5 à 4 mm, soit en utilisant une colonne capillaire de quelques dizaines de mètres et de 0,1 à 0,5 mm de diamètre (Fig.1.2).

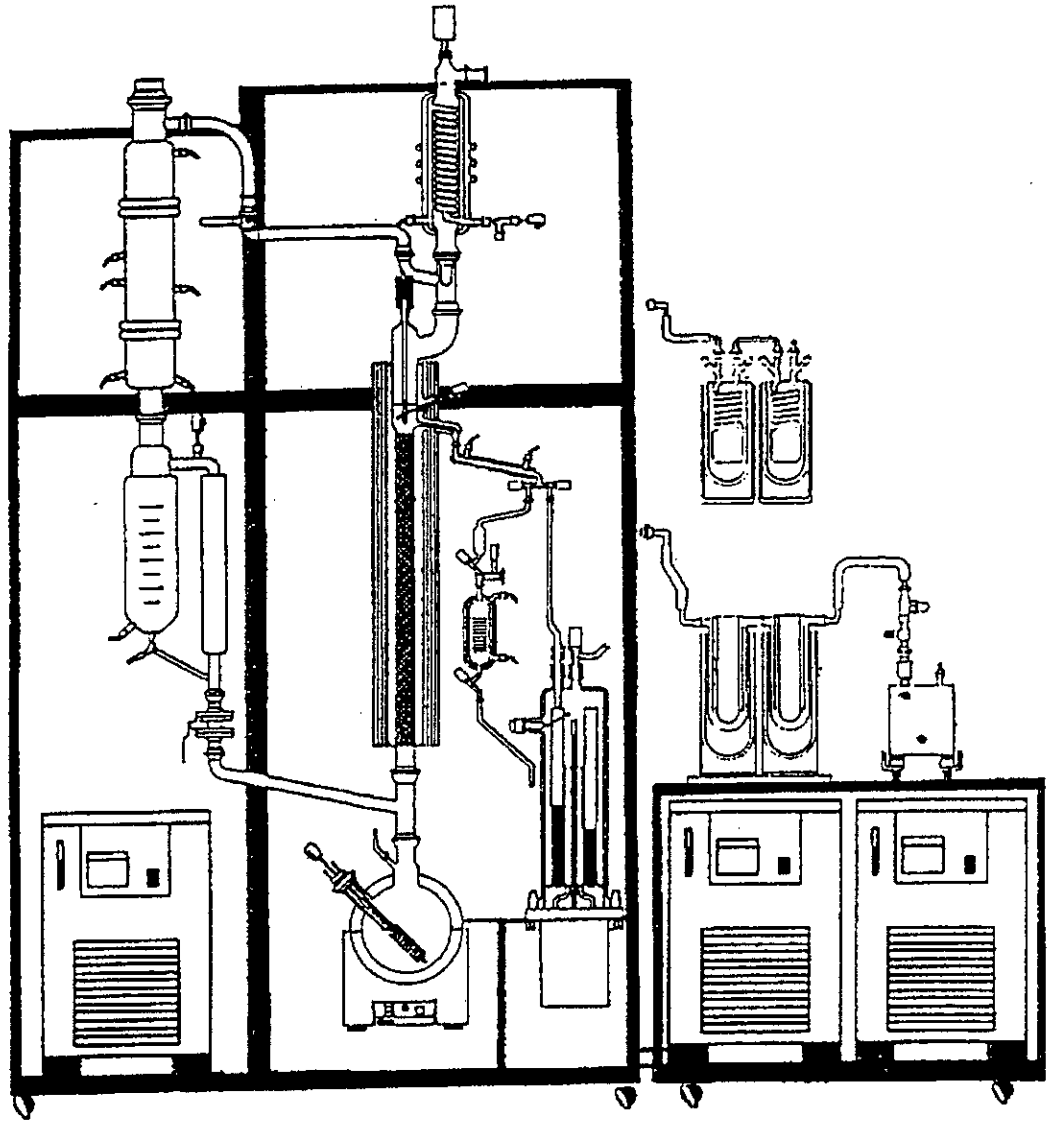


Figure 1.1 Schéma de l'appareil de distillation TBP.

Dans la distillation simulée, on utilise principalement des colonnes capillaires ; on injecte $1 \mu\text{l}$ de pétrole brut puis on établit le chromatogramme. On introduit ensuite, dans les mêmes conditions, une série de n-alcanes pour définir les pourcentages distillés pour chaque apparition de pic. On établit ainsi une TBP en portant les températures des fractions, tous les 5%, en fonction du pourcentage distillé.

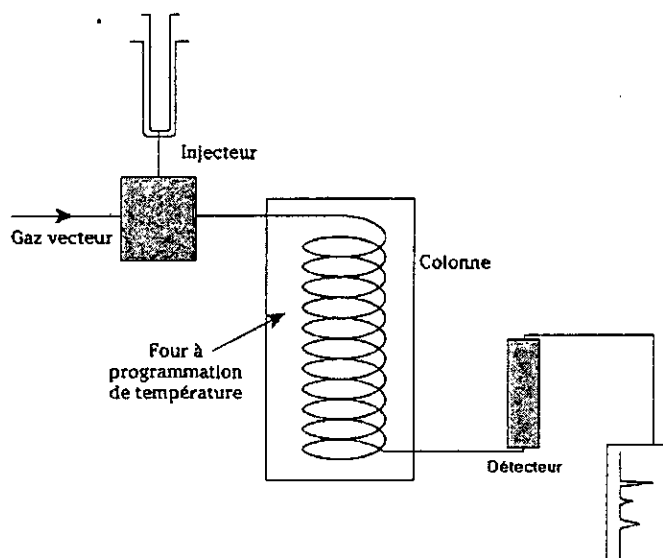


Figure 1.2 Constituants essentiels d'un chromatographe en phase gazeuse.

La distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse est une technique répandue dans les laboratoires d'analyse. Elle possède un pouvoir de séparation élevé et présente l'avantage d'être rapide et de n'utiliser qu'une très faible quantité d'échantillon ($1 \mu\text{l}$).

1.2.2 Analyses physico-chimiques des coupes pétrolières

Les différentes techniques de fractionnement mises en jeu dans la caractérisation des pétroles sont généralement suivies par des analyses pour définir la qualité de chaque fraction issue de la distillation. Cette caractérisation (distillation et analyse élémentaire sur coupes) donne une bonne évaluation du pétrole brut. Ces analyses s'imposent en vue d'une valorisation complète des pétroles bruts.

En effet, les produits du pétrole brut sont préparés à partir d'un intervalle de distillation et doivent satisfaire à des critères imposés par les différentes utilisations (combustion, mise en œuvre et protection de l'environnement). Ces exigences sont définies par le biais de mesures conventionnelles normalisées.

En plus des méthodes normalisées citées dans le paragraphe 1.1 qui sont applicables à toutes les coupes obtenues, on fait appel à d'autres essais standards pour définir les qualités :

a . Le point d'aniline :

Le point d'aniline permet de caractériser la teneur en aromatiques. C'est la température la plus basse à laquelle la fraction pétrolière et l'aniline pure, mélangées en volume égaux, sont parfaitement miscibles.

b . La tension superficielle :

La tension superficielle exprime la tendance que possède un liquide à former une interface (assimilée à une membrane élastique tendue) dont la surface est minimale. Elle diminue lorsque la température augmente et s'exprime en dyne/cm. Cette grandeur intervient entre autres dans les phénomènes de transfert et les phénomènes de "surface" lors de la récupération tertiaire du pétrole.

c . Le pouvoir calorifique :

Le pouvoir calorifique massique ou volumique indique la quantité de chaleur dégagée par unité de masse ou de volume du combustible lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO₂ et H₂O. Le combustible est pris à l'état liquide et à une température de référence, généralement 25°C. L'air et les produits de combustion sont considérés à cette même température.

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

La mesure du pouvoir calorifique s'effectue au laboratoire (norme ASTM D240) et présente non seulement une réelle importance économique, mais conditionne aussi le système de transport.

d . L'indice de réfraction :

C'est le changement de direction que fait la lumière en passant d'un milieu transparent à un autre milieu. L'indice de réfraction n des hydrocarbures varie à la fois avec la structure chimique (n paraffines < n naphtènes < n aromatiques) et avec la masse moléculaire avec laquelle il croît. Il faut préciser aussi que c'est une des déterminations les plus précises qui puisse être conduite sur une coupe pétrolière. En effet, la méthode ASTM D1248 indique une reproductibilité de 0,00006, ce qui est exceptionnel.

1.3. PARTIE EXPERIMENTALE

La partie expérimentale de notre travail consiste à étudier différents nouveaux pétroles tels que les bruts de Zarzaitine, Ohanet, Rhourde et le pétrole de Hassi-Messaoud RAIK dont les principales caractéristiques sont énumérées au tableau 1.1.

Tableau 1.1 Principales spécifications des différents pétroles étudiés.

Caractéristiques	Bruts			
	Zarzaitine	Ohanet	Rhourde	RAIK
Densité à 20°C	0,819	0,821	0,820	0,798
Teneur en soufre (% en poids)	0,0610	0,0380	0,1000	0,0654
Teneur en sédiments (% en poids)	1,00	0,21	0,25	0,00
Teneur en eau (% en vol)	0,00	0,15	0,40	0,00
Point d'écoulement (°C)	-	-	-	- 35
Point de congélation (°C)	- 40	- 46	- 42	- 38
Tension de vapeur (Psia)	8,85	-	-	12,20
Résidu du conradson (% en poids)	0,58	0,80	-	0,36

L'ensemble de ces propriétés, complété par une distillation ASTM, constitue un banc d'essais normalisés, suffisant pour connaître globalement la tendance de chaque brut.

1.3.1 Evaluation du pétrole brut de Zarzaitine

En plus des principales caractéristiques citées au tableau 1.1, nous procédons à une distillation ASTM dont les résultats figurent ci dessous :

- **Distillation ASTM**

% distillé (vol)	PI	5	10	15	20	30	40	50
T (°C)	51,5	65	87	109	127	195	240	258

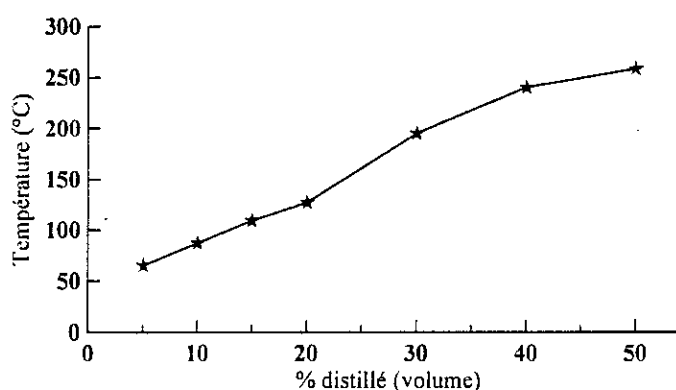


Figure 1.3 Courbe de distillation ASTM du pétrole de Zarzaitine

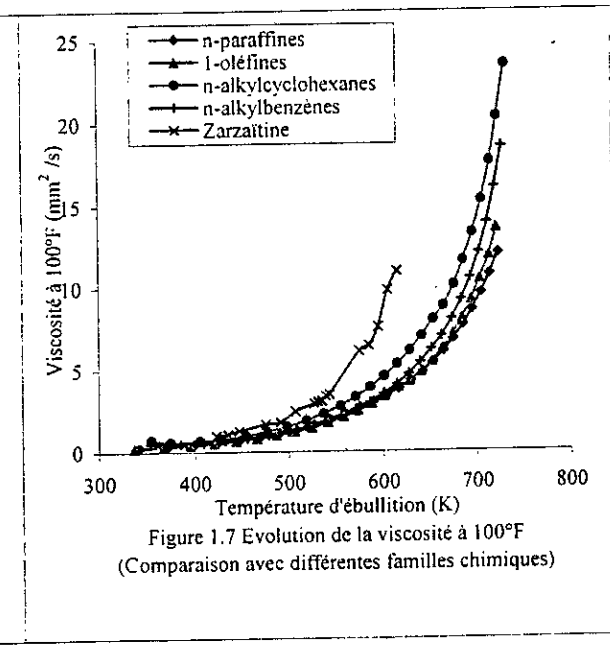
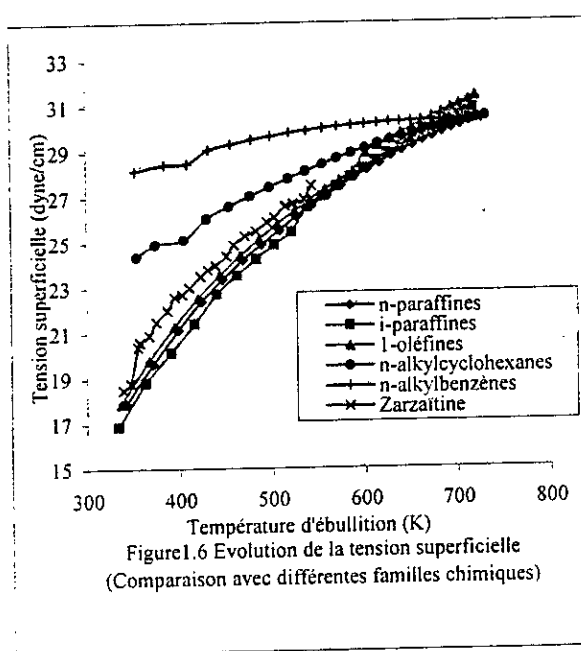
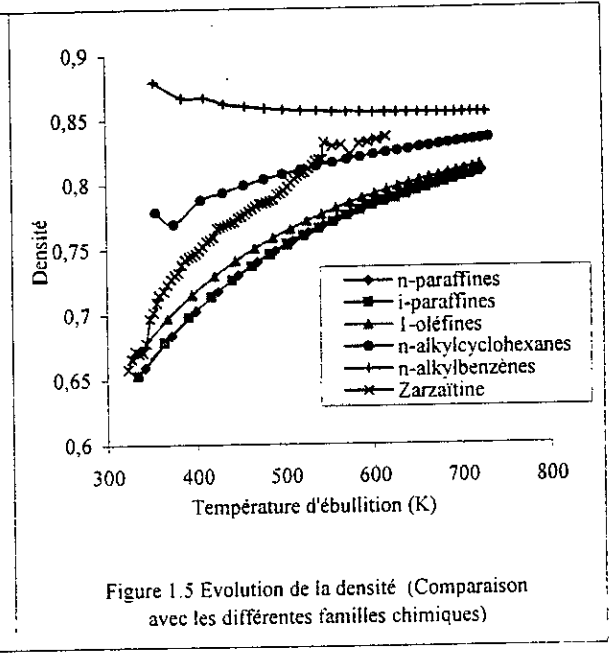
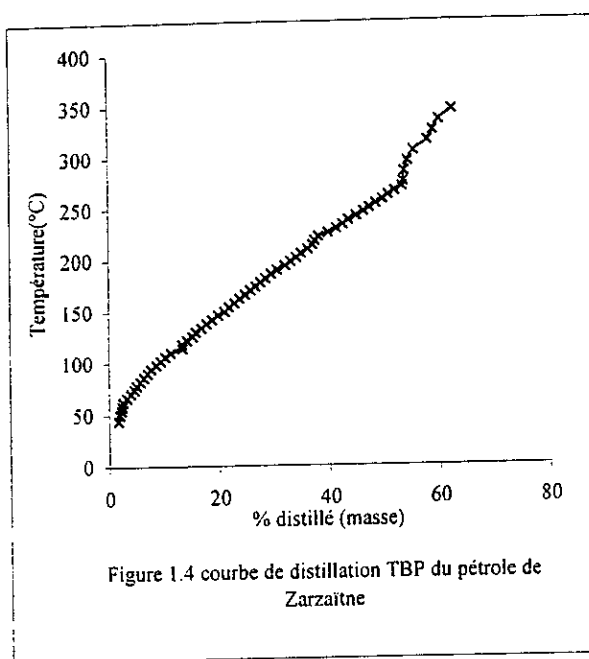
Les principaux résultats obtenus montrent que ce pétrole est léger, renfermant une proportion élevée de fraction essence et contenant très peu de soufre, d'eau et de sédiments. Ce qui éviterait des contraintes dans l'établissement de son schéma de raffinage et dans l'élaboration des produits finis. De plus, la faible valeur du point de congélation souligne la présence d'un taux assez important d'aromatiques et d'isoparaffines. Par conséquent, ce brut est apte à fournir des carburateurs de qualité, compte tenu de ces caractéristiques qui répondent aux critères exigés.

Cette caractérisation du brut doit être complétée par des techniques de fractionnement et d'analyses élémentaires applicables aux fractions obtenues. C'est ainsi que nous avons effectué une distillation TBP sous pression atmosphérique, puis sous pression réduite permettant d'obtenir des coupes jusqu'à 350°C, puis des coupes plus larges jusqu'à 500°C. Pour cela, nous avons utilisé un appareil de type AUTODEST MODELE 800 pour distiller tout pétrole brut dans des conditions en accord avec celles des méthodes normalisées.

La température de distillation est notée pour les différentes coupes recueillies à pression atmosphérique et sous vide. Ces résultats nous ont permis de tracer la courbe TBP qui est reportée à la figure 1.4.

La densité, l'indice de réfraction, le point d'aniline, le pouvoir calorifique, la tension superficielle, le point de congélation et la viscosité ont été mesurés expérimentalement. Leurs évolutions en fonction de la température, ainsi que celles des corps purs de chaque famille, sont représentées aux figures 1.5 à 1.11, à titre de comparaison.

Tous les résultats sont consignés aux tableaux 1.2 et 1.3.



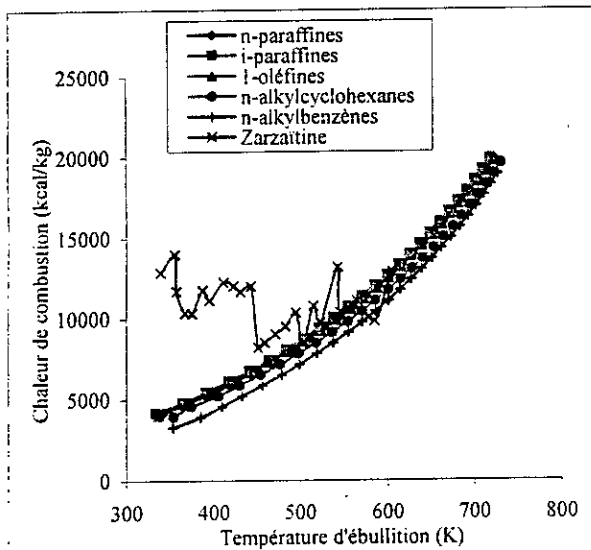


Figure 1.8 Evolution de la chaleur de combustion (Comparaison avec différentes familles chimiques)

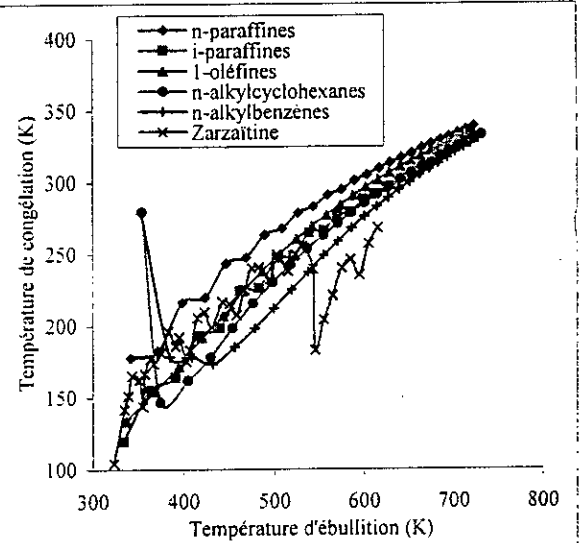


Figure 1.9 Evolution de la température de congélation (Comparaison avec différentes familles chimiques)

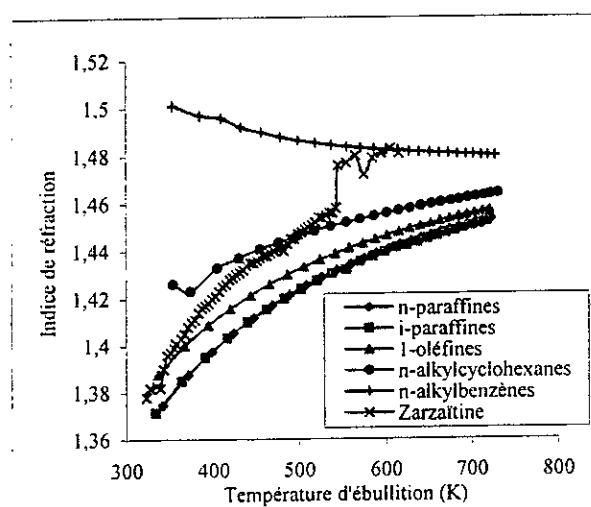


Figure 1.10 Evolution de l'indice de réfraction (Comparaison avec différentes familles chimiques)

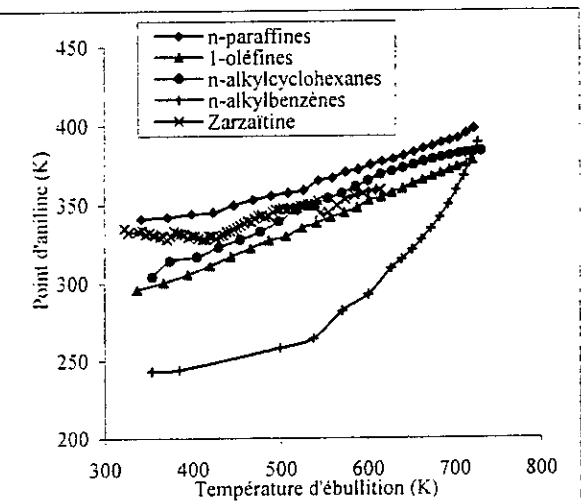


Figure 1.11 Evolution du point d'aniline (Comparaison avec différentes familles chimiques)

**Tableau 1.2 Caractéristiques expérimentales des coupes 1 à 58
recueillies à pression atmosphérique.**

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)	d_{20}^4	n_{20}	PA (°C)	PCS (kcal/kg)	T_s à 15°C (dyne/cm)	T_{c_g} (°C)	à 100°F (cSt)
1 et 2	40 - 48	1.69	0.661	1.377	61.3	-	-	-138	-
3	48 - 52	0.28	0.658	1.378	61.8	-	-	-169	-
4	52 - 56	0.23	0.666	1.382	59.2	-	-	-	-
5	56 - 60	0.18	0.672	-	-	-	-	-	-
6	60 - 64	0.14	0.670	1.383	-	-	-	-131.5	-
7	64 - 68	0.70	0.671	1.382	60.0	12870	18.5	-122	-
8	68 - 72	0.75	0.678	1.390	60.5	-	-	-108	0.67
9	72 - 76	0.66	0.697	1.396	58.0	-	18.8	-	0.68
10	76 - 80	0.42	0.702	1.397	59.0	-	-	-111	0.68
11	80 - 84	0.66	0.709	1.399	58.0	14000	20.4	-129.5	0.70
12	84 - 88	0.66	0.715	1.401	57.1	11700	20.6	-106.5	0.71
13	88 - 92	0.66	0.718	1.403	56.3	-	-	-96	0.73
14	92 - 96	0.66	0.723	1.405	57.0	10340	20.9.00	-99.5	0.72
15	96 - 100	0.89	0.727	1.408	54.6	-	-	-	0.73
16	100 - 104	0.84	0.730	1.410	57.0	10330	21.5	-92	0.73
17	104 - 108	0.80	0.732	1.411	60.0	-	-	-	0.74
18	108 - 112	1.03	0.738	1.414	59.0	-	-	-77	0.74
19	112 - 116	1.12	0.742	1.416	58.5	11770	22.0	-	0.75
20	116 - 120	0.98	0.744	1.417	58.0	-	-	-87.5	0.76
21	120 - 124	0.84	0.745	1.418	56.0	11140	22.6	-81	0.77
22	124 - 128	1.03	0.747	1.420	57.0	-	-	-	0.78
23	128 - 132	0.61	0.749	1.421	57.0	-	22.7	-98	0.80
24	132 - 136	1.03	0.752	1.423	55.5	-	-	-66	0.83
25	136 - 140	0.94	0.756	1.425	54.5	12262	23.0	-	0.87
26	140 - 144	0.98	0.757	1.426	55.0	-	-	-67.5	0.90
27	144 - 148	1.13	0.759	1.428	57.0	-	-	-	0.94
28	148 - 152	1.17	0.766	1.429	57.0	12030	23.5	-63.5	0.98
29	152 - 156	0.84	0.767	1.430	55.6	-	-	-	0.99
30	156 - 160	0.94	0.768	1.431	57.0	11660	23.8	-74	1.03
31	160 - 164	0.98	0.769	1.432	57.5	-	-	-	1.06
32	164 - 168	0.98	0.770	1.434	59.6	-	24.0	-	1.20
33	168 - 172	0.98	0.771	1.435	60.0	12000	-	-56.5	1.26
34	172 - 176	0.89	0.774	1.435	61.2	-	-	-	1.28
35	176 - 180	0.98	0.775	1.436	62.4	8210	24.4	-58	1.30
36	180 - 184	0.84	0.777	1.437	63.5	-	-	-	1.38
37	184 - 188	1.03	0.779	1.438	65.0	8520	24.9	-65.5	1.46
38	188 - 192	1.08	0.781	1.438	66.5	-	-	-	1.48
39	192 - 196	1.46	0.783	1.439	65.9	-	-	-48	1.52
40	196 - 200	0.98	0.785	1.440	68.1	9050	25.3	-	1.58
41	200 - 204	1.08	0.785	1.441	70.0	-	-	-33	1.67
42	204 - 208	0.84	0.786	1.441	70.4	-	-	-	1.72
43	208 - 212	1.22	0.787	1.440	68.9	9520	25.5	-35.5	1.74
44	212 - 216	0.84	0.788	1.443	69.5	-	-	-	1.78
45	216 - 220	0.42	0.792	1.445	72.4	-	-	-	1.80
46	220 - 224	0.70	0.793	1.445	73.8	10360	25.9	-41.1	1.81
47	224 - 228	1.70	0.795	1.447	74.0	-	-	-	1.99
48	228 - 232	1.55	0.798	1.448	74.8	8460	26.1	-23.75	2.35
49	232 - 236	1.13	0.801	1.449	74.0	-	-	-	2.46
50	236 - 240	1.03	0.804	1.450	74.6	-	-	-	2.50
51	240 - 244	1.46	0.806	1.451	73.4	10790	26.6	-35.25	2.54
52	244 - 248	1.32	0.808	1.452	75.1	-	-	-	2.64
53	248 - 252	1.03	0.809	1.454	76.3	9740	26.7	-23.75	2.81
54	252 - 256	1.22	0.812	1.454	76.0	-	-	-	2.96
55	256 - 260	1.22	0.815	1.455	76.8	-	-	-18	3.04
56	260 - 264	1.03	0.818	1.456	77.3	-	26.9	-	3.11
57	264 - 268	1.22	0.819	1.456	77.9	-	-	-	3.42
58	268 - 272	1.32	0.819	1.458	79.5	13170	27.5	-33.75	3.50

Tableau 1.3 Caractéristiques expérimentales des différentes coupes recueillies sous un vide de 40 mm Hg.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)	d	n_{20}	PA (°C)	PCS (kcal/kg)	T_{c_g} (°C)	v à 100°F (cSt)
1	270 - 280	0,19	0,832	1,476	71,4	10400	- 90	-
2	280 - 290	0,23	0,829	1,477	72,1	-	- 69	-
3	290 - 300	0,62	0,830	1,480	76,5	11090	- 52	-
4	300 - 310	1,09	0,823	1,472	80,4	-	- 33	6,15
5	310 - 320	2,57	0,831	1,479	82,8	9850	- 27	6,48
6	320 - 330	0,97	0,832	1,481	83,9	-	- 38	7,60
7	330 - 340	1,17	0,834	1,483	85,5	12900	- 16	9,84
8	340 - 350	2,34	0,836	1,481	86,5	-	- 5	11,00

Les caractéristiques de distillation dite TBP sont décrites par le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut en fonction de leurs différentes températures d'ébullition et présentent une grande importance lors de l'évaluation des pétroles bruts pour leur mise en œuvre. La figure 1.4, vue précédemment, montre la courbe de distillation. Elle donne les rendements des différentes coupes en fonction de l'intervalle de distillation choisi et permet au raffineur de fixer les conditions opératoires de l'unité de distillation en fonction des produits souhaités (essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil,...).

1.3.2 Evaluation du pétrole brut de Ohanet

Le deuxième pétrole étudié est le brut de Ohanet. Plusieurs distillations, ASTM, TBP atmosphérique et sous vide à 40 et 10 mm Hg, suivies par un dégazage et par une identification des gaz par chromatographie, ont été effectuées. Les résultats sont donnés à l'Annexe A et montrent que 70% distille avant 224°C. Il est donc possible de produire beaucoup de légers (Essence, kérosène). Au delà de cette température, c'est le cracking qui interviendra pour augmenter la production de légers.

Sa bonne tenue au froid et sa faible teneur en soufre l'impose comme carburant de choix pour l'aviation.

1.3.3 Evaluation du pétrole brut de Rhourde

Le troisième pétrole à être caractérisé est celui de Rhourde dont la dénomination est "pétrole brut ROM-1 TEST 1-E". Dans une première étape, le pétrole et les fractions légères ont été analysés qualitativement et quantitativement par différentes méthodes normalisées dont la distillation ASTM qui montre que 30% du brut distille avant 218°C. Une chromatographie en phase gazeuse a été ensuite utilisée pour faire une distillation simulée et pour étudier quelques fractions. Tous les résultats sont reportés à l'Annexe A.

1.3.4 Evaluation du pétrole brut de RA1K

Enfin, une caractérisation analytique complète d'un mélange de bruts de la région de Hassi-Messaoud (destiné à la raffinerie de Skikda) a été faite dans le but d'une étude corrélatrice de ce brut. Des méthodes expérimentales appropriées ont été utilisées pour analyser les différentes fractions.

Le tableau 1.4 résume les caractéristiques physico-chimiques de ce pétrole et fait appel aux remarques suivantes : C'est un brut léger, de densité inférieure à 0,8. Il se caractérise par une absence d'eau et de sédiments et par une faible teneur en soufre. Par ailleurs, les valeurs

de la viscosité et du point d'écoulement montrent qu'il est de tendance paraffinique. Ceci sera confirmé par le calcul du facteur de caractérisation K_{uop} , au Chapitre 2.

Toutes ces propriétés vont conditionner son traitement initial (transport et stockage) et fixer aussi les conditions opératoires ultérieures.

Tableau 1.4 Caractéristiques physico-chimiques du pétrole RA1K.

Caractéristiques	Résultats	Méthodes normalisées
- Densité à 15°C	0,7984	Densimètre électronique (DMA 601 - PAAR)
- Densité en °API	45,7	
- Viscosité cinématique en (cSt)		Viscosimètre Cannon-Fenske (AFNOR NF T60 -100)
à 20°C	2,85	
à 37,8°C	2,06	
à 50°C	0,94	
- Tension de vapeur REID en Psia	12,2	(AFNOR NF M07 - 007)
- Teneur en eau par extraction (%Volume)	0	(AFNOR NF M07 - 045)
- Teneur en sédiment (% poids)	0	(AFNOR NF 407 - 020)
- Point d'éclair en vase clos (°C)	< 15	
- Point d'écoulement (°C)	- 35	
- Point de congélation (°C)	- 38	(AFNOR NF T60 - 105)
- Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,375	(AFNOR NF T60 - 112)
- Teneur en soufre (% poids)	0,0654	Sulfur-in-oil Analyzer (42 - 94 ASTM)
- Résidu Conradson (% poids)	0,36	(AFNOR NF T60 - 116)
- Poids moléculaire (g/mole)	165	
- Facteur de caractérisation Kuop	11,96	

La distillation ASTM, d'après la norme AFNOR NF M 07 - 200, a donné les résultats ci-dessous que nous représentons à la figure 1.12.

% distillé (volume)	0	10	20	30	40	50	60	70
Température d'ébullition (°C)	31	84	119	156	198	245	285	320

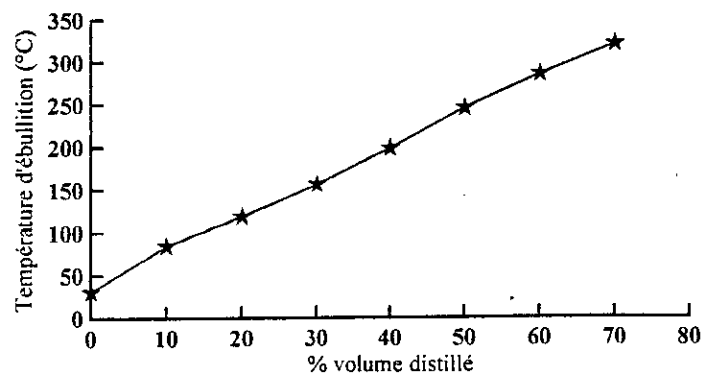


Figure 1.12 Courbe de la distillation ASTM du pétrole RA1K

Le point initial de cette distillation est de 31°C. Les pourcentages volumiques, distillés à 200 et 320°C, sont respectivement 40 et 70%. Par conséquent, ce brut est riche en essences et contient une faible proportion en produits lourds.

D'autre part, une TBP à pression atmosphérique suivie de deux TBP sous pression réduite (40 et 10 mm Hg) ont été effectuées.

- **Distillation TBP atmosphérique**

Avec une charge pesant 3573,0 g et occupant un volume égal à 4495,5 cm³, nous avons tout d'abord procédé à un dégazage du brut qui nous a permis de piéger 119,7 g de gaz soit 4.56% du poids total. La détermination de la composition de ces gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse et a donné les résultats présentés en tableau I.5.

Les conditions de l'analyse sont:

- Type du chromatographe: Hewlett-Packard.HP 5890.
- Colonne remplie
- Phase stationnaire: huile silicone DC 200
- Diamètre intérieur : 2,4 mm
- Longueur : 9.00 m
- Température : 120°C
- Température de la chambre d'injection : 200°C
- Gaz vecteur : hydrogène (25 cm³/min)
- Détecteur : catharomètre, température : 200°C

Tableau 1.5 Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

Constituants	% poids sur C ₆ ⁻	% poids sur brut
Ethane	0,03	0,001
Propane	9,98	0,46
Isobutane	14,30	0,65
n-butane	59,98	2,74
Iso pentane	10,06	0,46
n- pentane	5,63	0,26
Iso- hexane	0,01	0,001
n-hexane	0,01	0,001
Total	100,00	4,57

Le pétrole brut est décomposé à pression atmosphérique en une trentaine de coupes ayant un intervalle de distillation étroit de 5°C. Le tableau 1.6 donne les rendements des coupes, en poids et en volume, ainsi que leurs densités et leurs indices de réfraction.

Nous avons arrêté la distillation atmosphérique à une température de 220°C en tête de colonne et 320°C dans le bouilleur (apparition de fumées), pour éviter un craquage thermique des molécules au delà de cette température.

Tableau 1.6 Distillation atmosphérique du pétrole brut RA1K.

FP	T (°C) à 760 mm Hg	% Poids	% Poids cumulé	<i>d</i> à 15°C	<i>n</i> à 20°C	% volume	% volume cumulé
PI	< 62	4,56	4,56	-	-	4,93	4,93
1	65	3,43	7,99	0,6504	1,3689	4,21	9,14
2	70	1,33	9,32	0,6719	1,3796	1,58	10,72
3	75	1,23	10,55	0,6776	1,3827	1,45	12,17
4	80	1,61	12,16	0,6864	1,3867	1,87	14,04
5	85	0,68	12,84	0,6977	1,3914	1,78	15,82
6	90	1,49	14,33	0,7049	1,3978	1,69	17,51
7	95	0,95	15,28	0,7113	1,4009	1,07	18,58
8	100	1,05	16,33	0,7160	1,4033	1,18	19,76
9	105	1,23	17,56	0,7207	1,4063	1,36	21,12
10	110	1,27	18,83	0,7266	1,4102	1,40	22,52
11	115	1,36	20,19	0,7321	1,4131	1,48	24,00
12	120	2,14	22,33	0,7370	1,4152	2,32	26,32
13	125	1,26	23,59	0,7422	1,4184	1,36	27,68
14	130	1,48	25,07	0,7466	1,4205	1,58	29,26
15	135	0,72	25,79	0,7513	1,4231	0,77	30,03
16	140	2,11	27,90	0,7529	1,4244	2,24	32,27
17	145	0,29	28,19	0,7617	1,4293	0,30	32,57
18	150	0,32	28,51	0,7657	1,4317	0,33	32,90
19	155	0,54	29,05	0,7692	1,4334	0,56	33,46
20	160	1,02	30,07	0,7710	1,4344	1,06	34,52
21	165	2,11	32,18	0,7694	1,4354	2,18	36,70
22	170	1,59	33,77	0,7732	1,4377	1,63	38,33
23	175	1,29	35,06	0,7762	1,4392	1,32	39,65
24	180	1,99	37,05	0,7793	1,4406	2,03	41,68
25	185	0,12	38,22	0,7832	1,4425	1,19	42,87
26	190	0,72	38,94	0,7866	1,4439	0,73	43,60
27	195	0,89	39,83	0,7887	1,4450	0,90	44,50
28	200	1,02	40,85	0,7902	1,4454	1,03	45,53
29	205	1,28	42,13	0,7926	1,4468	1,28	46,81
30	210	1,30	43,43	0,7955	1,4480	1,30	48,11
31	215	0,90	44,33	0,7978	1,4492	0,90	49,01
32	220	1,24	45,57	0,8105	1,4551	1,22	50,23

- **Distillation sous pression réduite**

Pour permettre de réduire la température dans le bouilleur, nous avons continué la distillation avec le résidu atmosphérique sous un vide de 40 mm Hg et jusqu'à une température de 420°C dans le bouilleur où une apparition de fumées s'est produite une deuxième fois, pouvant provoquer le cracking des molécules lourdes. A partir de ce moment là, la distillation a été conduite sous un vide plus poussé, de 10 mm Hg jusqu'à une température de 380°C en tête de colonne et une température de 450°C dans le ballon, au delà de laquelle, il n'est plus possible de continuer la distillation sans craquer les molécules à moins de pousser le vide plus loin (2 mm Hg par exemple), chose que nous n'avons pas pu réaliser avec l'appareil qui est à notre disposition.

Les tableaux 1.7 et 1.8 montrent les résultats de cette distillation sous pression réduite.

Tableau 1.7 Distillation sous vide du pétrole brut RA1K, à 40 mm Hg.

FP	T (°C) à 760 mm Hg	% Poids	% Poids cumulé	d à 15°C	n à 20°C	% volume	% volume cumulé
33	230	1,72	47,29	0,8107	1,4555	1,69	51,92
34	240	2,45	49,74	0,8156	1,4590	2,39	54,31
35	250	2,43	52,17	0,8204	1,4621	2,36	56,67
36	260	2,15	54,32	0,8275	1,4658	2,07	58,74
37	270	1,47	55,79	0,8282	1,4667	1,41	60,15
38	280	2,29	58,08	0,8327	1,4689	2,19	62,34
39	290	1,62	59,70	0,8347	1,4692	1,54	63,88
40	300	2,31	62,01	0,8364	1,4700	2,20	66,08
41	310	0,99	63,00	0,8470	1,4721	0,93	67,01
42	320	2,41	65,41	0,8484	1,4763	2,26	69,27

Tableau 1.8 Distillation sous vide du pétrole brut RA1K, à 10 mm Hg.

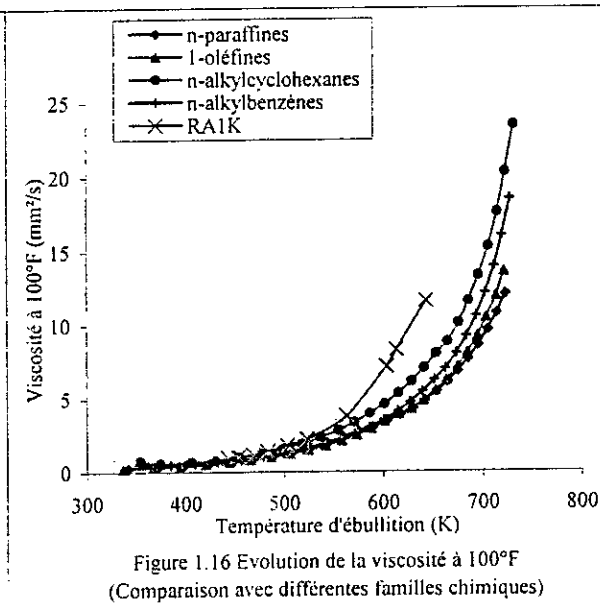
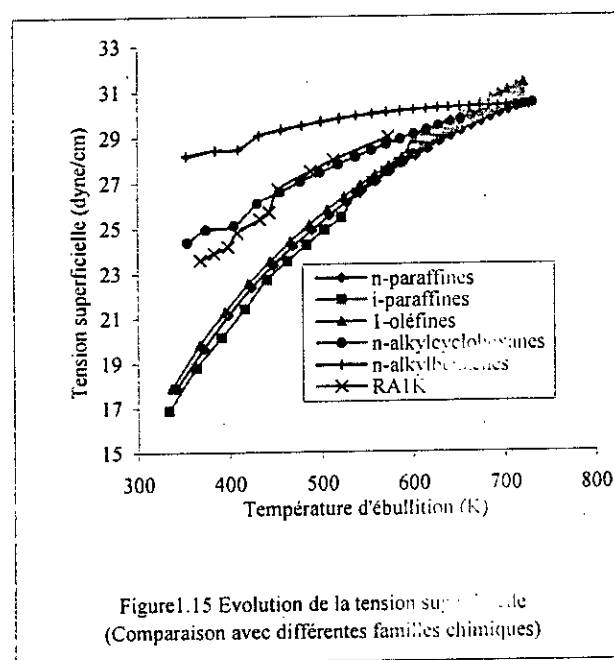
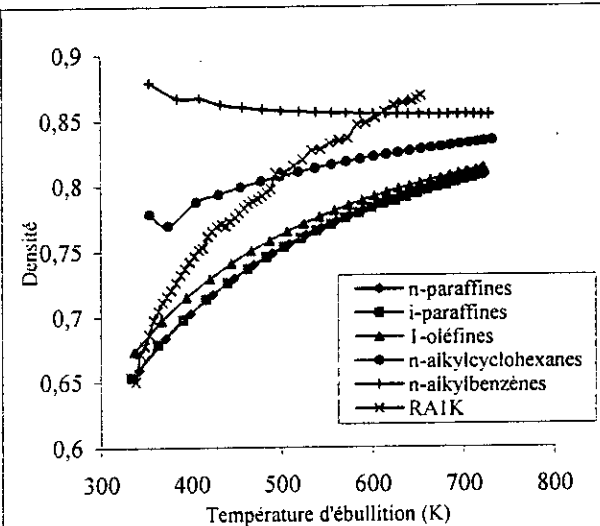
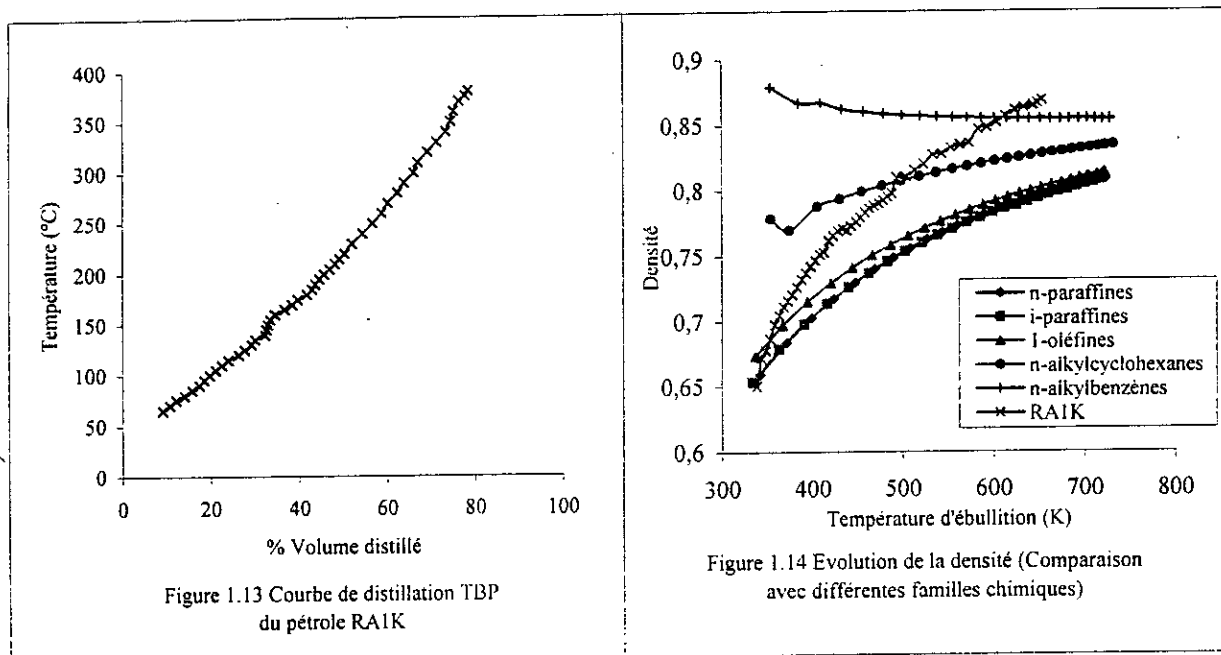
FP	T (°C) à 760 mm Hg	% Poids	% Poids cumulé	d à 15°C	n à 20°C	% volume	% volume cumulé
43	330	2,16	67,57	0,8522	1,4789	2,02	71,29
44	340	2,27	69,84	0,8567	1,4811	2,11	73,40
45	350	1,14	70,98	0,8613	1,4841	1,05	74,45
46	360	0,74	71,72	0,8634	1,4843	0,68	75,13
47	370	1,31	73,03	0,8647	1,4852	1,20	76,33
48	375	1,59	74,62	0,8667	1,4882	1,46	77,79
49	380	0,70	75,32	0,8689	1,4885	0,64	78,43
résidu	380+	24,68	100	0,9104		21,57	100

Ces résultats donnent les évolutions du volume distillé en fonction du point d'ébullition, comme indiqué à la Figure 1.13. Cette courbe est très importante, car elle permet au raffineur d'obtenir les rendements en différentes coupes larges à la sortie de l'unité de distillation en fonction des productions souhaitées.

Nous proposons un découpage du brut RA1K qui se présenterait comme suit :

- Une fraction légère, constituée d'essence légère et lourde, recueillie jusqu'à une température inférieure à 200°C et représentant un pourcentage volumique de 45%. Sa densité moyenne est égale à 0,7956.
- Une fraction de type kérosène, dans un intervalle de température comprise entre 200°C et 240°C, avec un pourcentage volumique de 9%. Sa densité moyenne vaut 0,8042.
- Une fraction gas-oil, dans un intervalle de distillation 240°C - 360°C et un pourcentage volumique distillé de 21%, de densité moyenne égale à 0,8465.
- Une fraction fuel ayant un point d'ébullition compris entre 360°C et 380°C avec un pourcentage volumique distillé de 4%. Le calcul de sa densité moyenne donne 0,8658.
- Et, enfin, le résidu avec un pourcentage volumique de 21%. La valeur mesurée de sa densité est égale à 0,9104.

En plus de la densité et de l'indice de réfraction, certaines analyses élémentaires sur les 49 coupes issues de la distillation TBP ont donné les résultats représentés aux figures 1.14 à 1.18 où nous avons tracé les caractéristiques des corps purs pour chaque famille, à titre de comparaison. Le tableau 1.9 reprend en détail les résultats de ces analyses.



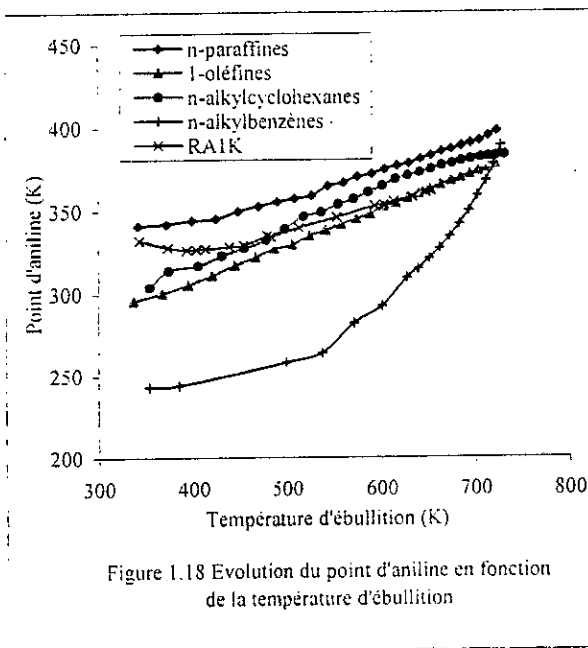
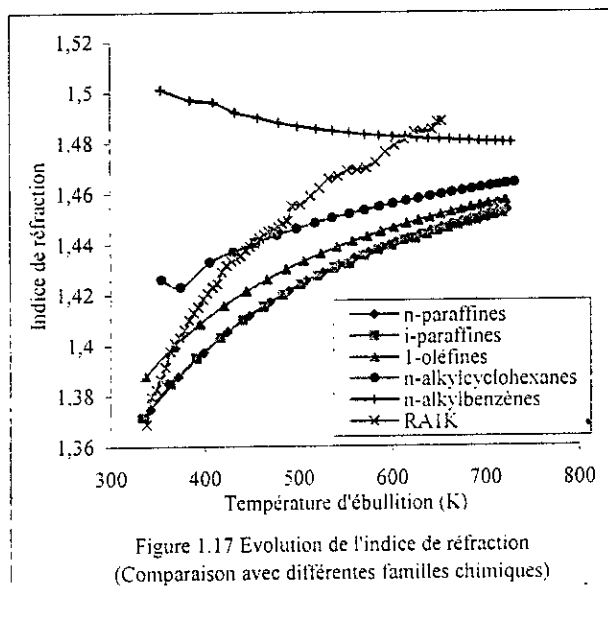


Tableau 1.9 Caractéristiques des coupes pétrolières issues du pétrole brut RA1K

Fractions pétrolières	Tension superficielle (dyne/cm)	Viscosité à 100°F (mm ² /s)	Viscosité à 210°F (mm ² /s)	Point d'aniline (°C)
2				59,5
5				
7	23,60			
8				54,8
10	23,90			
12				53,5
13	24,20			
14				53,6
15	24,80			
16				54,0
18				
20	25,40			
21				55,4
22	25,70	0,9280	0,5270	
23				
24	26,70	1,0030	0,5470	56,3
27		1,1720		
28				
29				61,7
30		1,3904	0,6966	61,4
31	27,50			
33		1,7810		
34	28,00			66,8
35		2,2132		
38				73,0
39		3,8000		
40	29,00			
42				80,0
43		7,1780		80,8
44		8,3323		82,4
46				85,4
47		11,6439		
48				87,8
49				88,8

Une analyse complète de ces coupes de distillation s'est avérée impossible, soit parce que la quantité recueillie est petite, soit que le matériel adéquat n'est pas disponible.

Pour pallier à ces inconvénients et sur la base des résultats expérimentaux, nous avons établi des équations visant à compléter rapidement la caractérisation de toutes les fractions pétrolières. Ces corrélations donnent même les propriétés non accessibles expérimentalement, qui feront l'objet du paragraphe suivant.

1.4 ETUDE CORRELATIVE DU BRUT RA1K

L'étude réalisée a eu pour objectif l'identification d'une manière empirique du brut RA1K de la région de Hassi-Messaoud.

Cette méthode présente l'avantage d'éviter des expériences difficiles à effectuer et donne en un temps relativement court les caractéristiques les plus importantes de ce mélange et de toutes les fractions issues de la distillation TBP.

1.4.1 Corrélations basées sur des données expérimentales

Des corrélations ont été établies et utilisées pour estimer les différentes grandeurs de plusieurs fractions de la distillation de ce pétrole que nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement. Nous donnons ci-dessous quatre équations élaborées sur la base de données expérimentales:

$$v_{100^{\circ}F} = -12,546 - \left(11,209 / \ln d\right) - \left(3,3149 / \ln d^2\right) - \left(0,369 / \ln d^3\right) - \left(0,0072 / d^4\right) \quad (1.4)$$

$$v_{210^{\circ}F} = \left(1716,53 - 7071,10 d + 8177,10 d^2 + 2203,96 d^3 - 9497,30 d^4 + 4486,28 d^5\right)^{-1} \quad (1.5)$$

$$T_S = 160,5790221 - 179,93087 / d + 58,58407564 / d^2 \quad (1.6)$$

$$P_A = 2537,40995 + 11260,6203 \ln d + 258,611367 / \ln d + 23801,3575 / \ln d^2 + 10,985013 / \ln d^2 + 18811,5878 / \ln d^3 \quad (1.7)$$

avec:

d :	densité	
$v_{100^{\circ}F}$:	viscosité cinématique à 100°F	en mm ² /s
$v_{210^{\circ}F}$:	viscosité cinématique à 210°F	en mm ² /s
T_S :	tension superficielle	en dyne/cm
P_A :	point d'aniline	en °C

Nous remarquons qu'elles s'expriment en fonction de la densité uniquement. Ce qui nous a permis d'écrire le tableau 1.10, qui complète les résultats manquants au tableau 1.9, où les valeurs des viscosités des fractions légères n'y figuraient pas.

Elles donnent de bons résultats comparativement aux valeurs données par expérience ou par d'autres méthodes de calcul comme le montrent les figures 1.19 à 1.26.

Tableau 1.10 Caractéristiques de toutes les coupes pétrolières issues du brut RA1K.

Fractions pétrolières	Tension superficielle (dyne/cm)	Viscosité à 100°F (mm ² /s)	Viscosité à 210°F (mm ² /s)	Point d'aniline (°C)
1	22,42			58,53
2	22,55			59,5*
3	22,63			59,14
4	22,79			58,30
5	23,04			56,96
6	23,23			56,07
7	23,60*			55,32
8	23,55			54,8*
9	23,71			54,38*
10	23,90*			53,93
11	24,11			53,64
12	24,30			53,5*
13	24,20*			53,45
14	24,68			53,6*
15	24,80*			53,72
16	24,94			45,0*
17	25,33			54,56
18	25,51			55,04
19	25,67			55,54
20	25,40*			55,82
21	25,68			55,4*
22	25,70*	0,93*	0,53*	56,18
23	25,01	0,99	0,53	56,72
24	26,70*	1,00*	0,55*	56,3*
25	26,51	1,07	0,57	58,14
26	26,52	1,12	0,60	58,92
27	26,62	1,17*	0,62*	59,43
28	26,70	1,18	0,62	59,80
29	26,82	1,23	0,64	61,7*
30	26,97	1,39*	0,70*	61,4*
31	27,50*	1,45	0,69	61,83
32	27,76	1,78	0,83	65,68
33	27,77	1,78*	0,83*	65,75
34	28,00*	2,04	0,91	66,8*
35	28,30	2,21*	0,96*	68,98
36	28,69	2,92	1,14	71,46
37	28,73	2,99	1,15	71,71
38	28,99	3,47	1,27	73,0*
39	29,10	3,80*	1,34*	74,05
40	29,00*	3,95	1,39	74,68
41	29,81	5,82	1,81	78,69
42	29,89	6,13	1,90	80,0*
43	30,11	7,18*	2,07*	80,8*
44	30,37	8,33*	2,37*	82,4*
45	30,64	10,14	2,63	84,78
46	30,77	11,03	2,76	85,4*
47	30,85	11,64*	2,84*	86,47
48	30,97	12,60	2,97	87,8*
49	31,10	13,78	3,10	88,8*

(* : Valeurs expérimentales du tableau 1.9)

(N.B. : Les décimales n'ont aucune signification physique et ne sont données qu'à titre indicatif)

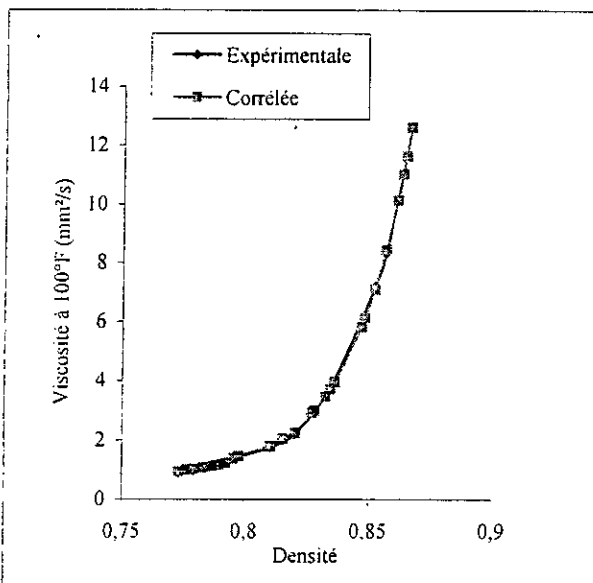


Figure 1.19 Viscosité à 100°F des fractions pétrolières

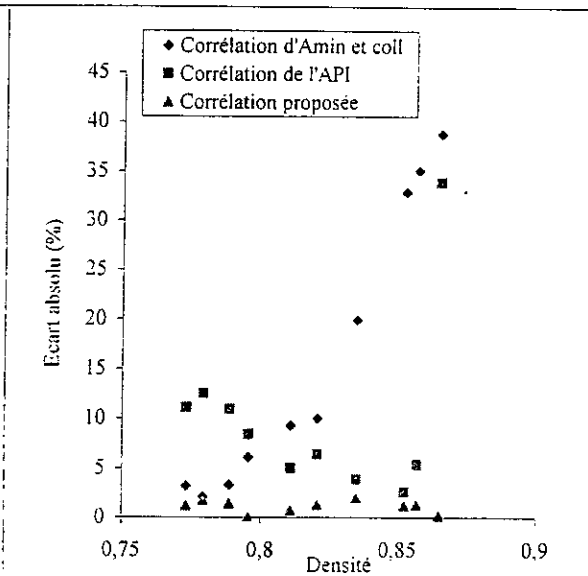


Figure 1.20 Ecart enregistré par différentes méthodes (viscosité à 100°F)

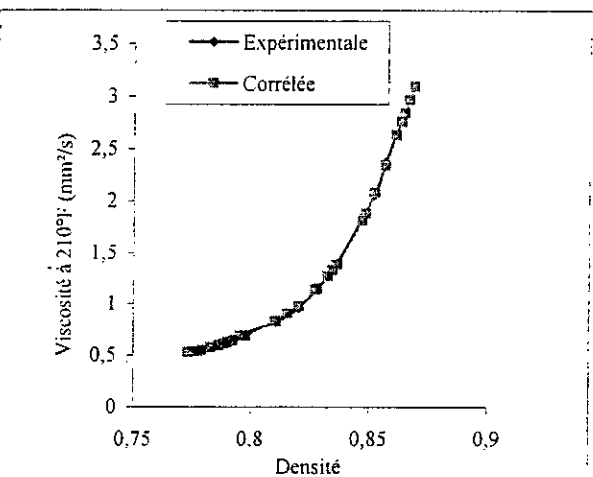


Figure 1.21 Viscosité à 210°F des fractions pétrolières

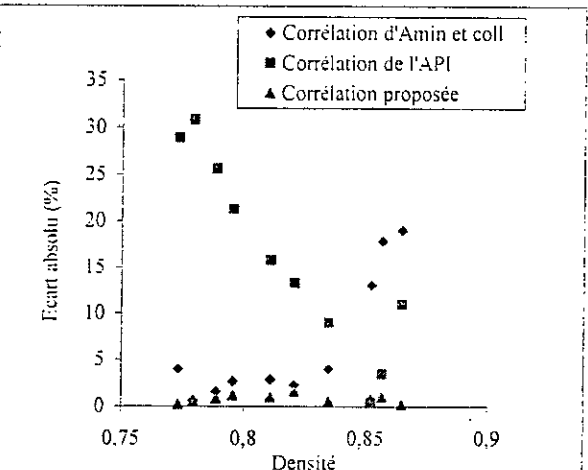
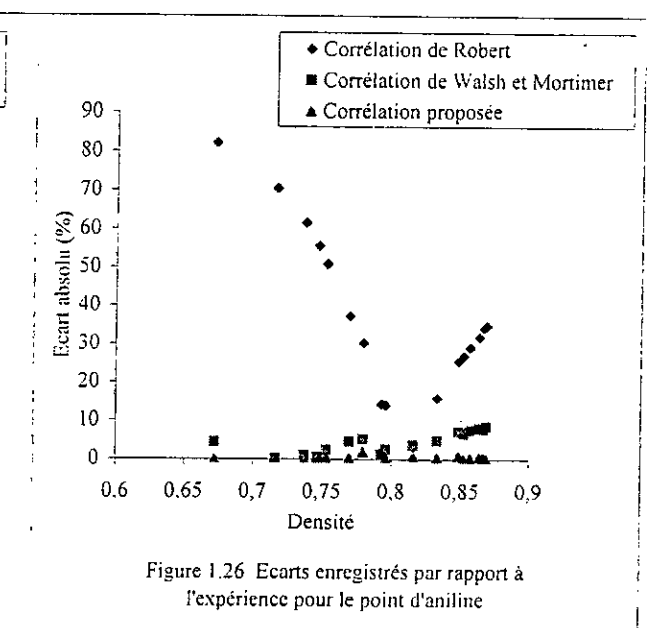
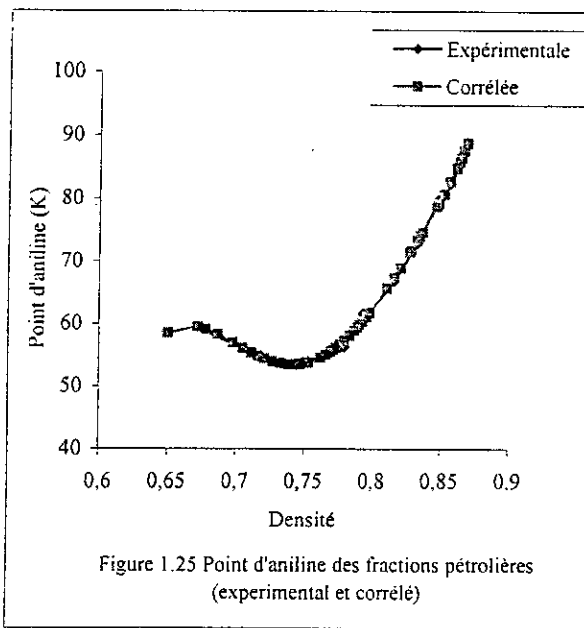
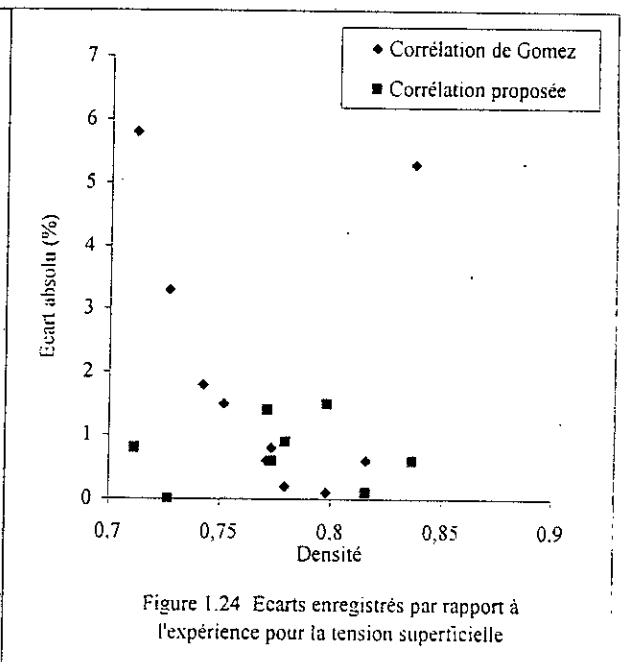
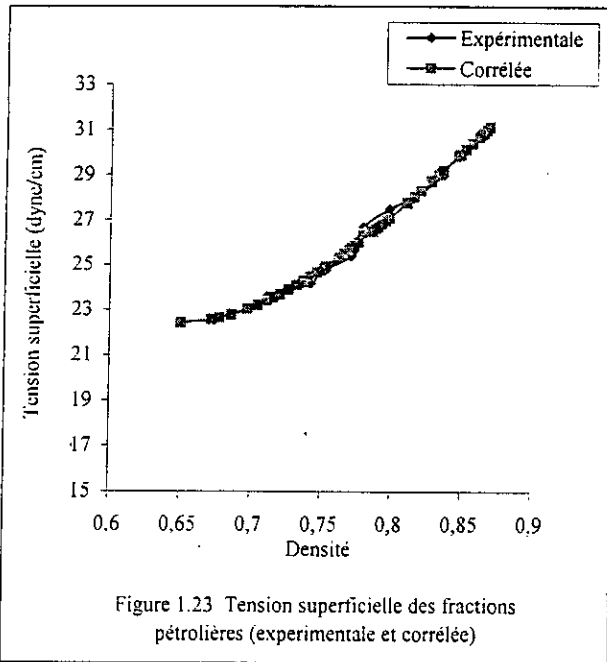


Figure 1.22 Ecart enregistré par différentes méthodes (viscosité à 210°F)



1.4.2 Corrélations basées sur des données théoriques

Nous avons aussi trouvé des corrélations pour estimer certaines propriétés importantes qui servent à caractériser ce pétrole, telles que la masse molaire, la température de congélation, le facteur acentrique et les propriétés pseudo-critiques.

Nous avons procédé comme suit : Une recherche bibliographique poussée a été effectuée. Chaque propriété a été calculée par les différentes relations trouvées dans la littérature. Très souvent, les corrélations les plus recommandées donnent des valeurs proches entre elles. Nous les avons choisies et utilisées pour calculer une valeur moyenne de chaque propriété pour laquelle nous avons développé une équation valable uniquement pour le pétrole RA1K. Finalement, les différentes corrélations proposées pour chaque caractéristique sont :

- La masse molaire [kg/kmol]

$$M = 22178 - 122240 d + 255076 d^2 - 238445 d^3 + 84496 d^4 \quad (1.8)$$

- La température de congélation [K]

$$T_{C_x} = -4,447 \cdot 10^{-6} T_{\text{mav}}^3 + 2,198 \cdot 10^{-3} T_{\text{mav}}^2 + 2,184 \cdot 10^{-1} T_{\text{mav}} + 131,3 \quad (1.9)$$

- Le facteur acentrique

$$\omega = -3,0168 \cdot 10^{-9} T_{\text{mav}}^3 + 4,5942 \cdot 10^{-6} T_{\text{mav}}^2 + 4,2887 \cdot 10^{-4} T_{\text{mav}} + 0,2449 \quad (1.10)$$

- La température pseudo-critique [K]

$$T_{pc} = -1,217 \cdot 10^{-8} T_{\text{mav}}^4 + 1,26 \cdot 10^{-5} T_{\text{mav}}^3 - 5,2112 \cdot 10^{-3} T_{\text{mav}}^2 + 1,96 T_{\text{mav}} + 413 \quad (1.11)$$

- La pression pseudo-critique [bar]

$$P_{pc} = -5,52 \cdot 10^{-9} T_{\text{mav}}^4 + 5,4139 \cdot 10^{-6} T_{\text{mav}}^3 - 1,8015 \cdot 10^{-3} T_{\text{mav}}^2 + 0,17025 T_{\text{mav}} + 25,199 \quad (1.12)$$

- Le volume pseudo-critique [cm³/g.mol]

$$V_{pc} = 1,369 \cdot 10^{-4} T_{\text{mav}}^4 - 1,196 \cdot 10^{-1} T_{\text{mav}}^3 + 3,517 \cdot 10^{-2} T_{\text{mav}}^2 - 1,735 T_{\text{mav}} + 3,886 \quad (1.13)$$

où d est la densité et T_{mav} la température moyenne d'ébullition de la fraction pétrolière.

Ces corrélations ont donné les résultats consignés dans le tableau 1.11.

Les figures 1.27 à 1.32 comparent les résultats obtenus par les corrélations proposées à ceux donnés par d'autres méthodes de calcul.

Cette partie de notre travail a eu pour but de mettre au point une méthode de calcul donnant les caractéristiques les plus importantes pour une valorisation complète du mélange RA1K qui est destiné à la raffinerie de Skikda, avec un gain de temps et d'argent appréciables.

Cette évaluation permet de connaître la tendance de ce pétrole et de préciser le découpage approprié pour une mise en œuvre optimale de cet échantillon pétrolier en vue d'obtenir des produits en quantités suffisantes et de bonne qualité qui répondent aux spécifications désirées.

Tableau 1.11 Caractéristiques calculées des fractions pétrolières du brut RA1K.

Fractions Pétrolières	M [kg/kmol]	T_{cg} [K]	ω	T_{pc} [K]	P_{pc} [bar]	V_{pc} [cm ³ /gmol]
1	91,27	151,5	0,29	503,0	29,24	390,36
2	91,98	154,5	0,30	508,0	30,33	397,99
3	93,91	157,3	0,30	515,0	30,03	409,39
4	96,58	161,6	0,31	521,0	29,97	420,07
5	98,14	164,3	0,31	528,0	30,02	430,17
6	99,87	168,5	0,32	538,0	29,78	441,23
7	101,65	170,9	0,32	541,3	29,50	452,51
8	103,73	172,2	0,33	545,0	29,01	464,23
9	105,82	173,8	0,34	553,4	28,66	475,96
10	108,00	175,7	0,34	558,0	28,42	487,42
11	109,93	178,0	0,35	575,4	28,15	499,00
12	112,10	180,4	0,36	581,0	27,85	510,75
13	114,12	183,2	0,36	582,1	27,56	522,44
14	116,40	186,0	0,37	583,0	27,20	534,37
15	118,72	189,0	0,38	591,0	26,82	546,24
16	121,38	191,2	0,39	595,0	26,34	558,96
17	123,50	195,8	0,39	601,1	26,29	569,77
18	125,93	198,9	0,40	604,0	25,95	581,99
19	128,06	201,9	0,41	612,1	25,54	594,18
20	130,83	204,3	0,42	618,0	25,07	606,97
21	134,88	205,3	0,43	622,0	24,28	620,77
22	137,49	208,4	0,44	626,0	23,73	633,07
23	140,91	211,3	0,44	631,1	23,38	645,65
24	143,49	214,2	0,45	633,0	23,04	658,23
25	145,96	217,4	0,46	639,2	22,75	670,60
26	148,51	220,4	0,47	644,0	22,46	683,14
27	151,41	222,8	0,48	651,1	22,09	696,12
28	154,15	225,1	0,49	654,0	21,61	709,34
29	157,46	231,5	0,51	659,1	20,99	728,99
30	160,70	234,3	0,52	663,5	20,62	741,94
31	163,99	236,8	0,53	670,1	20,30	755,11
32	166,11	243,3	0,53	675,0	20,47	764,95
33	172,80	246,4	0,55	688,1	19,71	783,96
34	179,17	251,1	0,57	696,0	19,10	801,58
35	185,15	255,5	0,59	711,1	18,42	819,38
36	191,89	260,4	0,61	718,0	17,97	836,51
37	199,300	263,3	0,64	741,1	17,26	856,05
38	206,07	267,0	0,66	743,0	16,73	874,39
39	213,38	270,0	0,68	748,1	16,05	893,82
40	221,32	272,8	0,71	754,0	15,42	913,54
41	228,06	276,6	0,72	758,2	15,16	929,97
42	235,48	279,0	0,75	773,0	14,62	950,07
43	243,31	281,3	0,78	785,1	14,16	969,40
44	251,22	283,4	0,80	794,0	13,74	988,60
45	259,24	285,1	0,82	801,1	13,35	1028,64
46	268,02	286,8	0,85	803,0	12,89	1049,16
47	276,52	288,4	0,88	813,1	12,34	1070,21
48	281,07	289,0	0,90	821,1	12,15	1084,62
49	286,23	289,4	0,91	828,0	11,97	1098,99

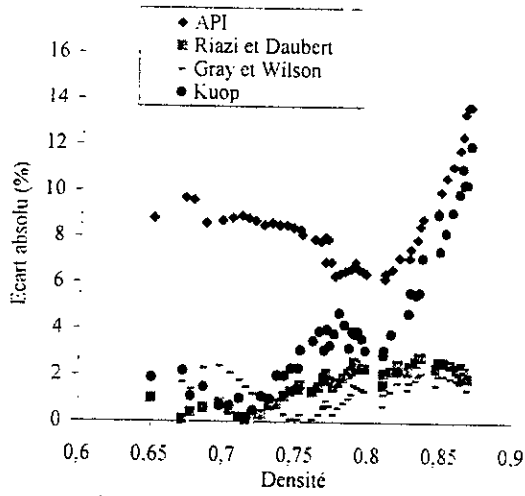


Figure 1.27 Comparaison des différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières par rapport à la corrélation proposée

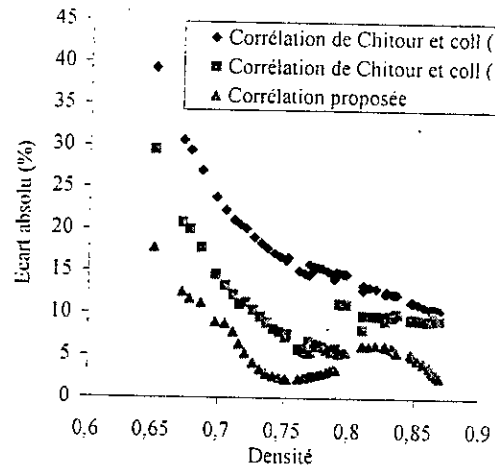


Figure 1.28 Comparaison des différentes méthodes de calcul de la température de congélation par rapport à la corrélation de Riazi et Daubert

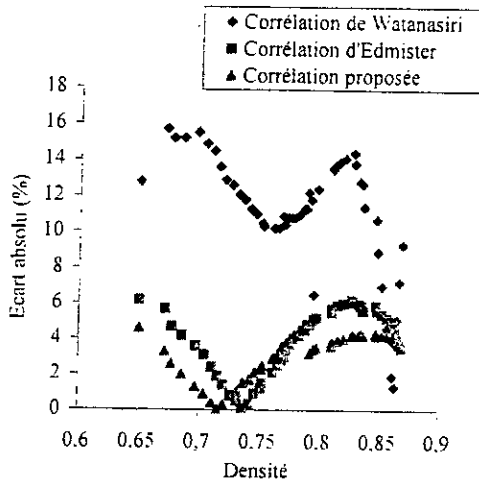


Figure 1.29 Comparaison des différentes méthodes de calcul du facteur acentrique par rapport à la corrélation de Lee et Kesler

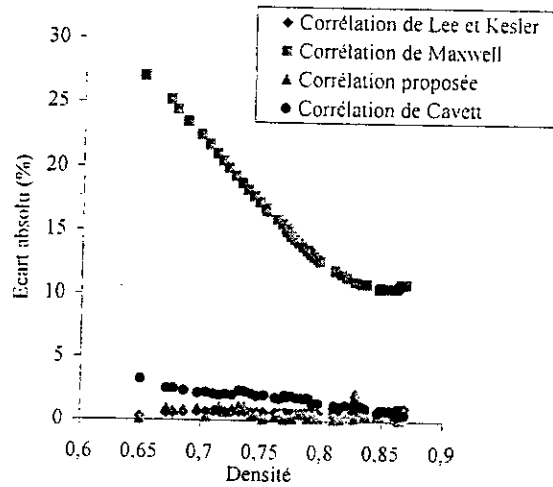
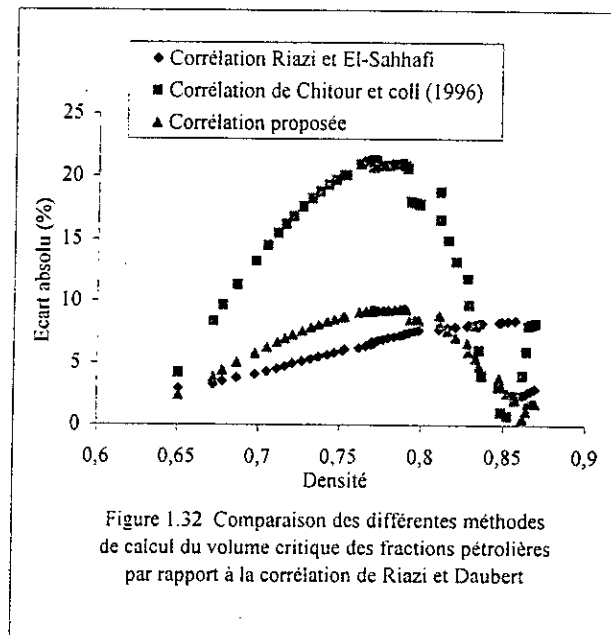
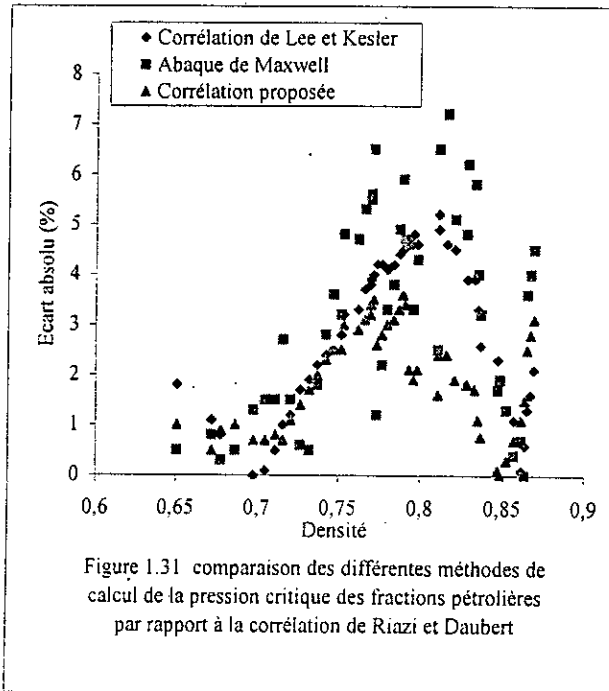


Figure 1.30 Comparaison des différentes méthodes de calcul de la température critique par rapport à la corrélation de Riazi et Daubert



1.5 DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA COMPOSITION

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse nous a permis de trouver la composition de neuf fractions issues de la distillation TBP du brut RA1K.

Les conditions de l'analyse sont les suivantes :

- Type du chromatographe utilisé : TRACOR 560
- Colonne capillaire, phase stationnaire : squalane, diamètre intérieur : 0,32 mm, longueur : 60 m
- Programmation de température : 2°C/min
- Température initiale : 40°C
- Température de la chambre d'injection : 260°C
- Gaz vecteur utilisé : azote (1cm³/min)
- Détecteur à ionisation de flamme, température : 270°C

L'identification s'est faite par la méthode des indices de KOVATS et a donné les résultats suivants :

Tableau 1.12 Détermination expérimentale de la composition de neuf fractions du pétrole RA1K.

N° Fraction	2	5	10	14	18	20	23	24	28
X _P	85,97	76,79	60,75	57,69	65,83	54,89	55,54	53,29	47,85
X _N	11,46	20,53	26,29	25,90	22,51	27,29	17,09	25,70	22,72
X _A	2,38	2,67	12,20	16,40	11,65	17,83	26,29	20,43	24,25

où X_P, X_N et X_A sont respectivement les proportions en paraffines, naphènes et aromatiques contenues dans la fraction.

La première remarque que l'on pourrait faire est que ces résultats confirment ce que nous avons déjà trouvé. C'est à dire que ce pétrole est à tendance paraffinique.

La deuxième remarque est que la détermination expérimentale de la composition s'est limitée aux fractions légères dont les températures sont inférieures à 200°C, l'analyse des coupes lourdes étant plus difficile.

D'autre part, quatre fractions issues de la distillation TBP du pétrole Rhourde ROM1-Test1-E ont été envoyées à l'Institut Français du Pétrole en France pour une analyse qualitative et quantitative. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 1.13. Les conditions de travail sont :

- L'appareil chromatographique est un PYE Unicam
- Colonne : longueur 50 m, diamètre : 0,2 m et la phase : OV1 (type Pona)
- Injecteur à 250°C, Détecteur à 300°C, le gaz vecteur : H_e (2 bars)
- Four avec une programmation de température.

Il est important de signaler que les résultats de cette partie seront utilisés pour vérifier les corrélations que nous allons établir au Chapitre suivant.

Tableau 1.13 Résultats de l'analyse qualitative et quantitative des coupes 10, 18, 30 et 40 du brut Rhourde.

Fractions	Famille	Paraffines	Iso-paraffines	Naphtènes	Aromatiques	Inconnus
Fraction N° 10 60 - 64°C	< C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₄	0,03	0,00	0,00	0,00	0,10
	C ₅	2,50	0,69	0,00	0,00	0,00
	C ₆	24,75	68,02	2,46	1,44	0,00
	C ₇	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₉	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	> C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Somme	27,30	68,71	2,46	1,44	0,10
Fraction N° 18 92 - 96 °C	< C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₅	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₆	3,44	0,82	6,76	0,52	0,00
	C ₇	29,28	16,41	33,33	5,31	0,00
	C ₈	0,00	3,67	0,42	0,00	0,00
	C ₉	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	> C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Somme	32,76	20,90	40,51	5,83	0,00
Fraction N° 30 140 - 144°C	< C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₆	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03
	C ₇	0,32	0,10	1,05	0,46	0,05
	C ₈	9,17	6,39	7,10	11,60	0,13
	C ₉	19,65	18,18	13,58	2,50	0,40
	C ₁₀	0,06	7,76	1,41	0,00	0,02
	C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	> C ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Somme	29,20	32,20	23,16	14,56	0,66
Fraction N° 40 180 - 184°C	< C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₇	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
	C ₈	0,06	0,02	0,00	0,00	0,27
	C ₉	0,15	0,21	0,34	1,41	0,35
	C ₁₀	4,51	2,04	5,07	13,56	0,40
	C ₁₁	18,38	14,38	10,53	5,15	1,92
	> C ₁₁	2,54	5,73	2,48	0,00	0,40
	Somme	25,63	22,38	18,46	20,12	6,33

Chapitre 2

**DETERMINATION DES PROPRIETES
PHYSICO-CHIMIQUES**

L'importance que revêt la connaissance des propriétés des fractions pétrolières dans l'industrie du pétrole est considérable. Devant l'impossibilité d'effectuer certaines mesures expérimentales, différentes études ont été réalisées par détermination indirecte de ces propriétés. Plusieurs méthodes de calcul ont été alors développées et utilisées pour caractériser ces mélanges complexes. Les corrélations, que nous proposons, sont applicables dans un large domaine de température.

Il est important de souligner que l'identification des fractions légères et lourdes a nécessité la connaissance de la composition. C'est pour cela que la détermination de cette dernière et la déduction des propriétés ont été menées en parallèle. Il s'agit, avant toute chose, de tenter d'approcher la composition chimique, en nous basant sur des corrélations empiriques, autrement que par les méthodes analytiques classiques, comme nous allons le voir plus loin.

2.1 COMPOSITION DU PETROLE

Le pétrole est un mélange complexe, de plus d'un millier d'hydrocarbures, dont les principaux composés sont répartis en plusieurs familles : alcanes normaux ou ramifiés, cyclanes, hydrocarbures aromatiques et des dérivés organiques du soufre.

La connaissance de la composition du pétrole et des coupes qui en découlent devient de plus en plus nécessaire pour mieux les valoriser industriellement. Les mises au point des méthodes d'analyse ont fait l'objet de nombreuses recherches qui ont abouti à des résultats pratiques, mais au prix de l'installation d'un appareillage très lourd qui fait appel à un personnel compétent et à un temps de travail généralement long.

Parmi celles-ci, la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) a été appliquée judicieusement et a permis la détermination individuelle, qualitative et quantitative des constituants des fractions distillant entre 50°C et 150°C. Cependant, on remarque que les problèmes essentiels rencontrés se situent au niveau de l'établissement de la composition des fractions lourdes du pétrole.

L'étude bibliographique montre que le couplage de la Spectrométrie de Masse (SM) et de la CPG s'avère nécessaire, pour les coupes lourdes (200 à 450°C), si l'on veut atteindre ces différentes propriétés, et a permis une détermination par famille d'hydrocarbures. Elle est considérée comme suffisante, étant donné le degré de complexité de ces mélanges.

Nous avons aussi trouvé dans la littérature des méthodes telles que l'ultraviolet, l'infrarouge, la résonance magnétique, ... qui permettent une analyse des coupes de distillation. Ces moyens analytiques sont surtout appliqués aux coupes devenant de plus en plus complexes à mesure que les températures d'ébullition augmentent. Les résultats provenant de chaque méthode sont combinés entre eux afin d'obtenir une caractérisation globale de ces échantillons pétroliers.

Mais, à notre connaissance, la littérature ne donne pas de méthodes simples et commodes, d'application générale. Il est en effet difficile au stade de l'analyse industrielle de

se placer dans les conditions précises des laboratoires qui sont décrites pour chaque cas particulier [1 à 5].

Parallèlement au développement de ces différentes techniques et depuis plusieurs années, de nombreux travaux scientifiques [6 à 10] ont abouti à des résultats permettant de calculer la composition à partir de corrélations empiriques. Certains chercheurs [11 et 12] ont proposé des relations simples telles que la méthode ndM. Cette corrélation, entre indice de réfraction (n), densité (d) et masse molaire (M) d'une part, et les pourcentages en carbone paraffiniques, naphthéniques et aromatiques d'autre part, est basée sur la connaissance de trois paramètres liés à la structure chimique.

Nous proposons une méthode qui évite les inconvénients cités ci-dessus, tout en répondant aux contraintes expérimentales. Il s'agit de corrélations qui donnent la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience. Elles sont simples et donnent de bons résultats comparativement aux autres méthodes trouvées dans la littérature.

Parmi les différentes corrélations établies, nous citons celle-ci, qui est basée sur la connaissance de la densité, de l'indice de réfraction et de la température d'ébullition :

$$X_P = -6244,5490 A + 2,8540 \cdot 10^{-4} B + 71,4647 \quad (2.1)$$

$$X_N = 7793,5820 A - 7,0720 \cdot 10^{-4} B - 0,2973 \quad (2.2)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (2.3)$$

où les paramètres A et B s'écrivent :

$$A = 4 \frac{T_b}{(d_n)^{30}} \quad \text{et} \quad B = n^{16.8} \quad (2.4)$$

pour les fractions pétrolières dont le point d'ébullition n'excède pas 200°C

et :

$$A = \frac{d^{10}}{T_b} \quad \text{et} \quad B = n^{10} \quad (2.5)$$

pour les fractions dont le point d'ébullition est compris entre 200°C et 400°C

Le tableau 2.1 donne les résultats obtenus par expérience ou par d'autres méthodes.

Tableau 2.1 Comparaison des fractions en paraffines, naphthènes et aromatiques des différentes coupes pétrolières obtenues par expérience ou par calcul.

N° des Fraction	X _P %					X _N %				
	CPG	Chitour et al. [12]	Riazi-Daubert [8]	C1	C2	CPG	Chitour et al. [12]	Riazi-Daubert [8]	C1	C2
1 ⁺	85,97	78,07	79,97	82,57	-	11,46	15,43	13,98	12,30	-
2 ⁺	76,79	70,89	86,12	70,60	-	20,53	22,06	18,15	17,58	-
3 ⁺	60,75	64,11	65,13	63,60	-	26,29	20,99	29,48	23,37	-
4 ⁺	57,69	58,92	54,29	55,07	-	25,90	23,12	28,56	27,13	-
5 ⁺	65,83	67,00	60,96	63,03	-	22,51	28,15	29,30	27,11	-
6 ⁺	54,89	56,33	52,04	51,24	-	27,29	19,93	22,75	24,06	-

Tableau 2.1 (Suite)

N° des Fraction	X _P %					X _N %				
	CPG	Chitour et al. [12]	Riazi-Daubert [8]	C1	C2	CPG	Chitour et al. [12]	Riazi-Daubert [8]	C1	C2
7 ⁺	55,54	51,24	49,98	57,00	-	17,09	19,30	21,18	16,34	-
8 ⁺	53,29	48,05	57,03	55,62	-	25,70	23,43	29,13	27,36	-
9 ⁺	47,85	48,37	50,08	48,95	-	22,72	18,15	23,94	18,86	-
10 [*]	96,10	89,55	92,81	93,55	-	2,50	3,60	5,55	3,34	-
11 [*]	53,70	63,75	62,89	46,41	-	40,50	35,03	31,14	41,06	-
12 [*]	62,00	64,94	58,33	59,66	-	23,30	24,28	25,76	20,74	-
13 [*]	52,60	54,87	49,32	55,05	-	19,70	15,34	24,85	18,28	-
14 ^{**}	-	37,80	46,60	-	47,55	-	42,55	36,75	-	36,61
15 ^{**}	-	29,78	32,35	-	32,20	-	46,60	41,83	-	42,03
16 ^{**}	-	47,40	48,80	-	40,62	-	25,32	20,20	-	26,91
17 ^{**}	-	36,25	39,94	-	41,67	-	41,57	42,03	-	37,64
18 ^{**}	-	58,40	46,65	-	55,72	-	32,68	36,61	-	29,92
19 ^{**}	-	31,40	41,06	-	44,70	-	43,12	34,42	-	40,33
20 ^{**}	-	46,33	49,39	-	45,61	-	30,17	36,42	-	28,62

C1 : Corrélation 1, pour $T < 200^{\circ}\text{C}$ [Cf. relation 2.4]

C2 : Corrélation 2, pour $200^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$ [Cf. relation 2.5]

+ : Fractions légères 2, 5, 10, 14, 18, 20, 23, 24 et 28 du pétrole RA1K.

* : Fractions légères 10, 18, 30 et 40 du pétrole de Rhourde ROM1-Test1-E.

** : Fractions lourdes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 de la distillation sous vide du résidu atmosphérique du pétrole ROM1-Test1-E.

L'objectif visé consiste donc à éviter des expériences lourdes et coûteuses et à calculer rapidement la composition nécessaire lors de la caractérisation des mélanges complexes formés d'hydrocarbures appartenant à des familles différentes.

2.2 METHODES DE CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES :

2.2.1 Méthode basée sur des grandeurs facilement accessibles par expérience :

2.2.1.1 Caractérisation des fractions légères

La première étape de ce travail concerne l'étude des fractions légères dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C . Ces fractions ont été analysées sur un banc d'essais normalisés. Une chromatographie en phase gazeuse a été aussi utilisée.

Parallèlement à ces expériences, nous avons modélisé des propriétés physico-chimiques des corps purs, de leurs mélanges et, finalement, des fractions pétrolières. Nous avons commencé par la méthode d'interpolation du polynôme de Newton. Quant aux autres modélisations, elles seront abordées plus loin.

Nous avons relié différentes propriétés entre elles. Nous donnons ci-dessous la forme des équations de ces caractéristiques en fonction de la température d'ébullition T_b , exprimée en degrés Celsius, pour les corps purs dont les données ont été prises de l'API Project 44 [14].

$$\theta = a T_b^5 + b T_b^4 + c T_b^3 + d T_b^2 + e T_b + f \quad (2.6)$$

où θ est la propriété que l'on veut calculer et a, b, c, d et f sont des constantes dépendant de la famille chimique.

Le tableau 2.2 donne ces coefficients pour la relation entre la température d'ébullition et les autres propriétés de la paraffine:

Tableau 2.2 Coefficients pour le calcul des propriétés des paraffines

Propriétés	a	b	c	d	e	f
C_p	$7,75 \times 10^{-11}$	$-4,103 \times 10^{-8}$	$8,49 \times 10^{-6}$	$-55,115 \times 10^{-5}$	0,174	22,83
d	$-3,041 \times 10^{-13}$	$-1,338 \times 10^{-10}$	$-1,396 \times 10^{-8}$	$-3,026 \times 10^{-6}$	$13,88 \times 10^{-4}$	0,575
H_c	$1,62 \times 10^{-9}$	$-8,9 \times 10^{-7}$	$19,402 \times 10^{-5}$	-0,012	4,9	670,364
H_v	$3,76 \times 10^{-10}$	$-2,041 \times 10^{-7}$	$4,13 \times 10^{-5}$	$-3,62 \times 10^{-3}$	$-23,6 \times 10^{-3}$	84,324
M	$1,157 \times 10^{-10}$	$-6,373 \times 10^{-8}$	$1,413 \times 10^{-5}$	$-78,259 \times 10^{-5}$	0,426	57,232
n	$-5,872 \times 10^{-14}$	$8,238 \times 10^{-12}$	$7,281 \times 10^{-9}$	$-3,198 \times 10^{-6}$	$-8,076 \times 10^{-4}$	1,33
P_c	$-8,533 \times 10^{-10}$	$4,572 \times 10^{-7}$	$-9,341 \times 10^{-5}$	$9,141 \times 10^{-3}$	-0,521	43,83
T_c	$-9,778 \times 10^{-10}$	$5,122 \times 10^{-7}$	$-10,016 \times 10^{-5}$	$8,23 \times 10^{-3}$	0,867	158,425
T_{c_g}	$1,243 \times 10^{-7}$	$-6,717 \times 10^{-5}$	$13,784 \times 10^{-3}$	-1,328	59,815	-827
T_s	$-1,011 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-8}$	$-1,114 \times 10^{-5}$	$8,83 \times 10^{-4}$	$-46,2 \times 10^{-3}$	13,102
T_v	$-2,089 \times 10^{-8}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$-42,869 \times 10^{-4}$	$64,132 \times 10^{-2}$	-50,215	1666,576
V_a	$-1,56 \times 10^{-11}$	$8,936 \times 10^{-9}$	$1,828 \times 10^{-6}$	$18,7 \times 10^{-5}$	$-67,327 \times 10^{-4}$	0,3
V_c	$5,833 \times 10^{-9}$	$-3,107 \times 10^{-6}$	$62,776 \times 10^{-5}$	$-58,066 \times 10^{-3}$	4,465	193,936

avec:

C_p :	chaleur spécifique à 25°C et pression constante	[cal/°C.mol]
d :	densité	
H_c :	chaleur de combustion à 25°C et pression constante	[kcal/mol]
H_v :	chaleur de vaporisation	[cal/g]
M :	masse molaire	[g]
n :	indice de réfraction	
P_c :	pression critique	[atm]
T_c :	température critique	[°C]
T_{c_g} :	température de congélation à 1 atm	[K]
T_s :	tension superficielle à 25°C	[dyne/cm]
T_v :	tension de vapeur à 25°C	[mm Hg]
V_a :	viscosité absolue à 25°C	[cP]
V_c :	volume critique	[ml/mol]

Des tableaux du même type sont disponibles, à l'Annexe B, pour les quatre autres familles chimiques (iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques).

L'application aux mélanges de corps purs, de composition connue, a donné de bons résultats, avec des erreurs faibles, qui ont fait l'objet de publication [15].

L'étape suivante consiste à tester la validité des équations proposées pour différentes fractions pétrolières, dont les proportions en paraffines, naphènes et aromatiques ont été obtenues par CPG. Le tableau 2.3 donne les valeurs des propriétés de certaines fractions pétrolières obtenues par expérience ou par différentes méthodes de calcul.

Tableau 2.3 Comparaison des valeurs des propriétés des fractions pétrolières.

Propriétés		d^*	P_{pc}	T_{pc}	M	T_s^*	c_p	H_v
Fraction 5 du brut de Hassi-Messaoud [16]	Valeur expérimentale ou calculée	0,693	31,10	249,60	90,80	20,32	33,14	77,92
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,678	29,30	253,30	92,45	21,98	30,17	71,98
	Ecart absolue (%)	2,16	5,78	1,48	1,81	8,16	9,86	7,62
Fraction 30 du brut de Hassi-Messaoud [16]	Valeur expérimentale ou calculée	0,780	24,70	356,00	137,00	24,70	49,70	80,81
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,777	22,66	351,71	135,13	23,92	45,93	77,96
	Ecart absolue (%)	0,38	8,25	1,20	1,36	3,15	7,58	3,52
Fraction 10 du pétrole Rhourde ROM-TEST1- E	Valeur expérimentale ou calculée	0,651	32,86	202,80	85,00	22,05	32,85	80,44
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,625	30,76	209,10	80,72	20,75	30,79	77,36
	Ecart absolue (%)	3,99	6,39	3,10	5,03	5,89	6,27	3,83
Fraction 18 du pétrole Rhourde ROM1-TEST1- E	Valeur expérimentale ou calculée	0,731	31,40	277,68	100,00	23,06	34,94	78,13
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,708	32,00	276,85	96,30	22,40	34,50	76,03
	Ecart absolue (%)	3,14	1,91	0,29	3,70	2,86	1,25	2,60
Fraction 30 du pétrole Rhourde Rom1-TEST1- E	Valeur expérimentale ou calculée	0,759	26,43	321,40	128,00	24,90	45,86	70,13
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,756	25,82	319,19	122,45	25,33	43,37	71,49
	Ecart absolue (%)	0,39	2,30	0,68	4,33	1,72	5,43	1,94
Fraction 40 du pétrole Rhourde ROM1-TEST1- E	Valeur expérimentale ou calculée	0,782	24,40	368,92	145,00	26,80	51,98	64,49
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,802	25,87	382,92	193,20	25,64	47,71	68,06
	Ecart absolue (%)	2,55	6,02	3,80	4,00	4,32	8,21	5,33

(* : la densité et la tension superficielle ont été déterminées expérimentalement.)

Ces équations donnent des résultats satisfaisants et conformes aux valeurs expérimentales ou théoriques. Dans les cas les plus défavorables, l'erreur maximum ne dépasse pas 10%.

D'autres corrélations ont été établies pour des températures, toujours inférieures à 200°C. Elles sont beaucoup plus simples. Elles dépendent de la masse molaire et de la température d'ébullition :

$$\theta = a M + b T_b + c \quad (2.7)$$

Pour chaque propriété et pour chaque famille, les coefficients a, b et c sont donnés à l'Annexe B.

Ces équations ont permis la détermination des propriétés des mélanges de corps purs, de composition connue, et donné de bons résultats [15]. Quant aux fractions pétrolières, les valeurs obtenues sont reportées au tableau 2.4.

Tableau 2.4 Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des propriétés des fractions pétrolières.

Propriétés		d^*	P_{pc}	T_{pc}	V_c	T_s^*	M	c_p
Fraction 10 du pétrole Rhourde ROMI-Test1-E	Valeur expérimentale ou calculée	0,651	32,86	202,80	320,70	22,05	85,00	32,85
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,642	31,82	207,04	332,00	21,30	83,10	31,00
	Ecart absolue (%)	1,38	3,16	2,09	3,52	3,40	2,23	5,63
Fraction 18 du pétrole Rhourde ROMI-TEST-F	Valeur expérimentale ou calculée	0,731	31,40	277,68	388,09	23,06	100,00	34,94
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,718	32,02	276,93	385,80	22,74	96,77	35,12
	Ecart absolue (%)	1,17	1,97	0,27	0,59	1,38	3,23	0,51
Fraction 30 du pétrole Rhourde ROMI-TEST1-E	Valeur expérimentale ou calculée	0,759	26,43	321,40	488,64	24,90	128,00	45,86
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,740	25,48	317,94	484,07	24,12	125,40	43,87
	Ecart absolue (%)	2,50	3,59	1,07	0,93	3,13	2,03	4,33
Fraction 40 du pétrole Rhourde ROMI-TEST1-E	Valeur expérimentale ou calculée	0,782	24,40	368,92	564,40	26,80	145,00	51,98
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,780	26,02	385,00	592,77	25,04	140,20	47,31
	Ecart absolue (%)	0,25	6,63	4,35	7,37	6,56	3,31	9,98
Fraction 10 du pétrole RA1K	Valeur expérimentale ou calculée	0,726	28,92	290,41	438,60	23,90	117,20	58,37
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,718	27,50	293,07	436,08	23,67	116,07	59,67
	Ecart absolue (%)	1,10	4,91	0,91	0,57	0,96	0,96	2,22
Fraction 15 du pétrole RA1K	Valeur expérimentale ou calculée	0,751	27,16	321,28	500,21	24,80	128,00	61,08
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,742	23,13	326,20	477,49	23,88	130,33	63,30
	Ecart absolue (%)	1,19	3,57	1,53	4,54	3,70	1,82	3,63
Fraction 24 du pétrole RA1K	Valeur expérimentale ou calculée	0,779	23,36	367,87	604,32	26,70	154,45	69,51
	Valeur déterminée par la corrélation proposée	0,762	21,40	388,15	658,23	25,45	146,02	65,36
	Ecart absolue (%)	2,18	8,39	5,51	8,92	4,68	5,45	5,90

(* : valeurs expérimentales)

Comparativement aux autres méthodes expérimentales ou théoriques, ce dernier modèle donne une bonne estimation des propriétés des fractions légères. Néanmoins, les résultats sont parfois moins satisfaisants pour les fractions se situant à la limite du domaine de validité de

ces équations, c'est à dire pour des températures proches de 200°C. Cependant, ils restent acceptables et, par conséquent, exploitables car l'erreur ne dépasse pas 10%.

En conclusion, les deux types d'équation donnent des valeurs proches de celles déterminées par expérience ou calculées, pour les fractions légères issues de différents pétroles. Toutefois, la deuxième équation, du type $\theta = f(T_b, M)$, est plus simple à utiliser pour les coupes dont la température moyenne d'ébullition est inférieure à 200°C.

2.2.1.2 Corrélation s'appliquant dans un large domaine de température

L'autre objectif de notre étude est la connaissance des propriétés physico-chimiques des fractions lourdes du pétrole (coupe de température d'ébullition comprise entre 200°C et 450°C). Cette partie a débuté par plusieurs distillations sous vide pendant lesquelles nous avons recueilli plusieurs fractions qui ont été analysées suivant les normes AFNOR et ASTM. Une chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour caractériser ces fractions. Ces dernières ont posé des problèmes d'identification, expérimentale et par modélisation, à cause de la complexité de ces coupes qui contiennent quelques centaines de constituants répartis en plusieurs familles.

Nous avons trouvé dans la littérature une évolution progressive des techniques expérimentales permettant une caractérisation des échantillons pétroliers. Néanmoins, elles sont souvent onéreuses, limitées et peu flexibles, surtout en ce qui concerne l'identification des coupes lourdes qui restent très complexes et impossibles à analyser dans le détail.

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons établi des équations qui visent à calculer rapidement les propriétés, même non accessibles expérimentalement. Ces relations sont donc valables dans un intervalle de température plus large que le premier et sont comparativement d'expressions plus simples. Les écarts, avec les valeurs calculées à partir des équations trouvées dans la littérature, sont faibles et dépassent rarement 5% dans les cas les plus défavorables.

Nous donnons ci-dessous les corrélations permettant de déterminer les propriétés pseudo-critiques, la chaleur latente de vaporisation, la masse molaire et la tension de vapeur des coupes pétrolières, dans un large domaine de température, c'est à dire jusqu'à 430°C.

Les données servant de base au calcul de ces propriétés ont été tirées du Maxwell [17].

- La température pseudo-critique

L'équation que nous proposons s'écrit :

$$T_{pc} = (a T_{mav} + b) T_{mav}^{1/3} \quad [^{\circ}\text{F}] \quad (2.8)$$

où T_{mav} est la température moyenne d'ébullition des fractions pétrolières [$^{\circ}\text{F}$] et :

$$a = 0,0008 K_{uop} + 0,042 \quad (2.9)$$

$$b = -4,44 K_{uop} + 131,02 \quad (2.10)$$

$$\text{en sachant que } K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T_{mav} (^{\circ}\text{R})}}{\text{SpGr}} \quad (2.11)$$

Cette corrélation donne les résultats présentés au tableau 2.5.

Tableau 2.5 Comparaison des valeurs de la température pseudo-critique des fractions pétrolières

K_{uop}	T_{mav} (°F)	T_{pc} (°F) [11]	T_{pc} (°F) Calculée	Ecart absolu (%)
11	200.00	540.00	540.00	0,00
	250.00	600.00	598,00	0,33
	300.00	655.00	652,00	0,45
	400.00	760.00	755,20	0,63
	500.00	862.50	854,00	0,98
	600.00	960.00	950,20	1,02
	800.00	1140.00	1140,15	0,01
11. 706	514,40	851,00	855,40	0,50
11. 838	510,80	850,00	849,39	0,07
11. 896	466,70	797,00	793,06	0,49
12	200.00	515.00	515.00	0,00
	250.00	570.00	571,00	0,17
	300.00	625.00	624,10	0,14
	400.00	725.00	724,78	0,03
	500.00	825.00	821,80	0,38
	600.00	920.00	916,80	0,34
	800.00	1105.00	1104,88	0,01
12. 064	455,00	779,00	774,76	0,54
12. 221	565,70	887,00	875,35	1,31

• La pression pseudo-critique

L'équation proposée est de la forme :

$$P_{pc} = T_{pc} \exp\{-(aT_{mav} + b)\} \tag{2.12}$$

où T_{pc} est exprimée en °R. Les paramètres a et b sont donnés par les relations :

$$a = 7,687 \cdot 10^{-5} K_{uop} + 1,599 \cdot 10^{-3} \tag{2.13}$$

$$b = 0,161 K_{uop} + 1,035 \tag{2.14}$$

Les résultats sont donnés au tableau 2.6, pour deux valeurs de K_{uop} . Ils présentent un écart maximum toujours inférieur à 3,5%.

Tableau 2.6 Comparaison des valeurs de la pression pseudo-critique des fractions pétrolières.

T_{mav} (°F)	$K_{uop} = 11$			$K_{uop} = 12$		
	P_{pc} [11] (atm)	P_{pc} calculée (atm)	Ecart absolu (%)	P_{pc} [11] (atm)	P_{pc} calculée (atm)	Ecart absolu (%)
200	36,00	36,80	2,22	30,50	30,90	1,31
250	34,50	34,50	0,00	28,00	28,00	0,00
300	32,50	32,14	1,10	26,50	27,00	1,88
400	27,60	27,54	0,21	22,00	22,13	0,59
500	23,00	23,40	1,73	18,50	18,50	0,00
600	19,20	19,68	2,50	15,00	15,50	3,33
800	13,60	13,60	0,00	11,00	11,38	3,45

Pour les autres valeurs de K_{uop} , nous avons comparé de la même manière. Les résultats présentent toujours un écart n'excédant pas 3%.

- La chaleur latente de vaporisation

Sur la base des données compilées, nous avons abouti à l'équation suivante :

$$H_v = aT + b \quad (2.15)$$

où T est exprimée en $^{\circ}F$; a et b s'écrivent :

$$a = -\frac{20}{T_{mav}} - 0,05 \quad (2.16)$$

$$b = (c \ln T_{mav} - d) \times \frac{5000}{\sqrt{T_{mav}}} \quad (2.17)$$

avec les paramètres c et d qui sont fonction de K_{uop} :

$$c = 0,9324 - 0,6224 K_{uop} \quad (2.18)$$

$$d = 4,188 - 0,308 K_{uop} \quad (2.19)$$

Cette équation est valable pour $T_r \leq 0,7$, c'est à dire dans un domaine de température loin du point critique. Au delà de $T_r = 0,7$, la chaleur latente de vaporisation décroît rapidement avec la température. Pour cela, nous proposons de multiplier, par un terme correctif, la valeur obtenue par l'équation 2.15, dans l'intervalle de température : $0,7 < T_r \leq 0,9$. Ce terme, noté α , s'écrit :

$$\alpha = 1 - \frac{\exp(T_r - 1,6235)}{(2 - T_r)^{11}} \quad (2.20)$$

Les écarts obtenus sont alors inférieurs à 5%, sauf dans les cas où T_r est supérieur à 0,9 pour lesquels ils dépassent 30%. Nous avons reporté ces résultats aux Tableaux 2.7 et 2.8, pour des valeurs de K_{uop} de 11 et 12, respectivement.

Tableau 2.7 Comparaison des valeurs de la chaleur latente de vaporisation, exprimée en cal/g, pour $K_{uop} = 11$

		T ($^{\circ}F$)	100	200	300	400	500	600	700	750	800	850	900	1000
$T_{mav} = 200 \text{ }^{\circ}F$ $T_{pc} = 541 \text{ }^{\circ}F$	H_v calculé		90.40	82.12	73.79	58.33*	38.23*							
	H_v [17]		91.57	83.25	73.53	59.38	38.85							
	Ecart (%)		1.23	1.35	0.35	2.00	1.60							
$T_{mav} = 250 \text{ }^{\circ}F$ $T_{pc} = 599 \text{ }^{\circ}F$	H_v calculé		90.76	83.54	76.33	60.50	50.59*							
	H_v [17]		91.57	83.80	76.31	61.05	49.95							
	Ecart (%)		0.90	0.03	0.03	0.90	1.30							
$T_{mav} = 300 \text{ }^{\circ}F$ $T_{pc} = 655 \text{ }^{\circ}F$	H_v calculé		90.15	83.67	77.20	67.59	57.09*							
	H_v [17]		90.18	83.52	76.31	67.98	55.50							
	Ecart (%)		0.16	0.20	1.17	0.60	2.90							

(* : valeurs corrigées par le facteur α), les écarts sont exprimés en valeur absolue.

Tableau 2.7 (suite)

		T (°F)	100	200	300	400	500	600	700	750	800	850	900	1000
T _{mav} = 400 °F T _{pc} = 752 °F	H _v calculé		90.15	83.67	77.20	69.01	60.75	50.33*	34.70*	22.81*				
	H _v [17]		88.80	84.36	77.70	69.37	61.05	50.22	34.68	23.58				
	Ecart (%)		1.60	1,70	1,80	0,52	0,50	0,22	0,10	0,30				
T _{mav} = 600 °F T _{pc} = 962 °F	H _v calculé		83.01	78.39	73.77	69.14	64.51	59.89	51.43*	47.66*	43.25*			
	H _v [17]		83.25	79.08	74.92	69.37	63.82	59.66	50.50	47.17	43.01			
	Ecart (%)		0.02	0.87	1.30	0.33	1,08	0,80	1,83	1,03	0,98			
T _{mav} = 800 °F T _{pc} = 1142 °F	H _v calculé		78.68	74.51	77.35	66.19	62.03	57.86	52.17	51.62	46.99*	44.01*	40.81	32.43*
	H _v [17]		79.68	73.81	69.37	66.60	62.43	58.27	52.72	51.33	47.17	43.90	41.07	31.91
	Ecart (%)		0.50	0.95	1.40	0.60	0,68	0,7	0,97	0,59	0,59	0,39	0,30	1,70

(* : valeurs corrigées par le facteur α), les écarts sont exprimés en valeur absolue.

Tableau 2.8 Comparaison des valeurs de la chaleur latente de vaporisation, exprimée en cal/g, pour Kuop = 12

		T (°F)	200	250	300	400	500	600	700	750	800
T _{mav} = 200 °F T _{pc} = 516 °F	H _v calculé		86.01	77.68	66.05	51.61*	29.41*				
	H _v [17]		86,02	77,70	65,21	52,59	22,20				
	Ecart (%)		0.01	0.02	1.28	1.86	32.47				
T _{mav} = 250 °F T _{pc} = 570 °F	H _v calculé		84.35	77.13	67.69	57.39*	41.98*				
	H _v [17]		84.36	77.70	68.26	58.27	42.00				
	Ecart (%)		0.01	0.73	0,83	1,51	0,04				
T _{mav} = 300 °F T _{pc} = 624 °F	H _v calculé		82.47	76.00	69.52	59.51	48.35*	29.41*			
	H _v [17]		83.25	77.70	69.37	58.27	48.56	22.20			
	Ecart (%)		0.93	2,18	0,21	2,12	0,43	32,47			
T _{mav} = 400 °F T _{pc} = 728 °F	H _v calculé		78.81	73.26	67.71	62.16	52.97	43.08*			
	H _v [17]		79.08	74.92	69.37	62.43	53.83	43.01			
	Ecart (%)		0.93	2,21	2,39	0,43	1,59	0,16			
T _{mav} = 500 °F T _{pc} = 827 °F	H _v calculé		75.54	70.55	65.55	60.56	53.66	46.79*	37.77*	31.69*	23.75*
	H _v [17]		77.70	72.15	66.60	62.16	55.50	47.17	38.85	30.52	18.03
	Ecart (%)		2,77	2,21	1,57	2,57	3,31	0,80	2,77	3,83	31,72
T _{mav} = 600 °F T _{pc} = 923 °F	H _v calculé		72.69	68.08	65.75	58.81	54.19	49.56	44.93*	42.62*	
	H _v [17]		73.53	69.37	67,15	61,05	55,50	49,95	45,51	41,62	
	Ecart (%)		1,14	1,85	2,08	3,66	2,36	0,78	1,27	2,40	
T _{mav} = 800 °F T _{pc} = 1104,5 °F	H _v calculé		67.97	63.81	59.65	55.48	51.33				
	H _v [17]		68.82	64.93	59.66	58.27	55.50				
	Ecart (%)		1.23	1.72	0.01	4.78	7.51				

(* : valeurs corrigées par le facteur α) ; (les écarts sont exprimés en valeur absolue)

- La masse molaire

L'équation découle de la corrélation précédente en appliquant la loi des états correspondants. Après calcul, on obtient la corrélation suivante qui donne les meilleurs résultats.

$$M = \frac{0,1834 \ln T_{\text{mav}} - 0,5004}{c \ln T_{\text{mav}} - d} M_p \quad (2.21)$$

où :

Les paramètres c et d sont les mêmes que ceux de l'équation de la chaleur latente de vaporisation (2.18 et 2.19).

M_p est la masse molaire de la normale paraffine qui a la même température d'ébullition que la fraction pétrolière considérée.

Pour cela, nous avons établi une relation empirique entre la température d'ébullition T_b , exprimée en °C, et le nombre d'atomes de carbone N , qui varie de 5 à 20 :

$$a N + b = \left[25,7^2 - \left(9,63 + \frac{T_b}{32,5} \right)^2 \right]^{0,5} \quad (2.22)$$

Pour les paraffines, on a : $a = -0,5$ et $b = 25,85$

Les résultats sont satisfaisants comme le montre le tableau 2.9 où nous avons comparé les différentes valeurs.

Tableau 2.9 Comparaison des valeurs de la masse molaire de différentes fractions pétrolières

Kuop	Densité API	T_{mav} (°F)	M calculée (g)	M sur abaque (g) [11]	Ecart absolu (%)
10	10	540,00	179,03	184,00	2,70
	20	354,76	119,63	125,00	4,29
	30	212,60	89,48	87,00	2,85
11	10	871,00	400,80	390,00	2,76
	20	624,45	234,00	239,00	2,09
	30	635,22	164,12	162,00	1,30
	40	287,57	117,20	118,00	0,67
	50	170,06	82,79	83,00	0,25
12	30	702,24	327,42	310,00	5,61
	40	510,24	205,02	205,00	0,01
	50	358,87	144,80	149,00	2,80
	60	237,11	106,39	109,00	2,39
	70	138,39	80,60	81,00	0,49
13	40	773,98	407,70	310,00	4,53
	50	581,04	273,60	256,00	6,87
	60	426,32	191,58	185,00	3,55
	70	300,80	139,07	139,00	0,05
	80	197,50	103,82	104,00	0,17
	90	112,77	82,00	79,00	3,79

Pour mieux comprendre comment ont été trouvées les valeurs de la corrélation proposée, nous présentons, dans ce qui suit, un exemple de calcul de la masse molaire d'une fraction pétrolière dont la température moyenne d'ébullition est de 300°F, soit 148,89°C, et de densité standard 0,7389 :

D'après la relation 2.11, on obtient $Kuop = 12,35$; d'où : $c = 0,16176$ et $d = 0,3842$.

La masse molaire M s'écrit alors : $M = \frac{0,1834 \ln 300 - 0,5004}{0,16176 \ln 300 - 0,3842} M_p$. Puis, nous

déterminons M_p à partir du nombre d'atomes de carbone N . Ce dernier est tiré de la relation 2.22 qui devient: $-0,5 N + 25,85 = \left[(25,7)^2 - \left(9,63 + T_b/32,5 \right)^2 \right]^{0,5}$ et donne une valeur de 8,87, c'est à dire $N = 9$. Par conséquent, on obtient directement $M_p = 12 \times 9 + 2 \times 9 + 2 = 128g$. Finalement, il vient : $M = \frac{0,55103}{0,5384} M_p = 131 g$.

Lorsqu'on compare la valeur obtenue de la masse molaire de la fraction pétrolière considérée à celle lue sur l'abaque qui est de 132 g [17], on note un écart absolu de 0,75%.

- La tension de vapeur

L'équation proposée est la suivante:

$$T_v = T_{v0} - 0,0025 T + 0,605 N - 0,3004 \quad (2.23)$$

où T est la température exprimée en °F, N est le nombre d'atomes de carbone et T_{v0} est obtenue par intégration de l'équation de Clapeyron, en utilisant la relation 2.15 que nous avons établie pour la chaleur latente de vaporisation :

$$\ln T_{v0} = \frac{M}{R} \left[a \ln \frac{T}{T_{\text{max}}} - B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{max}}} \right) \right] \quad (2.24)$$

où la constante des gaz parfaits R est égale à 1,987 cal/mole.K; T et T_{max} sont exprimées en Kelvin ; a et B s'écrivent :

$$a = -0,05 - \frac{20}{T_{\text{max}}} \quad (^\circ F) \quad (2.25)$$

$$B = \frac{-5}{9} (459,4 a - b) \quad (2.26)$$

$$\text{avec } b = \frac{5000}{\sqrt{T_{\text{max}} \quad (^\circ F)}} (0,18434 \ln T_{\text{max}} \quad (^\circ F) - 0,5004) \quad (2.27)$$

Dans cette méthode, M et N sont déterminés de la même façon que précédemment, c'est à dire comme pour le tableau 2.9.

Cette corrélation a été vérifiée pour plusieurs fractions pétrolières, avec des écarts ne dépassant pas 5%. Dans le but de rendre son utilisation plus simple, nous la présentons sous forme d'abaque, comme indiqué aux figures 2.1 et 2.2.

En conclusion à cette partie, nous pouvons dire que les corrélations proposées donnent des résultats très encourageants. Elles permettent de calculer les plus importantes propriétés des coupes, y compris les coupes lourdes du pétrole, à partir uniquement des valeurs de la densité et de la température d'ébullition, obtenues par distillation TBP. Elles sont simples et très intéressantes puisqu'elles nous évitent l'utilisation de la composition qui est souvent déterminée d'une façon approximative.

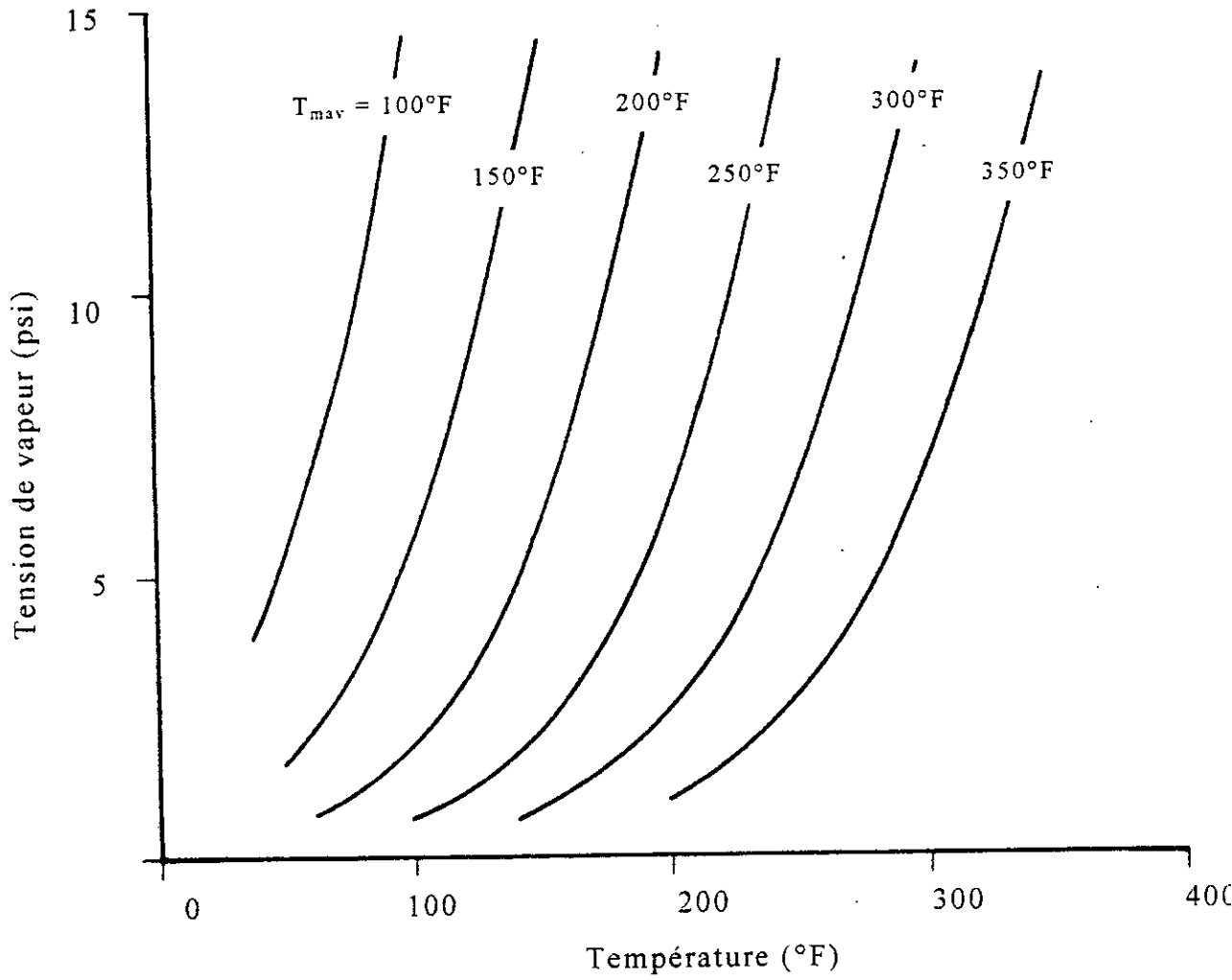


Figure 2.1 ABAQUE : Tension de vapeur - Température
 $100^{\circ}\text{F} \leq T_{max} \leq 400^{\circ}\text{F}$

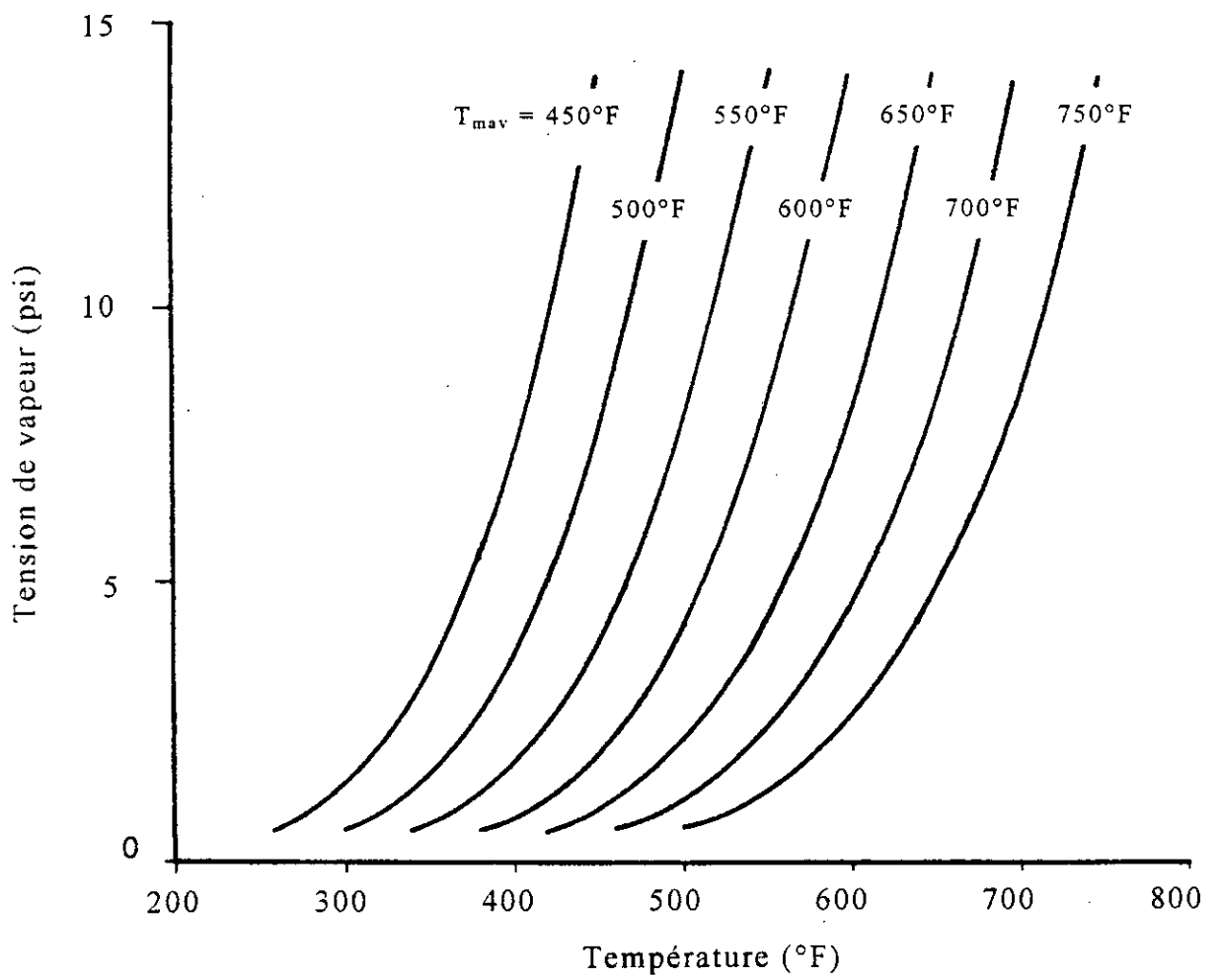


Figure 2.2 ABAQUE : Tension de vapeur - Température
 $450^\circ\text{F} \leq T_{max} \leq 750^\circ\text{F}$

2.2.2 Méthode de contribution de groupe

Au fur et à mesure de l'avancement de notre travail, des orientations ont été données dont l'une d'entre elles consiste à étudier une nouvelle forme de corrélations fondées sur la méthode de contribution du groupement $-CH_2-$ qui permet de relier les propriétés directement avec le nombre d'atomes de carbone.

La première étape de cette étude est consacrée au recensement des données expérimentales concernant les différentes propriétés des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 6 et 30 et qui appartiennent à cinq familles chimiques : les normales paraffines, les iso paraffines, les 1-oléofines, les naphènes (n-alkylcyclohexanes) et les aromatiques (n-alkylbenzènes).

La majorité des valeurs a été recueillie à partir du DIPPR qui est une banque de données développée par l'American Institute of Chemical Engineers en 1995 [18]. Nous avons également consulté les tables de l'API, établies par l'American Petroleum Institute [19].

Dans le cas de certains hydrocarbures lourds, de C_{20} à C_{30} , les valeurs des propriétés ne sont pas disponibles dans les deux références citées plus haut. Elles ont été alors obtenues par des méthodes de calcul citées et recommandées dans la littérature. Nous avons fait appel aussi à ces méthodes lorsque les valeurs trouvées dans les tables de l'API et du DIPPR ne permettent pas d'effectuer un bon lissage des données.

Toutes ces valeurs sont rassemblées à l'Annexe C où nous présentons leurs évolutions en fonction de la température. L'exploitation de ce recueil de données, par un lissage de courbes, nous a permis de corréler les différentes propriétés, vingt quatre en tout, avec le nombre d'atomes de carbone pour chaque famille considérée. Elles ont été classées sous forme de catégorie, au nombre de six, selon l'utilisation ultérieure des hydrocarbures. Il s'agit des propriétés :

Principales : La densité, la température d'ébullition, la tension superficielle, la viscosité à différentes températures et le volume molaire.

Thermiques : La chaleur de combustion ou pouvoir calorifique, la chaleur latente de vaporisation, la conductivité thermique, l'enthalpie de fusion et la température de congélation.

Critiques : Le facteur de compressibilité critique, la pression critique, la température critique et le volume critique.

Thermodynamiques : La chaleur spécifique, l'enthalpie, l'enthalpie de formation et l'entropie.

Optiques : Les indices de réfraction et de corrélation.

Spécifiques : Le facteur acentrique, le facteur de caractérisation $Kuop$, le point d'aniline et le point flash.

2.2.2.1 Méthode d'identification à deux types d'équation

Une fois les données disponibles, nous avons développé un modèle d'identification, fondé sur la contribution du groupement $-CH_2-$ et qui repose sur deux types d'équation :

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.28)$$

et/ou :

$$\theta = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (2.29)$$

où θ est la propriété que l'on veut calculer et N est le nombre d'atomes de carbone ; les constantes a , b , c et d sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudié.

Tout d'abord, nous avons appliqué ces corrélations aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue en utilisant une loi de pondération des propriétés qui est l'additivité :

$$\theta_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i \theta_i \quad (2.30)$$

où $\theta_{mél}$ est la propriété moyenne du mélange ; θ_i et x_i sont respectivement la propriété et la fraction molaire ou massique du constituant i dans le mélange ; n est le nombre de constituant.

Cette hypothèse nous a permis d'estimer les caractéristiques moyennes de trente trois mélanges d'hydrocarbures, de composition connue et simulant les fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Ces mélanges sont définis en Annexe C. Ne disposant pas de valeurs expérimentales, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes de calcul recommandées et données dans la littérature.

En ce qui concerne les fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes, l'hypothèse de l'additivité a été également admise puisqu'on peut les considérer comme étant des mélanges de corps purs, regroupés en familles présentes en forte concentration dans la fraction pétrolière et dont les points d'ébullition appartiennent à un intervalle de température étroit.

Ces familles sont au nombre de trois. Il s'agit des :

- normales paraffines : n-paraffines.
- naphènes : n-alkylcyclohexanes qui sont les plus fréquemment rencontrés dans la fraction, sous forme de cycles où chacun de ses 6 atomes d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique.
- aromatiques : n-alkylbenzènes qui sont des cycles benzéniques avec des branchements de chaînes alkyles.

Le calcul des propriétés nécessite aussi la connaissance de la masse molaire moyenne de la fraction et de sa composition en paraffines, naphènes et aromatiques (X_P , X_N et X_A). La masse molaire de la fraction peut être mesurée expérimentalement ou calculée par des méthodes numériques [8]. Quant à la composition, elle est obtenue soit par chromatographie, soit par des méthodes de calcul [8 et 13].

Finalement, la méthode consiste à assimiler la fraction pétrolière à un mélange de trois pseudo-composants de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène, de même masse molaire que la fraction. Cette supposition permet de déduire N_P , N_N et N_A , qui sont les nombres fictifs d'atomes de carbone pour chacun des pseudo-composants, et calculer ainsi leurs propriétés en utilisant les équations proposées. Pour une masse molaire M donnée, N_P , N_N et N_A sont tirés des équations suivantes :

$$M = 12,011 \times N_P + (2 N_P + 2) \times 1,008 \quad (2.31)$$

$$M = 12,011 \times N_N + 2 \times N_N \times 1,008 \quad (2.32)$$

$$M = 12,011 \times N_A + (2 N_A - 6) \times 1,008 \quad (2.33)$$

En pondérant les propriétés calculées pour chaque pseudo-composant d'après la relation 2.30, il s'ensuit la propriété moyenne de la fraction selon l'équation suivante :

$$\theta_{FP} = \theta_P \times X_P + \theta_N \times X_N + \theta_A \times X_A \quad (2.34)$$

Nous avons appliqué cette méthode de calcul à plus de soixante fractions pétrolières composées de coupes légères, moyennes et lourdes, issues de pétroles algériens et étrangers. Nous donnons, à l'Annexe D, les principales caractéristiques de ces fractions qui nous ont permis de tester la validité des corrélations établies.

Nous présentons dans ce qui suit les équations de chaque propriété, avec quelques exemples d'application comparés aux autres méthodes expérimentales ou théoriques.

Propriétés principales

Dans cette catégorie, figurent la densité, la température d'ébullition, la tension superficielle, la viscosité et le volume molaire. Ces grandeurs sont nécessaires pour une connaissance approfondie des hydrocarbures et de leurs mélanges. Elles interviennent aussi bien lors de la détermination des conditions de transport et de stockage des hydrocarbures que pendant l'estimation des conditions optimales pour le traitement ultérieur de ces produits. Ces propriétés sont obtenues par les corrélations suivantes :

- Pour la densité, la température d'ébullition et la tension superficielle :

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.35)$$

- Pour le volume molaire :

$$\theta = a + b N \quad (2.36)$$

- Pour la viscosité :

$$\theta = a + b N + c N^2 + d N^3 \quad (2.37)$$

Nous proposons également une autre équation qui donne la variation de la viscosité mais, cette fois-ci, en fonction de la température. Sa connaissance à différentes températures est particulièrement importante pour déterminer les spécifications de pompage et pour calculer les pertes de charge dans les pipelines et dans les conduites de raffinerie.

La corrélation est de la forme suivante.

$$\nu = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (2.38)$$

Il est important de noter que cette variation dépend aussi des différentes familles chimiques des hydrocarbures. Par exemple : La viscosité d'une paraffine augmente rapidement avec l'abaissement de la température mais, cet accroissement est beaucoup plus lent pour les naphthènes. Nous avons tenu compte de cette dépendance dans l'expression des coefficients A et B qui est la suivante :

$$A = a_1 + b_1 N + c_1 N^2 + d_1 N^3 \quad (2.39)$$

$$B = a_2 + b_2 N + c_2 N^2 + d_2 N^3 \quad (2.40)$$

Les valeurs des différents coefficients pour chaque propriété et pour chaque nature chimique de l'hydrocarbure sont reportées au tableaux 2.10. Le tableau 2.11 contient les valeurs des constantes des deux équations 2.39 et 2.40 pour chaque famille d'hydrocarbure.

Tableau 2.10 Coefficients des équations proposées pour le calcul des propriétés principales.

Propriété	Coefficient	n-paraffine	Iso-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
Densité d	a	0.06965408	-0,045288085	0,021922861	0,74856893	0,85429415
	b	0.77788982	0.89245338	0,8256286	0,091408515	1,290834
	c	2,1733177	1,8804242	1,8761174	9,3554691	1,6227784
	d	-1,1293012	-1,1074926	-1,1380652	-2,2602122	3,0424927
Température d'ébullition T _b (K)	a	74,137768	73,446951	69,188414	175,71826	159,71347
	b	1177,9756	1122,8015	1156,4623	846,82536	890,85559
	c	23,881609	21,799564	22,588069	17,852488	18,325426
	d	-0,88466631	-0,92913055	-0,90445524	-1,2337714	-1,1411329
Tension Superficielle T _s (dyne/cm)	a	-15,489187	0,55302435	-15,453141	22,298482	27,694314
	b	49,980704	34,361745	53,00066	9,014923	2,7062063
	c	3,1254045	6,4353038	3,3527395	10,633427	9,2238513
	d	-1,0720868	-1,305421	-0,92871199	-2,1806274	-3,7531335
Volume molaire V _m (m ³ /kmol)	a	31,61095	32,637048	25,914029	11,105721	-9,3967414
	b	16,34356	16,345481	16,355602	16,43677	16,512202
Viscosité à 100 °F V _{100°F} (cP)	a	0,13248446	-	-0,132857	1,7080095	0,83514028
	b	-0,0023764687	-	0,065256058	-0,36948669	-0,15148439
	c	0,0016079468	-	-0,0045312189	0,030080171	0,012853782
	d	0,00044763445	-	5,713326.10 ⁻⁴	-4,0188134.10 ⁻³	2,1028015.10 ⁻³
Viscosité à 210 °F V _{210°F} (cP)	a	-6,9324419	-	-19,566887	-44,525051	-27,85911
	b	1,1957789	-	2,988601	6,7594952	4,2979711
	c	-0,060902763	-	-0,14733972	-0,3343021	-0,21661561
	d	0,0014056243	-	0,0028195964	0,006151978	0,0041620594

Tableau 2.11 Coefficients des équations 2.39 et 2.40

Coefficient	Familles chimiques			
	n-paraffine	1-oléfine	n-alkylcyclohexane	n-alkylbenzène
a ₁	-2,14532	-1,9325	-0,55285687	-1,33822
b ₁	-0,39858	-0,364871	-0,57343444	-0,474069
c ₁	0,0197014	0,014252	0,020333101	-0,0002630147
d ₁	-1,33822	-0,474069	0,0187287	-0,000261483
a ₂	-449,989	-563,68	-851,24581	-617,962
b ₂	263,857	251,25	318,15033	280,443
c ₂	-10,4548	-8,46356	-10,516538	-9,81133
d ₂	0,152866	0,1118	0,14037068	0,138411

Nous avons ensuite appliqué ces corrélations à trente trois mélanges de composition connue en comparant les résultats obtenus à ceux donnés par d'autres méthodes de calcul. Cette comparaison montre un bon accord entre les corrélations proposées et les valeurs de références. Ces résultats sont donnés par les figures 2.3 à 2.8.

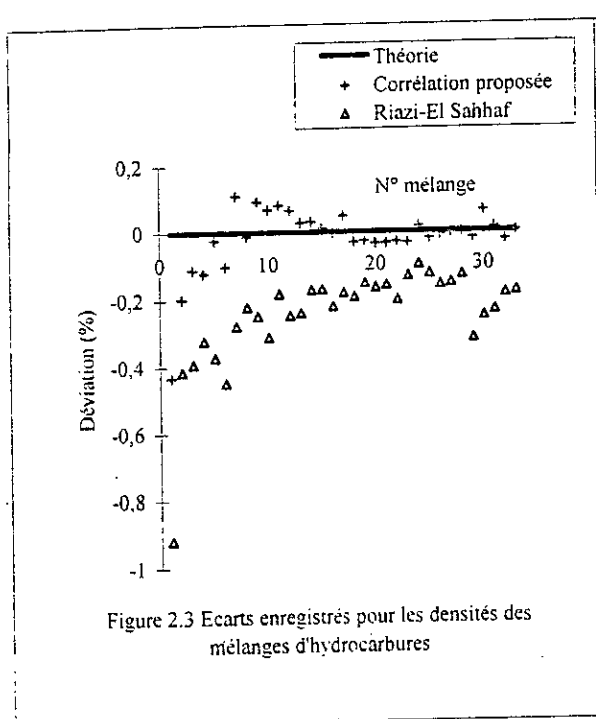


Figure 2.3 Ecarts enregistrés pour les densités des mélanges d'hydrocarbures

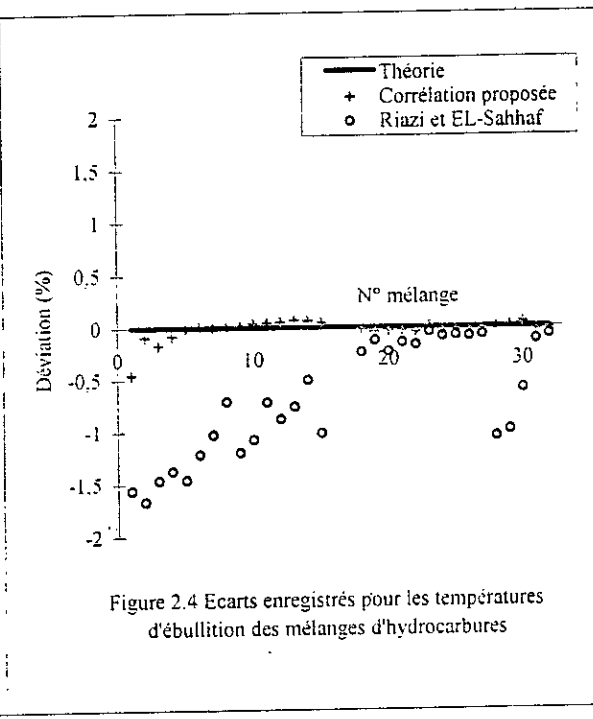


Figure 2.4 Ecarts enregistrés pour les températures d'ébullition des mélanges d'hydrocarbures

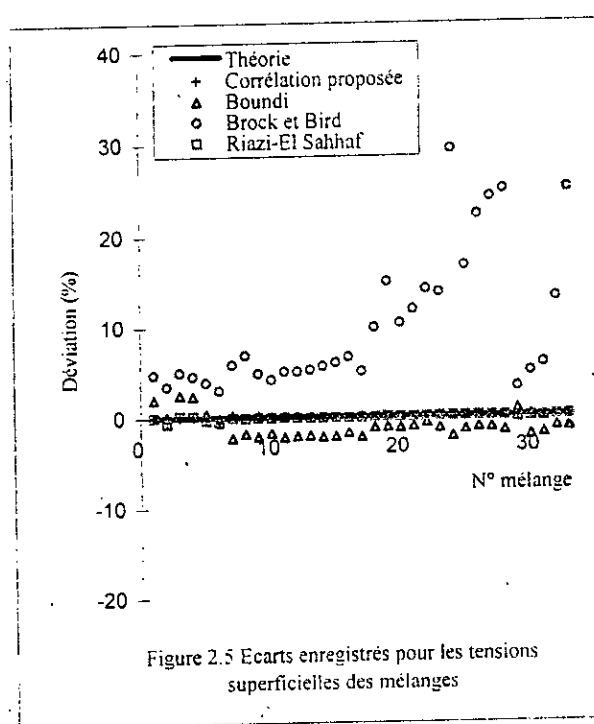


Figure 2.5 Ecarts enregistrés pour les tensions superficielles des mélanges

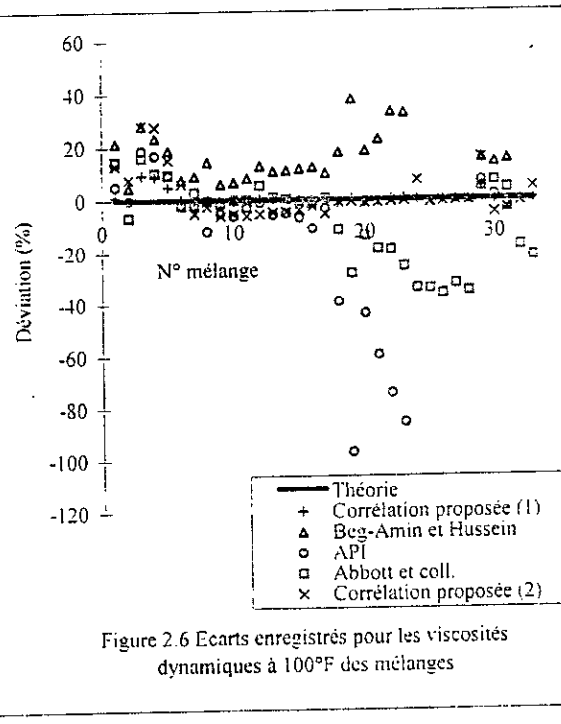
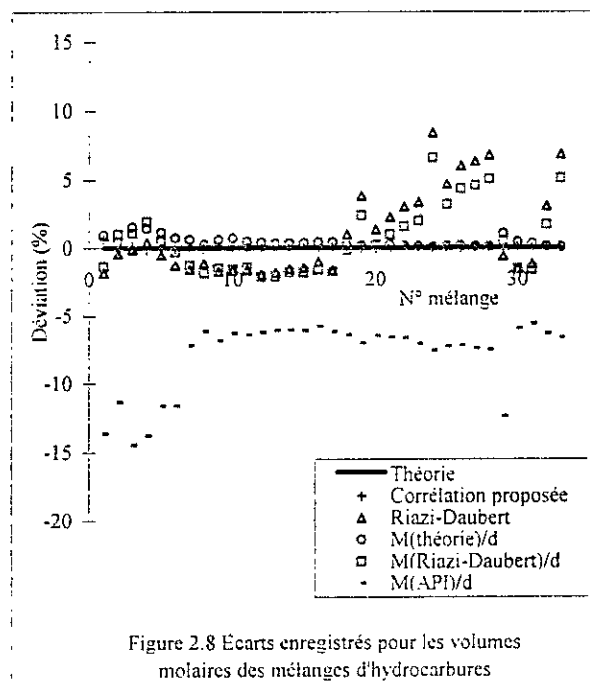
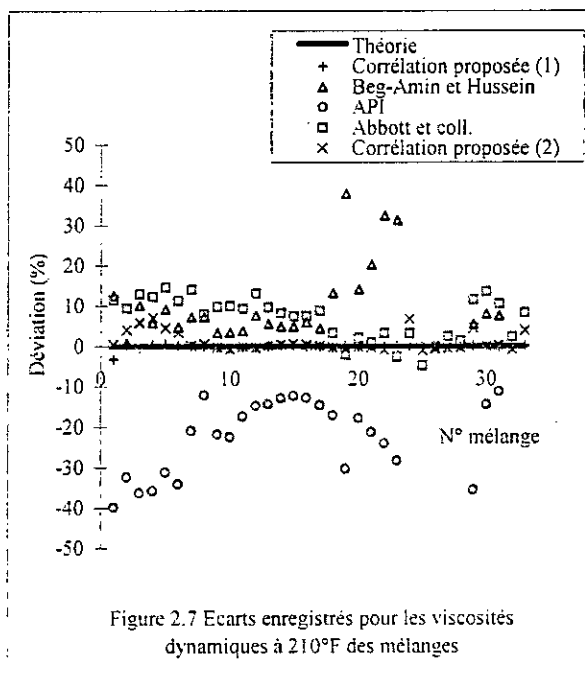


Figure 2.6 Ecarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 100°F des mélanges



En ce qui concerne les fractions pétrolières, une étude bibliographique poussée a permis de compiler un grand nombre de corrélations établies par propriété et qui font référence à plusieurs travaux. Nous avons opté pour celles qui sont les plus utilisées et qui sont décrites au Tableau 2.12.

Tableau 2.12 Equations les plus utilisées pour le calcul des principales propriétés des fractions pétrolières.

Propriétés	Auteurs	Equations
ν	Abbott et Kaufmann (1971) [20]	$\log \theta = A (K_{uop}, API) + \frac{B (K_{uop}, API)}{API + (C K_{uop}, API)}$ A, B et C sont des fonctions du Kuopet de la densité API
	API (1983) [19]	$\log \theta = A (K_{uop}) + \frac{B (K_{uop})}{API + (C K_{uop})}$ A, B et C sont des fonctions du Kuop
	Beg, Amin et Hussain (1988) [21]	$\theta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right)$ A et B sont fonction de la densité et de la température d'ébullition
T_s	Boundi (1982) [22]	$\theta = \frac{a}{K_{uop}} (1 - T_r)^\alpha$
d, T_{mav}, T_s, V_m	Chitour et coll. (1990) [15]	$\theta = a M + b T_{mav} + c$
V_m	Riazi et Daubert (1980) [23]	$\theta = a + b T_{mav}^\alpha SpGr_s^\beta$
T_{mav}	Riazi et Daubert (1987) [8]	$\theta = a \exp(b \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \theta_1^e \theta_2^f$ (θ_1, θ_2): couples de propriétés

L'utilisation de nos équations, couplée à l'additivité des propriétés, a permis de calculer les caractéristiques de plus de soixante coupes.

Nous avons comparé nos résultats aux valeurs expérimentales, quand elles existent, ou théoriques à partir des méthodes citées au tableau 2.12, ci-dessus. Les écarts obtenus sont représentés aux figures 2.9 à 2.14

Nous remarquons qu'il y a une très bonne concordance entre les valeurs déduites de nos corrélations et les données expérimentales. L'écart maximum ne dépasse pas 3%, dans ce cas. La comparaison avec d'autres méthodes de calcul a aussi donné de bons accords sauf pour la viscosité qui présente des écarts plus élevés mais néanmoins acceptables. Le tableau 2.13 résume cette évaluation et donne quelques exemples de fractions pétrolières.

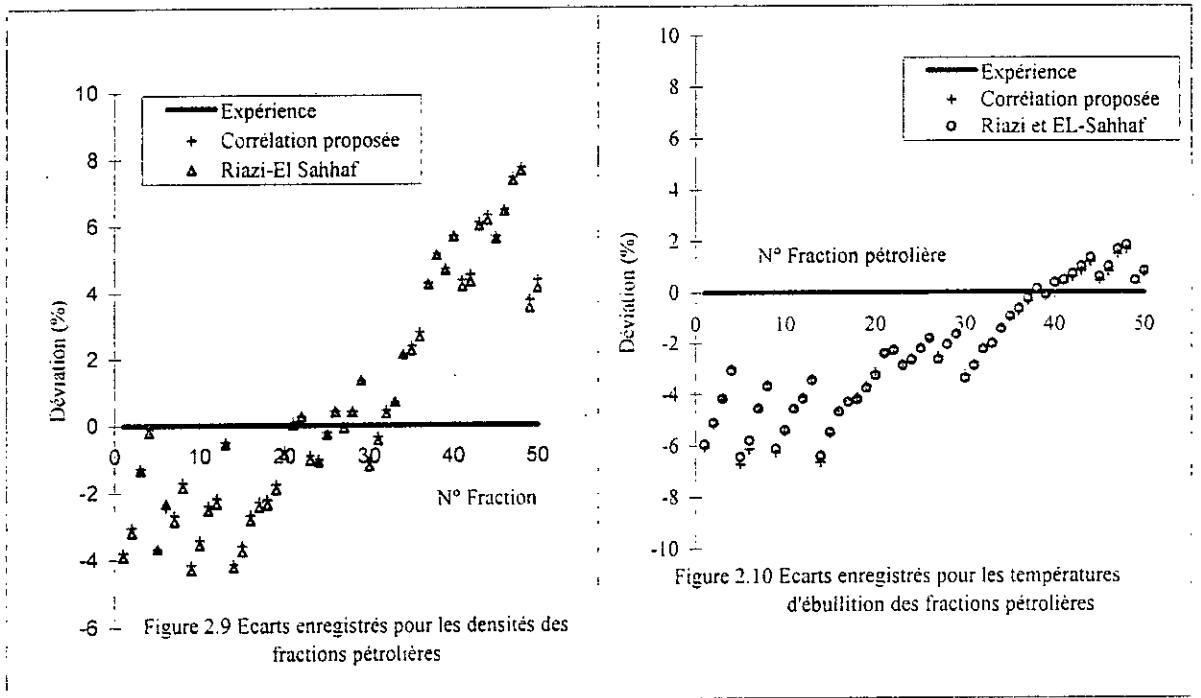


Figure 2.9 Ecart enregistré pour les densités des fractions pétrolières

Figure 2.10 Ecart enregistré pour les températures d'ébullition des fractions pétrolières

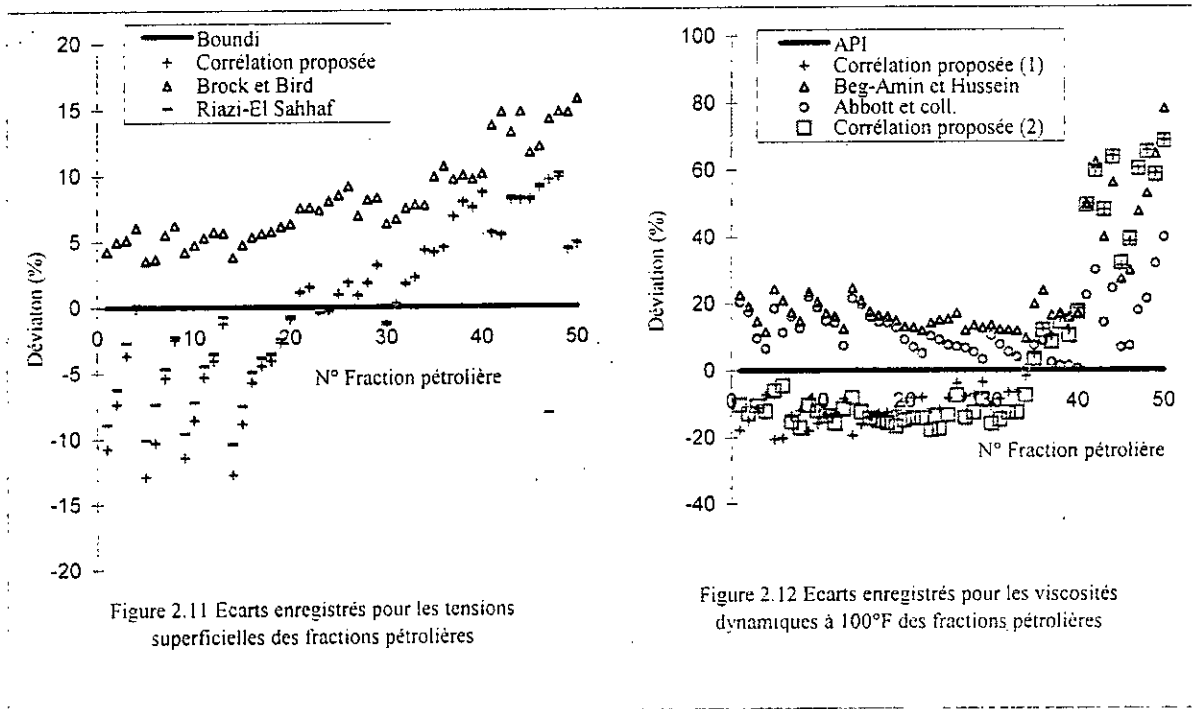


Figure 2.11 Ecart enregistré pour les tensions superficielles des fractions pétrolières

Figure 2.12 Ecart enregistré pour les viscosités dynamiques à 100°F des fractions pétrolières

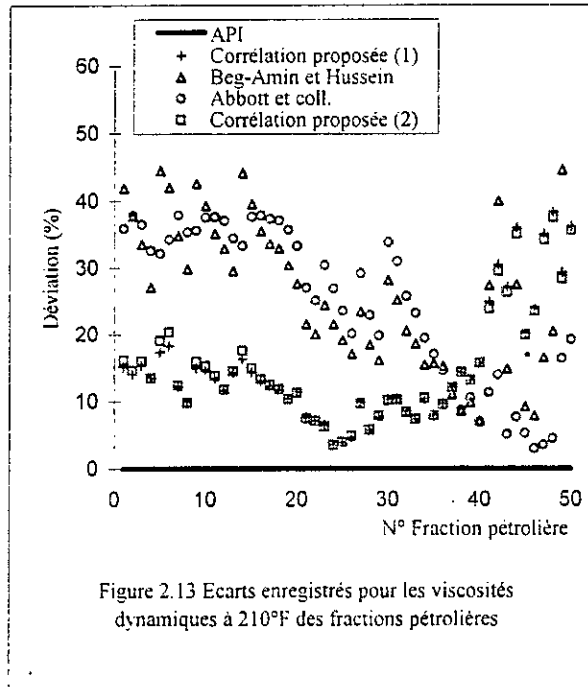


Figure 2.13 Ecarts enregistrés pour les viscosités dynamiques à 210°F des fractions pétrolières

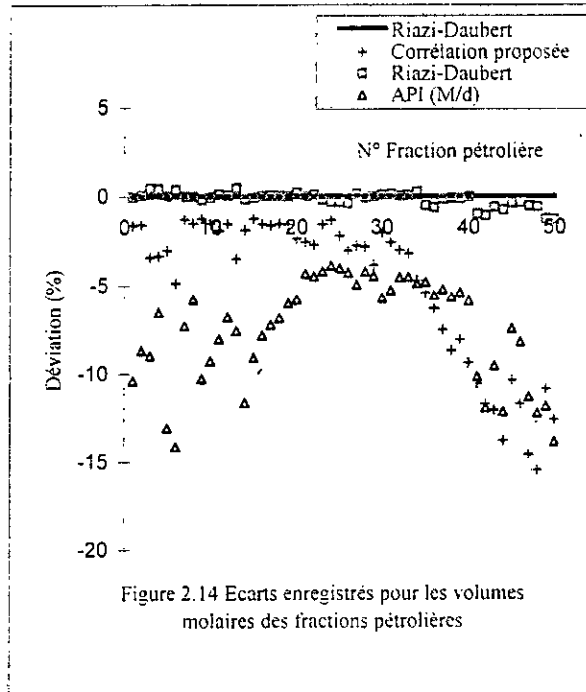


Figure 2.14 Ecarts enregistrés pour les volumes molaires des fractions pétrolières

Tableau 2.13 Comparaison des principales propriétés des fractions pétrolières

Propriétés	Méthodes	FP11	FP13	FP36	FP1	FP3	FP22	FP24	FP59	FP61
d	Expérience	0,7762	0,7902	0,7978	0,6246	0,7590	0,7948	0,8177	0,7682	0,7896
	Corrélation	0,7774	0,7875	0,7645	0,6635	0,7557	0,7864	0,7962	0,7691	0,7845
	Ecart absolu (%)	0,15	0,34	4,35	1,93	0,43	0,45	2,09	0,11	0,11
T _{inav} (K)	Expérience	448,15	473,15	488,15	335,15	415,15	470,65	485,65	412,15	469,15
	Corrélation	454,05	478,25	487,15	340,36	426,07	480,90	492,40	433,70	480,60
	Ecart absolu (%)	1,31	1,07	0,20	1,55	2,63	2,17	1,38	5,22	2,44
T _s (dyne/cm)	Boundi	22,28	26,63	26,71	18,04	24,78	26,80	28,10	24,80	26,60
	Corrélation	25,56	26,37	25,53	18,10	25,15	26,40	26,90	24,90	26,30
	Ecart absolu (%)	2,73	0,97	4,41	0,33	1,49	1,49	4,27	0,40	1,12
V _m (m ³ /kmol)	Riazi - Daubert	184,83	200,66	216,65	130,58	168,63	196,70	199,40	163,80	197,80
	Corrélation	182,85	199,76	218,18	128,97	168,01	202,70	208,80	169,30	202,90
	Ecart absolu (%)	1,07	0,44	0,70	1,23	0,36	3,05	4,71	3,35	2,57
V _{100°F} (cP)	API	1,002	1,011	1,302	0,542	0,792	1,035	1,250	0,644	1,012
	Corrélation	0,893	1,081	1,259	0,574	0,822	1,103	1,271	0,692	1,094
	Ecart absolu (%)	10,87	6,92	3,30	5,90	3,78	6,57	1,68	7,45	8,10
V _{210°F} (cP)	API	0,614	0,709	0,771	0,409	0,440	0,573	0,649	0,430	0,563
	Corrélation	0,576	0,672	0,684	0,389	0,426	0,524	0,582	0,372	0,520
	Ecart absolu (%)	6,18	5,21	11,28	4,88	3,18	8,55	1,03	1,34	7,63

(Où F_{Pi} représentent des fractions pétrolières)**Propriétés thermiques**

Dans cette partie, les propriétés thermiques sont étudiées. Il s'agit de la chaleur de combustion ou pouvoir calorifique, de la chaleur latente de vaporisation et de la température de congélation. Ces grandeurs sont nécessaires pour caractériser le comportement des produits du pétrole et constituent des critères décisifs dans certaines de leurs applications, comme source d'énergie, en tant que carburant, etc.

Nous avons établi deux équations :

- Pour la chaleur latente de vaporisation et la température de congélation :

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.41)$$

- Pour la chaleur de combustion :

$$\theta = a + bN + cN^2 + dN^3 \quad (2.42)$$

Les valeurs des coefficients de ces deux équations sont reportées au tableau 2.14.

Tableau 2.14 Coefficients des équations 2.41 et 2.42

Propriétés	Coefficients	Familles chimiques				
		n-paraffine	Iso-paraffine	l-oléfine	Naphtène	Aromatique
H_c	a	276,298	211,918	116,130	20,1263	- 624,251
	b	646,098	657,322	646,220	648,482	646,057
	c	0,48359	- 0,0254277	0,476573	0,287623	0,413399
	d	- 0,00750182	- 0,000502177	- 0,0073872	- 0,00313949	- 0,00520792
H_v	a	53,05046862	- 6,41324	- 17,868432	- 12,1958026	4,450224
	b	264,5871548	207,41169	174,657490	101,7782663	83,741201
	c	66,381549	112,82113	42,547446	10,011688	13,86956
	d	- 0,33208997	- 0,54279624	- 0,51776492	- 0,73368784	- 0,94505597
T_{cg}	a	- 770,53861	- 243,74027	18,817814	42,738796	162,20484
	b	1180,7893	675,15745	353,03348	321,49759	177,82081
	c	1,3256327	4,8971251	9,1970357	10,277102	15,485925
	d	- 0,876837	- 0,95684496	- 1,8089199	- 2,0254526	- 3,7735526

Les figures 2.15 à 2.17 comparent les différentes méthodes de calcul appliquées à la trentaine de mélanges d'hydrocarbures de composition connue et nous permettent de dire que ces corrélations sont fiables.

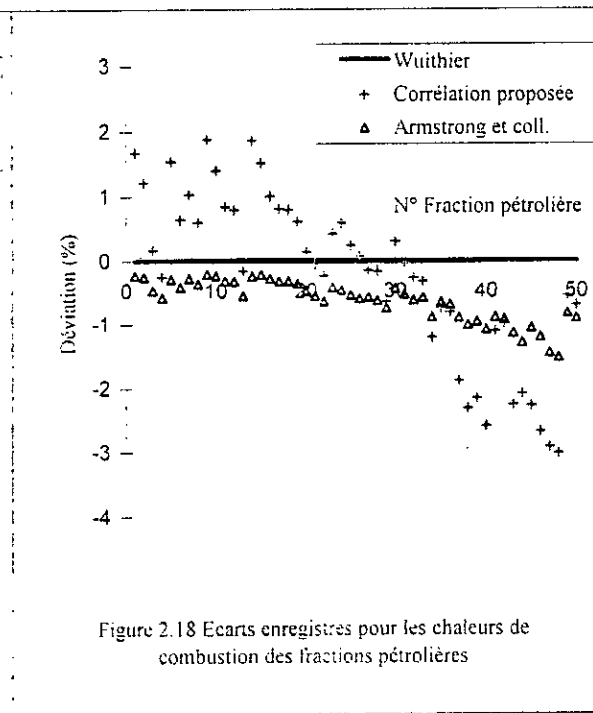
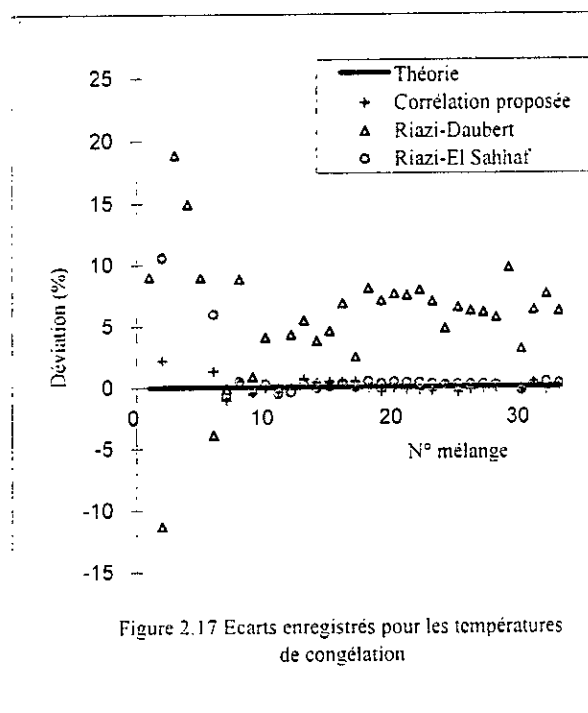
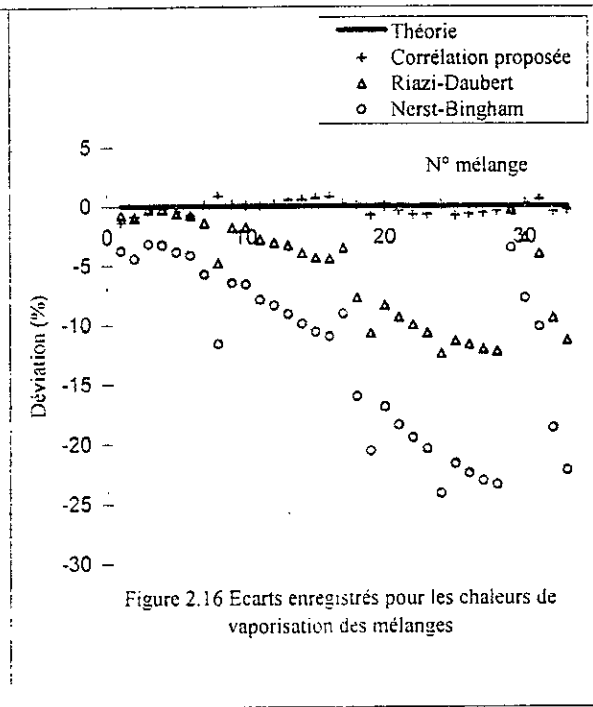
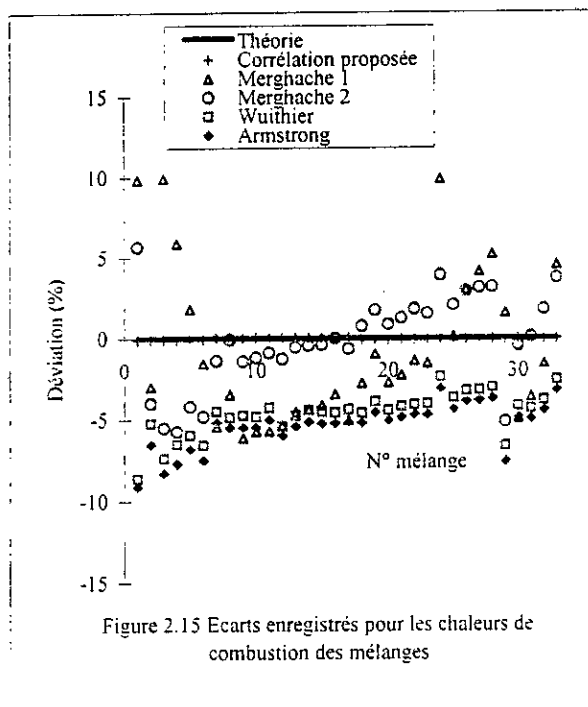
Pour l'identification des fractions pétrolières, la littérature donne plusieurs relations plus ou moins simples. Les équations retenues sont décrites au tableau 2.15.

Tableau 2.15 Equations les plus utilisées pour le calcul des propriétés thermiques

Propriétés	Auteurs	Equations
H_c	Armstrong et coll. (1962) [24]	$\theta = a + b(\text{API} + \text{PA})$
H_c, H_v, T_{cg}	Chitour et coll. (1990) [15]	$\theta = a M + b T_{\text{mav}} + c$
H_c et T_{cg}	Merghache et Chitour (1995) [25]	$\theta = a + b d_s + c d_s^2 + e d_s^3 + f d_s^4$
H_v	Nerst et Bingham (1976) [26]	$\theta = \frac{(a T_{\text{mav}} + b T_{\text{mav}}^2)}{M}$
H_v et T_{cg}	Riazi et Daubert (1980) [23]	$\theta = a T_{\text{mav}}^\alpha \text{SpGr}^\beta$
H_v	Riazi et Daubert (1987) [8]	$\theta = a \exp(b \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \theta_1^e \theta_2^f$ (θ_1, θ_2): couples de propriétés

L'application de ces équations et de nos corrélations aux fractions pétrolières a donné des résultats que nous avons comparés et représentés sur les figures 2.18 à 2.20. Nous reportons quelques valeurs dans le tableau 2.16, à titre d'exemple.

Nous constatons que l'écart moyen absolu enregistré, pour la chaleur de combustion et la chaleur de vaporisation, ne dépasse pas 5%. Pour la température de congélation, il est de 10% et est du même ordre de grandeur par rapport aux autres méthodes de calcul (voir figure 2.20). Ce qui nous conduit à dire que les résultats obtenus pour cette catégorie de propriétés sont satisfaisants.



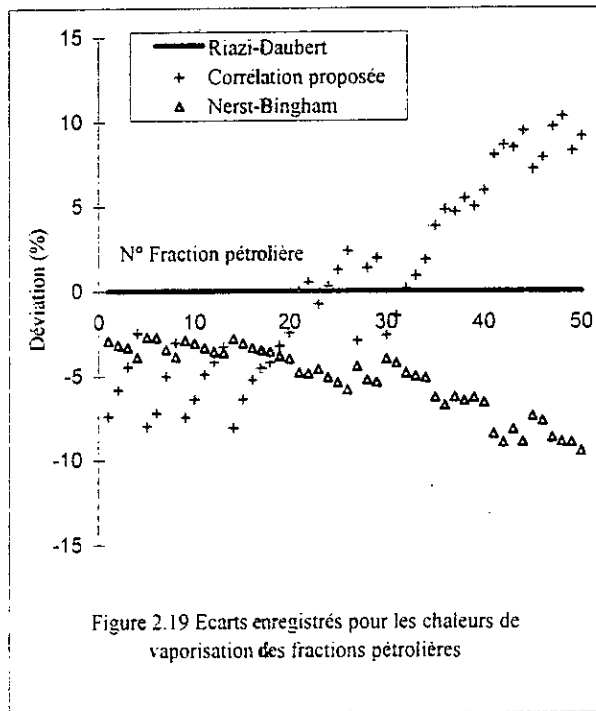


Figure 2.19 Ecarts enregistrés pour les chaleurs de vaporisation des fractions pétrolières

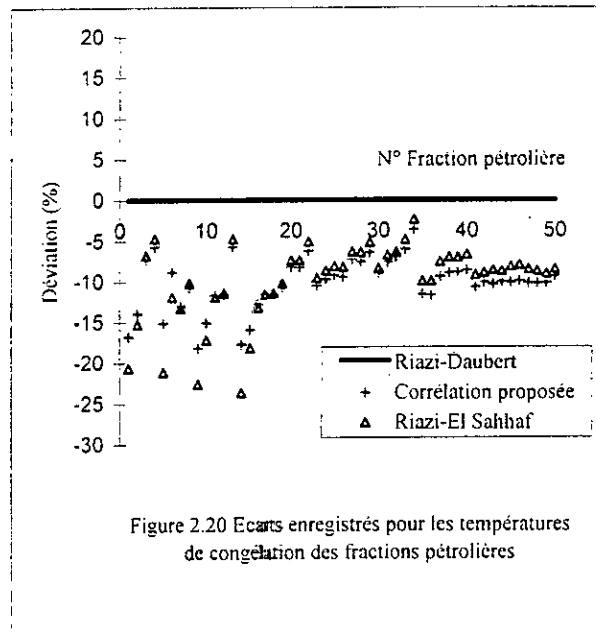


Figure 2.20 Ecarts enregistrés pour les températures de congélation des fractions pétrolières

Tableau 2.16 Comparaison des méthodes de calcul des propriétés thermiques

Propriétés	Méthodes	FP ₃	FP ₆	FP ₁₃	FP ₁₉	FP ₂₁	FP ₂₇	FP ₃₄	FP ₄₆	FP ₅₀
H _c (kJ/mol)	Wuithier [11]	5256,6	4379,9	5665,8	6069,4	7381,0	6826,7	7599,3	11479,9	15414,0
	Proposition	5247,5	4351,6	5674,9	6032,0	7384,41	6836,7	7690,6	11786,9	15521,5
	Ecart absolu (%)	0,17	0,64	0,16	0,61	0,04	0,14	1,20	2,67	0,69
H _v (kJ/mol)	Riazi-Daubert [8]	33,1	28,6	35,2	36,1	41,5	39,6	43,2	54,8	62,2
	Proposition	34,6	30,7	36,3	37,3	41,5	40,8	42,4	50,5	56,5
	Ecart absolu (%)	4,53	7,34	3,12	3,32	0,00	3,03	1,65	7,84	9,16
T _{cg} (K)	Riazi-Daubert [8]	176,3	149,6	188,1	188,3	215,5	208,1	226,8	267,1	292,3
	Proposition	189,1	162,8	198,8	208,5	233,3	223,1	235,0	293,6	319,6
	Ecart absolu (%)	7,26	6,82	5,68	10,72	8,25	7,20	3,61	9,92	9,33

(Où FP_i représentent des fractions pétrolières)

Propriétés critiques

Les propriétés critiques sont d'un intérêt certain. Elles sont nécessaires pour appliquer la loi des états correspondants, pour utiliser les équations d'état et pour déterminer les propriétés thermodynamiques. Leur connaissance est indispensable dans les procédés d'extraction liquide dans le domaine supercritique.

La détermination expérimentale de ces grandeurs nécessite un appareillage sophistiqué et coûteux ainsi qu'une manipulation longue et délicate comme les méthodes de l'ampoule, de l'écoulement, etc. [27]. De plus, elle se limite aux substances de faible masse moléculaire et stables au voisinage des points critiques.

Pour les masses moléculaires élevées, la mesure de ces caractéristiques devient difficile et donne des résultats incertains à cause de la décomposition thermique et de la naissance de certaines réactions aux environs des coordonnées critiques de ces substances.

C'est pour cela que les techniques d'expérimentation ont été remplacées par des méthodes numériques. Les premières recherches remontent à la fin des années 50 avec les travaux de Lydersen sur les méthodes de contribution de groupes [28]. Par la suite, des études différentes ont été menées, liant ces propriétés à d'autres plus accessibles [8, 10, 23, 29 à 34]. Cependant, plusieurs recherches dont certaines récentes reviennent aux méthodes de contribution de groupes.

Les deux corrélations que nous proposons pour ce type de propriétés sont :

- Pour la température critique, la pression critique et le facteur de compressibilité critique :

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.43)$$

- Pour le volume critique :

$$\theta = a + bN \quad (2.44)$$

Nous donnons les valeurs des différents coefficients de ces deux équations dans le tableau 2.17.

Tableau 2.17 Coefficients des équations 2.43 et 2.44 (Propriétés critiques)

		Familles chimiques				
Propriétés	Coefficients	n-paraffine	Iso-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
P _c	a	- 10,3046176	- 1,21052866	0,79870197	- 4,81213014	- 4,96004174
	b	76,71644977	48,9015455	45,5027706	170,949947	329,712958
	c	6,7101415	8,7689578	9,00,129963	2,139151	1,181599
	d	0,89333282	1,4361535	1,6950603	1,0015065	1,0138702
T _c	a	103,75202	196,75343	90,329687	- 158,01284	51,224035
	b	2233,8121	2428,746	2214,5939	2557,2583	1905,8379
	c	98,002306	141,90032	92,094789	83,559087	52,388722
	d	- 0,53374598	- 0,60736232	- 0,53082785	- 0,36096529	- 0,45859314
V _c	a	41,957692	32,373846	30,203666	- 29,425385	- 64,986923
	b	55,713462	55,879231	55,539394	55,908077	55,740385
Z _c	a	0,091531148	0,056144909	- 0,3824355	-0,027155899	0,095600195
	b	0,17400562	0,22362187	0,73082151	0,32542864	0,17640345
	c	21,650267	23,35833	91,039168	32,806391	23,308572
	d	3,1046214	2,0761154	0,82816413	1,4532265	2,8369415

Le calcul des propriétés pseudo-critiques des mélanges de composition connue a donné des résultats que nous avons comparés aux valeurs obtenues par d'autres méthodes. Cette comparaison, qui concerne trente trois mélanges, est représentée aux figures 2.21 à 2.24 qui montrent que les écarts enregistrés par nos corrélations sont relativement faibles.

En ce qui concerne le calcul des coordonnées pseudo-critiques des fractions pétrolières, nous avons retenu les propositions les plus connues que nous donnons dans le tableau 2.18, ci-dessous.

Tableau 2.18 Autres méthodes (Propriétés pseudo-critiques des fractions pétrolières)

Propriétés	Auteurs	Equations
P _{pc} T _{pc} et Z _{pc}	Lee et Kesler (1976) [35]	$\ln P_{pc} = 83634 - 0,566/SpGr - (0,24244 - 2,2898/SpGr + 0,11857 SpGr^2) 10^{-3} T_{mav}$ $+ (1,4685 + 3,648/SpGr + 1,6977 SpGr^2) 10^{-10} T_{mav}^3$
	Lee et Kesler (1975) [36]	$T_{pc} = 341,7 + 811 SpGr + (0,4244 + 0,1174 SpGr) T_{mav}$ $+ (0,4669 - 3,2623 SpGr) 10^5/T_{mav}$ $Z_{pc} = 0,291 - 0,080 \omega$
P _{pc} , T _{pc} V _{pc} et Z _{pc}	Riazi et Daubert (1980) [23]	$\theta = a T_{mav}^\alpha SpGr_s^\beta$
P _{pc} , T _{pc} V _{pc} et Z _{pc}	Riazi et Daubert (1987) [8]	$\theta = a \exp(b \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \theta_1^\alpha \theta_2^\beta$ $(\theta_1, \theta_2): \text{couples de propriétés dont dépendent les valeurs des constantes}$
P _{pc} T _{pc} V _{pc} et Z _{pc}	Watanasiri et coll. (1985) [37]	$\ln P_{pc} = 3,9543 + 0,70682 (T_{pc}/V_{pc})^{0,8} - 4,84 M/T_{pc} - 0,15919 T_{mav}/M$ $\ln T_{pc} = - 93,906 10^{-5} T_{mav} + 0,03095 \ln M + 1,11067 \ln T_{mav}$ $+ M (0,07815 SpGr^{1/2} - 0,061061 SpGr^{1/3} - 0,016943 SpGr)$ $\ln V_{pc} = 80,4479 - 129,8083 SpGr + 63,1750 SpGr^2 - 13,1750 SpGr^3$ $+ 1,10108 \ln M + 42,1958 \ln SpGr$

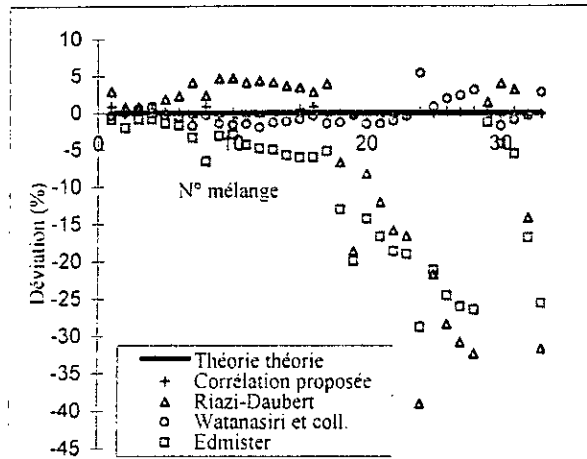


Figure 2.21 Ecarts enregistrés pour les facteurs de compressibilité critiques des mélanges d'hydrocarbures

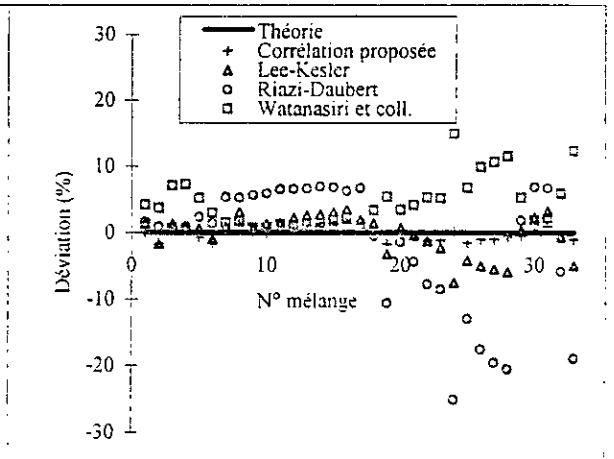


Figure 2.22 Ecarts enregistrés pour les pressions critiques des mélanges

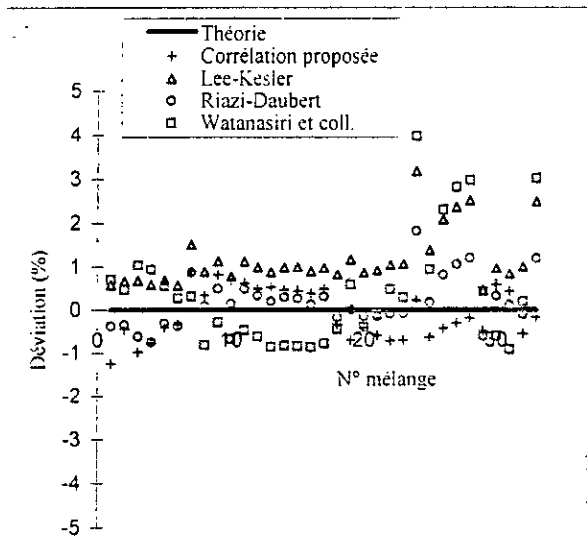


Figure 2.23 Ecarts enregistrés pour les températures critiques des mélanges

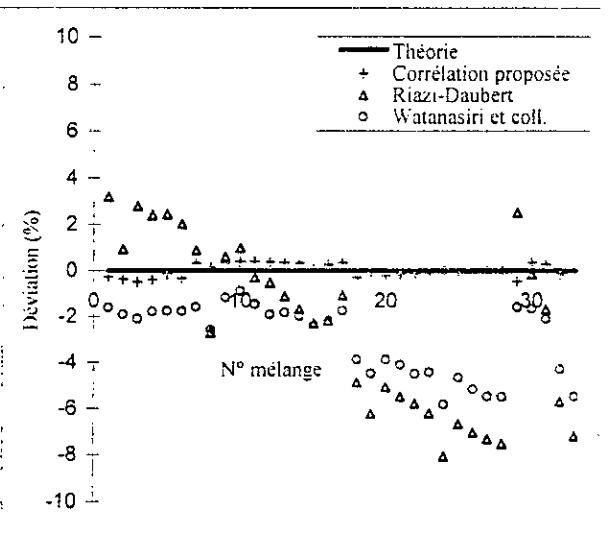


Figure 2.24 Ecarts enregistrés pour les volumes critiques des mélanges

Les deux équations 2.43 et 2.44 nous ont permis de calculer les coordonnées pseudo-critiques des coupes pétrolières. Ces caractéristiques ont été obtenues par pondération des propriétés critiques de chaque constituant (paraffinique, naphénique et aromatique) et ont été comparées à celles données par les méthodes citées au tableau 2.18, comme le montrent les figures 2.25 à 2.28.

Nous précisons que les écarts sont calculés par rapport aux résultats obtenus par la méthode de Riazi-Daubert (1987) [8] que nous avons prise comme référence. Nous remarquons qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par d'autres méthodes de calcul. Dans le cas de la température et du volume critiques, l'écart moyen ne dépasse pas 3,5%. Il est de 5% pour la pression et le facteur de compressibilité, pour lesquels nous avons enregistré des déviations élevées pour les coupes lourdes du pétrole aux températures moyennes d'ébullition supérieures à 325°C.

Le tableau 2.19 reprend quelques résultats de cette comparaison.

Tableau 2.19 Comparaison des valeurs des propriétés pseudo-critiques de différentes fractions pétrolières.

Propriétés	Méthodes	FP ₄	FP ₈	FP ₁₂	FP ₁₉	FP ₂₁	FP ₂₃	FP ₂₇	FP ₂₈	FP ₃₃
P _{pc} (bar)	Riazi et Daubert	25,9	24,8	26,4	25,1	21,2	21,5	22,9	19,8	20,9
	Proposition	25,6	25,0	26,5	25,3	21,3	21,8	22,9	19,9	20,8
	Ecart absolu (%)	1,15	0,80	0,37	0,79	0,47	1,39	0,00	0,50	0,47
T _{pc} (K)	Riazi et Daubert	608,5	601,6	582,1	598,0	653,6	641,3	636,6	674,7	667,0
	Proposition	618,6	616,8	600,3	613,7	660,3	651,9	644,3	680,1	671,6
	Ecart absolu (%)	1,65	2,52	3,12	2,62	1,02	1,65	1,20	0,80	6,89
V _{pc} (m ³ /kmol)	Riazi et Daubert	506,4	519,6	482,4	511,8	628,8	613,7	578,6	683,3	648,9
	Proposition	537,3	541,0	503,1	533,4	653,5	633,4	606,4	705,7	674,6
	Ecart absolu (%)	6,10	4,11	4,29	4,22	3,92	3,21	4,80	3,27	3,96
Z _{pc}	Riazi et Daubert	0,259	0,257	0,263	0,258	0,246	0,247	0,251	0,242	0,244
	Proposition	0,255	0,255	0,257	0,255	0,245	0,247	0,250	0,240	0,243
	Ecart absolu (%)	1,54	0,77	2,28	1,16	0,40	0,00	0,39	0,82	0,40

(Où F_{Pi} représentent des fractions pétrolières)

Les propriétés thermodynamiques

Dans cet ensemble de propriétés, nous étudierons la capacité calorifique, l'enthalpie, l'enthalpie de formation et l'entropie. Ces grandeurs sont à la base des calculs d'équilibre et des calculs des échanges de chaleur dans les systèmes comportant ou non une réaction chimique. Elles s'obtiennent de manière empirique à partir de corrélations établies par différents chercheurs.

La méthode de contribution de groupe, que nous proposons, trouve sa justification dans la nature même de ces propriétés qui dérivent des énergies cinétiques internes de la molécule. L'équation élaborée est sous une forme polynomiale du nombre d'atomes de carbone :

$$\theta = a + bN + cN^2 + dN^3 \quad (2.45)$$

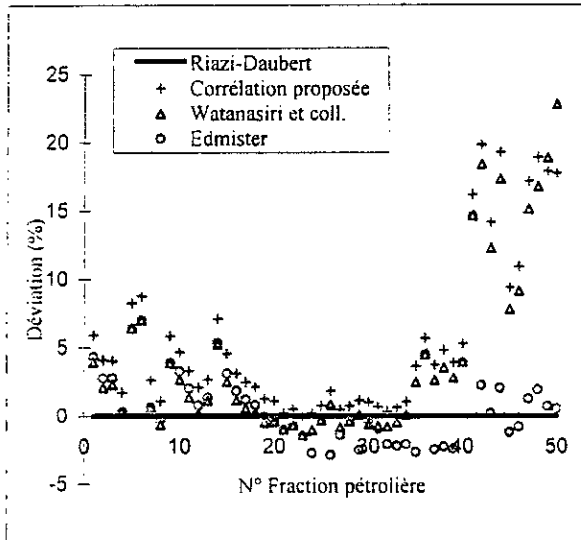


Figure 2.25 Ecarts enregistrés pour les facteurs de compressibilité critique des fractions pétrolières

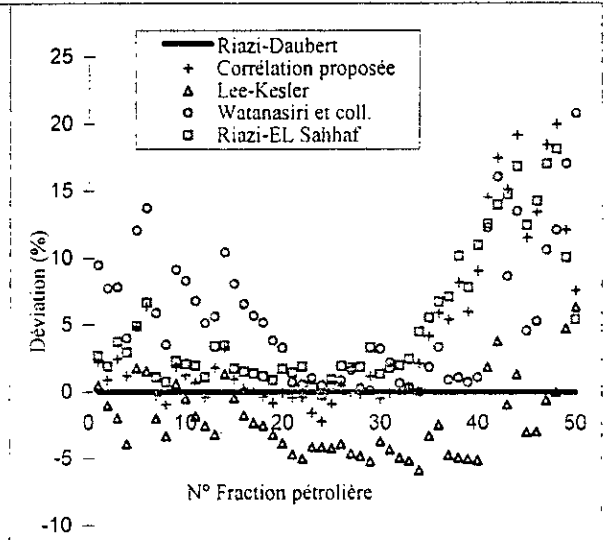


Figure 2.26 Ecarts enregistrés pour les pressions critiques des fractions pétrolières

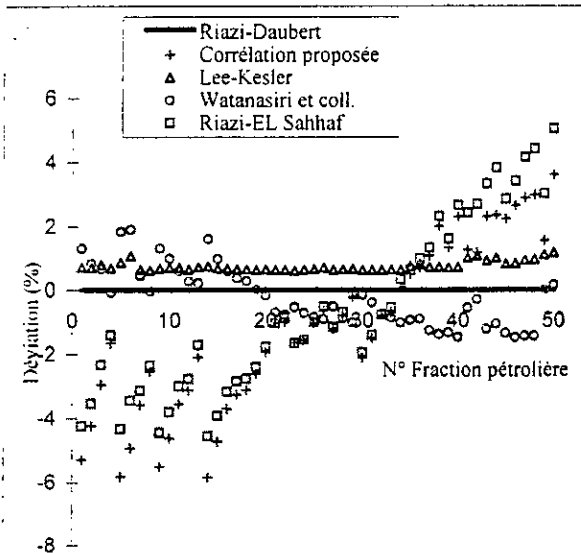


Figure 2.27 Ecarts enregistrés pour les températures critiques des fractions pétrolières

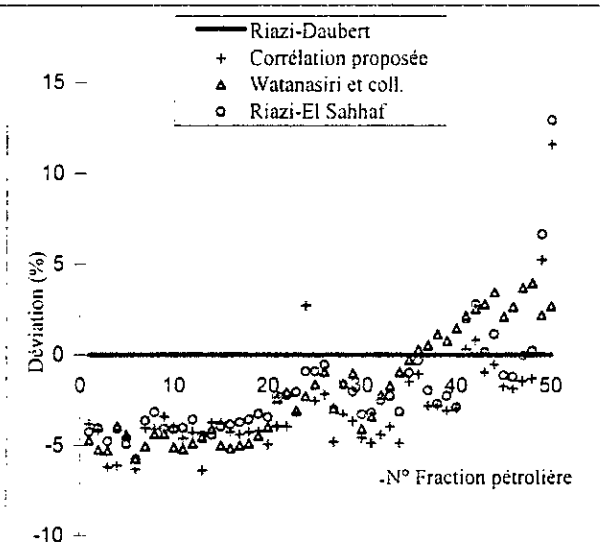


Figure 2.28 Ecarts enregistrés pour les volumes critiques des fractions pétrolières

Les coefficients de cette équation sont donnés au tableau 2.20, pour chaque propriété et pour chaque famille d'hydrocarbure étudiées.

Tableau 2.20 Valeurs des coefficients de l'équation 2.45 pour le calcul des propriétés thermodynamiques.

Propriétés	Coefficients	Familles chimiques				
		n-paraffine	Iso-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
C_p	a	4,832523849	7,891028	- 4,896526	- 44,216611	- 60,807854
	b	23,08950711	22,520998	22,875256	26,658451	24,050279
	c	- 0,012045986	$1,859598 \cdot 10^{-2}$	$- 3,486397 \cdot 10^{-4}$	- 0,1970655	$- 6,025028 \cdot 10^{-2}$
	d	$19,8196 \cdot 10^{-5}$	$- 3,099334 \cdot 10^{-4}$	$6,125165 \cdot 10^{-6}$	$3,23030 \cdot 10^3$	$9,746174 \cdot 10^{-4}$
$H_{298K}^0 - H_0^0$	a	224,063799	2780,753138	1132,217573	- 4119,144423	- 12045,927267
	b	4259,843962	4154,393305	4154,393305	$3,436321 \cdot 10^3$	4422,238762
	c	- 5,541430	$- 5,456908 \cdot 10^{-11}$	$- 5,456908 \cdot 10^{-11}$	36,61307	- 13,342611
	d	$9,148996 \cdot 10^{-2}$	$7,648460 \cdot 10^{-13}$	$7,648460 \cdot 10^{-13}$	- 0,5911381	0,211520
$H_{f,298K}^0$	a	- 43,44470293	- 51,890950	82,020611	3,191404	200,928699
	b	- 20,63239874	- 20,332520	- 20,619961	- 22,465973	- 21,970164
	c	0,001188612	$- 1,409259 \cdot 10^{-2}$	$1,595699 \cdot 10^{-3}$	0,1015325	$6,746771 \cdot 10^{-2}$
	d	$- 2,00246 \cdot 10^{-5}$	$2,262777 \cdot 10^{-4}$	$- 7,868482 \cdot 10^{-6}$	$- 1,72443 \cdot 10^{-3}$	$- 1,067114 \cdot 10^{-3}$
S_{298K}^0	a	154,4153849	153,574958	150,997556	63,785732	18,029710
	b	39,0724205	37,292857	38,939532	39,936399	44,439004
	c	- 0,006486232	$8,609413 \cdot 10^{-2}$	$6,256503 \cdot 10^{-4}$	$- 5,5568 \cdot 10^{-3}$	- 0,2874067
	d	$1,08404 \cdot 10^{-4}$	$- 1,409601 \cdot 10^{-3}$	$- 1,080149 \cdot 10^{-5}$	$9,626074 \cdot 10^{-4}$	$4,733563 \cdot 10^{-3}$

Ces propriétés correspondent aux quantités de chaleur reçues ou dégagées par les différents systèmes. Connaître leurs évolutions avec la température est essentielle et nous permettra de juger sur la possibilité ou l'impossibilité d'une transformation et de nous renseigner sur les changements de phases.

L'évaluation de cette variation est donnée par l'équation reliant ces propriétés à la température :

$$\theta = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (2.46)$$

où les coefficients A, B, C et D sont corrélés avec le nombre d'atomes de carbone et dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure. Ils s'écrivent sous la forme polynomiale :

$$a_1 + b_1 N + c_1 N^2 + d_1 N^3 \quad (2.47)$$

Nous avons reporté aux tableaux 2.21 à 2.24, les différentes valeurs des coefficients A, B, C et D pour la capacité calorifique, l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie de formation.

Tableau 2.21 Coefficients pour le calcul à différentes températures de la capacité calorifique.

		A	B	C	D
n-paraffines	a ₁	-1,524411 E-01	1,787270 E-02	7,670649 E-06	-5,01220 E-09
	b ₁	-7,106164 E-01	9,395795 E-02	-5,324431 E-05	1,165878 E-08
	c ₁	-5,104769 E-13	1,563474 E-15	-2,208621 E-18	8,846928 E-22
	d ₁	1,047880 E-14	-3,860911 E-17	4,911861 E-20	-1,885936 E-23
i-paraffines	a ₁	-5,210526	4,899140 E-02	-3,075953 E-05	8,334137 E-09
	b ₁	-7,106164 E-01	9,395795 E-02	-5,324431 E-05	1,165878 E-08
	c ₁	-3,856221 E-13	2,417907 E-16	-9,642088 E-19	5,916158 E-22
	d ₁	7,057521 E-15	-9,579624 E-18	2,013960 E-20	-1,124236 E-23
1-oléfines	a ₁	3,090423653	-0,035366337	3,03618 E-05	-8,40856 E-09
	b ₁	-0,710616408	0,093957949	-5,32443 E-05	1,16588 E-08
	c ₁	-4,68526 E-13	1,36433 E-15	-2,29113 E-18	7,77131 E-22
	d ₁	1,03332 E-14	-3,75246 E-17	5,35625 E-20	-1,80769 E-23
n-alkylcyclohexanes	a ₁	-7,521876 E+01	1,025009 E-01	-7,139805 E-06	-1,609262 E-08
	b ₁	2,535592	1,004708 E-01	-6,840869 E-05	1,824041 E-08
	c ₁	-1,679087	-3,419257 E-04	7,883127 E-07	-3,409682 E-10
	d ₁	2,734114 E-03	5,672304 E-06	-1,294910 E-08	5,583332 E-12
n-alkylbenzènes	a ₁	-3,851870 E+01	-7,250322 E-02	4,860698 E-06	5,945165 E-09
	b ₁	1,418120	8,987330 E-02	-5,024870 E-05	1,086384 E-08
	c ₁	-1,100998 E-01	2,146748 E-04	-1,588560 E-07	4,230126 E-11
	d ₁	1,796760 E-03	-3,545554 E-06	2,641092 E-09	-7,051233 E-13

Tableau 2.22 Coefficients pour le calcul à différentes températures de l'enthalpie.

		A	B	C	D
n-paraffines	a ₁	1,996750 E+02	6,516722	3,039711 E-03	2,242435 E-06
	b ₁	-3,039847 E+01	4,078029	3,600725 E-02	-8,012665 E-06
	c ₁	1,919066 E-11	-1,970327 E-13	-3,210645 E-16	2,375635 E-20
	d ₁	-3,411526 E-13	3,448126 E-15	3,529895 E-18	1,613694 E-22
i-paraffines	a ₁	4,049545 E+01	-1,216335	2,695240 E-03	7,839630 E-06
	b ₁	-6,046875	2,555195	4,342445 E-02	-1,325283 E-05
	c ₁	5,744497 E-01	4,952479 E-02	-3,173256 E-04	2,330515 E-07
	d ₁	-9,350694 E-03	-8,295188 E-04	5,282303 E-06	-3,876669 E-09
1-oléfines	a ₁	1,647246 E+02	7,616449	-1,947128 E-02	6,613343 E-06
	b ₁	-3,033913 E+01	4,079376	3,600291 E-02	-8,010273 E-06
	c ₁	1,619375 E-11	-1,356713 E-13	-3,928532 E-16	5,847717 E-20
	d ₁	-2,793522 E-13	2,146856 E-15	5,282438 E-18	-6,679743 E-22
n-alkylcyclohexanes	a ₁	1,600379 E+03	-2,988323E+01	5,958545 E-03	5,154998 E-06
	b ₁	-3,086445 E+02	2,590548	4,144902 E-02	-1,042311 E-05
	c ₁	1,452580 E+01	7,148289 E-02	-2,711562 E-04	1,205205 E-07
	d ₁	-2,387833 E-01	-1,101408 E-03	4,304606 E-06	-1,919726 E-09
n-alkylbenzènes	a ₁	1,985295 E+02	-2,666701E+01	-5,393309 E-02	1,065040 E-05
	b ₁	-5,435649 E+01	5,295566	3,529232 E-02	-7,830679 E-06
	c ₁	1,248846	-6,152523 E-02	3,725249 E-05	-9,754204 E-09
	d ₁	-2,048938 E-02	9,865496 E-04	-6,114225 E-07	1,634026 E-10

Tableau 2.23 Coefficients pour le calcul à différentes températures de l'entropie.

		A	B	C	D
n-paraffines	a ₁	1,587746 E+02	2,680235 E-02	-2,251740 E-06	-2,129494
	b ₁	-4,579399	7,235523 E-02	-1,217509 E-05	4,060844
	c ₁	-9,837818 E-04	3,971383 E-07	5,784853 E-10	-1,020192 E-03
	d ₁	2,103302 E-05	-4,565579 E-09	-1,018793 E-11	1,611433 E-05
i-paraffines	a ₁	1,559358 E+02	-2,907127 E-03	1,694745 E-05	-5,143998 E-01
	b ₁	1,979999	9,007794 E-02	-2,130890 E-05	1,812970 E-02
	c ₁	2,786772 E-01	-4,712693 E-04	2,983205 E-07	-1,362103 E-02
	d ₁	-4,691908 E-03	7,762879 E-06	-4,932074 E-09	2,439365 E-04
1-oléfines	a ₁	1,465620 E+02	-2,638991 E-02	6,634562 E-06	2,048242
	b ₁	-4,594105	7,236436 E-02	-1,216466 E-05	4,040958
	c ₁	5,073396 E-11	2,759385 E-14	-8,415203 E-18	-1,021590 E-11
	d ₁	-8,814598 E-13	-4,830037 E-16	1,468955 E-19	1,773639 E-13
n-alkylcyclohexanes	a ₁	5,139406 E+02	1,342610 E-01	-2,107058 E-05	-8,570108 E+01
	b ₁	-4,303875 E+01	6,471078 E-02	-1,170735 E-05	1,134912 E+01
	c ₁	1,939075	3,644580 E-04	-1,455027 E-08	-3,686550 E-01
	d ₁	-3,104664 E-02	-5,566852 E-06	1,269824 E-10	5,903132 E-03
n-alkylbenzènes	a ₁	1,549219 E+02	-1,526959 E-01	3,681411 E-05	-1,851715 E+01
	b ₁	4,097545	7,949917 E-02	-1,563930 E-05	3,411019
	c ₁	-4,382755 E-01	-3,599787 E-04	1,752229 E-07	3,193151 E-02
	d ₁	7,018371 E-03	5,767028 E-06	-2,806126 E-09	-5,133317 E-04

Tabelau 2.24 Coefficients pour le calcul à différentes températures de l'enthalpie de formation.

		A	B	C	D
n-paraffines	a ₁	-3,763357 E+01	-2,189408 E-02	2,547984 E-06	1,942873 E-09
	b ₁	-1,519543 E+01	-2,293589 E-02	1,619363 E-05	-3,251168 E-09
	c ₁	-2,437769 E-04	2,258101 E-06	-4,961485 E-09	2,461563 E-12
	d ₁	4,062949 E-06	-3,763502 E-08	8,269141 E-11	-4,102605 E-14
i-paraffines	a ₁	-4,247767 E-02	-3,031213 E-05	4,686118 E-09	5,675549 E-12
	b ₁	-1,532836 E-02	-2,273011 E-05	1,895811 E-08	-5,472563 E-12
	c ₁	4,650769 E-06	3,723253 E-08	-2,747227 E-10	2,008721 E-13
	d ₁	-7,703235 E-08	-6,288739 E-10	4,585019 E-12	-3,349358 E-15
1-oléfines	a ₁	8,102705 E+01	7,557329 E-03	-1,942287 E-05	6,607813 E-09
	b ₁	-1,519952 E+01	-2,290392 E-02	1,612539 E-05	-3,218573 E-09
	c ₁	2,354579 E-13	3,813420 E-16	-5,509923 E-20	-8,672796 E-24
	d ₁	-3,458560 E-15	-5,556217 E-18	-6,489388 E-23	3,933346 E-25
n-alkylcyclohexanes	a ₁	8,7989	-2,4625 E-02	-3,9000 E-06	9,7100 E-09
	b ₁	-1,6584 E+01	-2,5456 E-02	2,3700 E-05	-6,6000 E-09
	c ₁	7,7631 E-02	1,3278 E-04	-4,0000 E-07	1,7800 E-10
	d ₁	-1,3407 E-03	-2,1712 E-06	6,5000 E-09	-2,9000 E-12
n-alkylbenzènes	a ₁	209,3997421	0,056708148	-4,98932 E-05	1,06954 E-08
	b ₁	-20,61406175	-0,021303165	1,48592 E-05	-2,83968 E-09
	c ₁	0,282569519	-8,11836 E-05	6,25674 E-08	-1,77448 E-11
	d ₁	-0,004643172	1,31363 E-06	-1,00552 E-09	2,77152 E-13

Les résultats, pour les mélanges d'hydrocarbures de composition connue, sont représentés aux figures 2.29 à 2.32 et montrent que, dans la plupart des cas, nos équations donnent une meilleure précision.

L'application au calcul des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières a été aussi examinée. Il en résulte les figures 2.33 à 2.35 où nous procédons à une comparaison avec différents modèles.

Toutefois, il faut noter que pour certaines grandeurs, l'enthalpie à 298K et 1000K, nous n'avons pas pu tester la validité des équations proposées à cause du manque de données expérimentales ou théoriques. Nous les avons donc uniquement calculées. Le tableau 2.25 décrit quelques résultats de cette section.

Tableau 2.25 Calcul des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières.

Propriétés	Méthodes	FP ₂₁	FP ₂₃	FP ₂₈	FP ₃₁	FP ₃₆	FP ₄₁	FP ₄₃	FP ₄₅	FP ₅₀
$C_{P,298K}^0$ (j/mol.K)	API [19]	244,4	240,5	265,3	216,2	354,8	465,5	428,3	377,5	552,8
	Proposée	244,4	238,0	264,7	216,5	354,9	458,7	434,8	387,2	532,6
	Ecart absolu	0,00	1,03	0,22	0,14	0,03	1,89	1,51	2,57	3,65
$C_{P,1000K}^0$ (j/mol.K)	API [19]	543,3	541,8	581,4	488,5	772,2	1015,9	943,7	825,6	1202,9
	Proposée	577,4	562,3	625,5	514,8	822,7	1054,6	1004,6	898,4	1218,2
	Ecart absolu	6,27	3,78	7,58	5,38	6,54	3,81	6,45	8,81	1,27
S_{298K}^0 (j/mol.K)	Thinh [38]	547,8	537,2	580,6	500,7	737,3	917,0	872,9	790,3	1045,8
	Proposée	549,3	538,8	582,1	502,1	739,3	918,8	874,6	792,0	1047,4
	Ecart absolu	0,27	0,29	0,26	0,28	0,27	0,19	0,19	0,21	0,15
$H_{F,298K}^0$ (kj/mol)	Thinh [38]	-216,2	-216,5	-230,4	-194,2	-329,5	-421,4	-406,1	-363,0	-484,4
	Proposée	-215,9	-216,1	-230,2	-193,8	-329,2	-420,9	-405,6	-362,6	-438,8
	Ecart absolu	0,14	0,18	0,08	0,20	0,09	0,12	0,12	0,11	0,12
$H_{298}^0 - H_0^0$ (j/mol)	Proposée	46642,7	45186,1	50222,8	41494,5	66113,3	85613,8	80244,6	71311,9	99802,7
$H_{1000}^0 - H_0^0$ (j/mol)	Proposée	352249,4	343081,4	381413,8	313404,4	505504,1	650270,9	617962,9	551639,1	752744,1
S_{1000K}^0 (j/mol.K)	Proposée	1040,4	1016,9	1114,4	938,8	1443,1	1823,2	1734,9	1560,4	2093,8
$H_{F,1000K}^0$ (kj/mol)	Proposée	-272,4	-271,6	-290,3	-244,9	-408,3	-521,1	-500,8	-448,0	-599,1

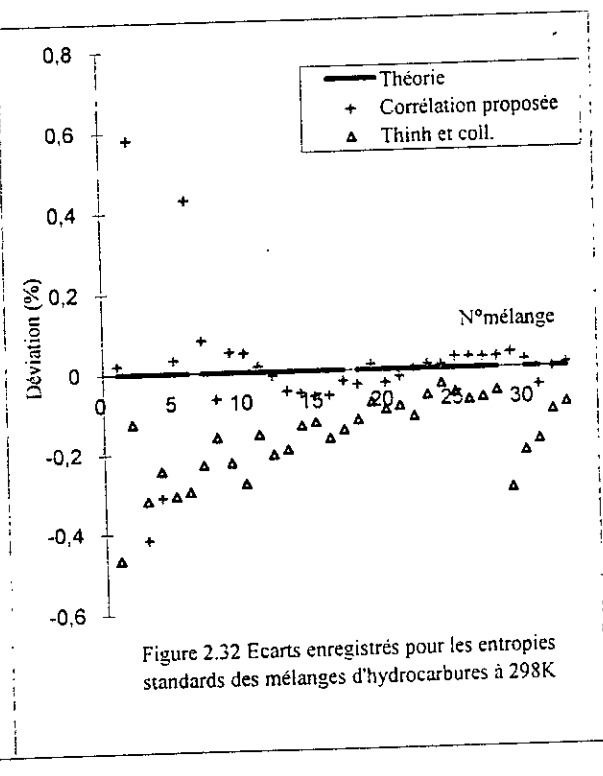
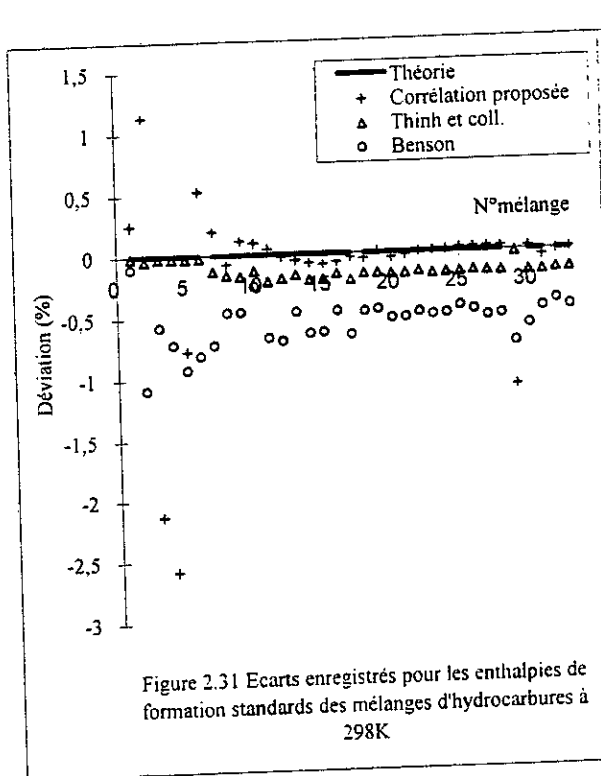
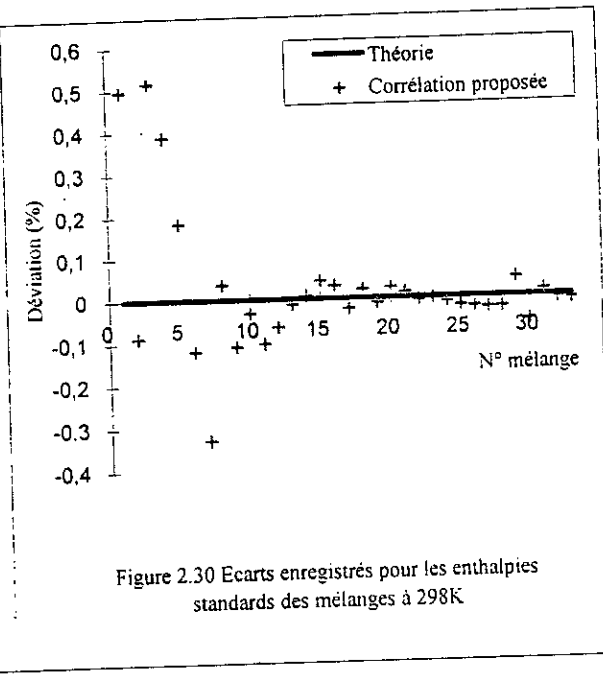
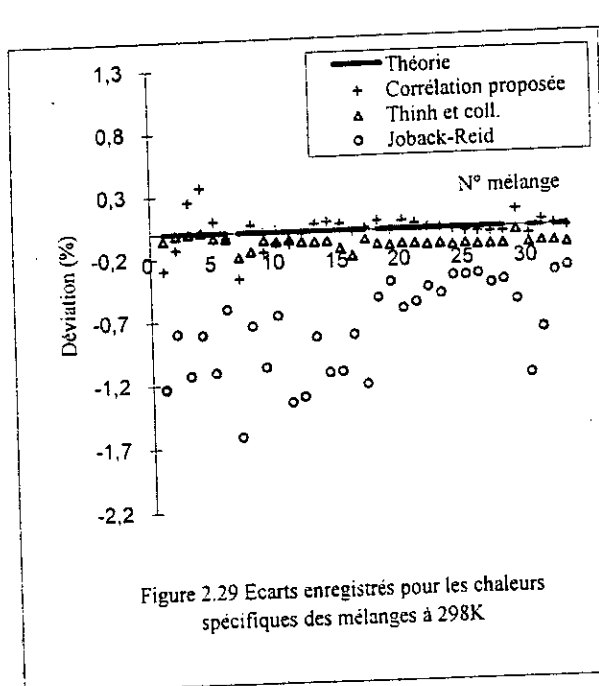
(Où FP_i représentent des fractions pétrolières et, où l'écart absolu moyen est exprimé en %)

Les propriétés optiques

La première propriété étudiée est l'indice de réfraction, déjà défini au chapitre 1, qui est aussi mesuré à la sortie de la colonne du chromatographe pour détecter les différents constituants. La deuxième propriété est l'indice de corrélation qui s'écrit :

$$I = \frac{\left(\frac{n_D^{20}}{n_D^{20}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_D^{20}}{n_D^{20}}\right)^2 + 2} \quad (2.49)$$

Ces deux grandeurs sont utilisées dans les corrélations empiriques pour déterminer la composition des fractions pétrolières, telles que ndM, ndPA, etc., mais aussi pour estimer les propriétés physico-chimiques des corps purs et de leurs mélanges.



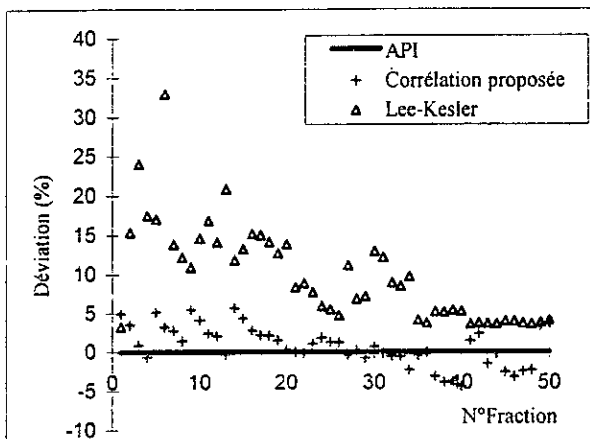


Figure 2.33 Ecarts enregistrés pour le calcul des chaleurs spécifiques des fractions pétrolières à 298K

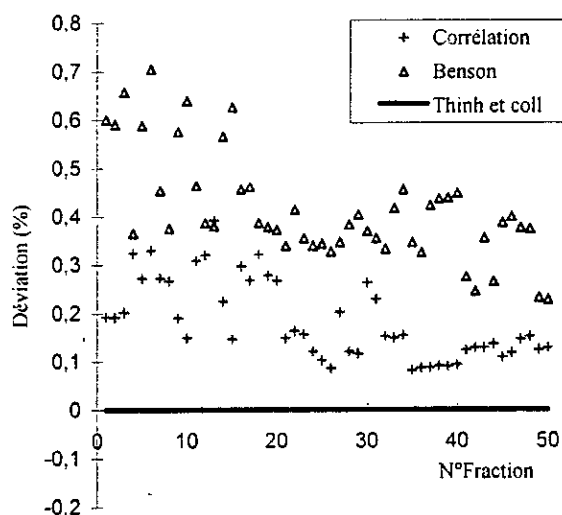


Figure 2.34 Ecarts enregistrés pour le calcul des enthalpies de formation standards des fractions pétrolières à 298K

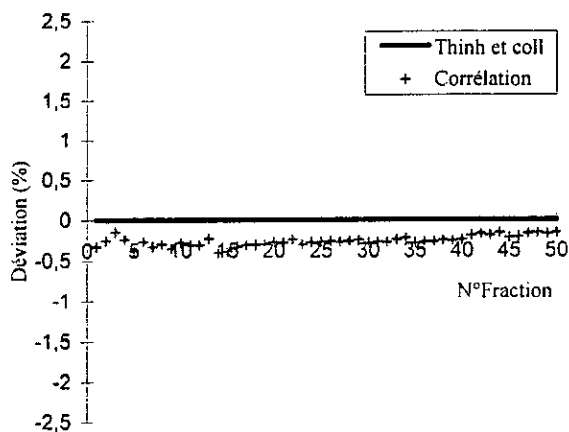


Figure 2.35 Ecarts enregistrés pour le calcul des entropies standards des fractions pétrolières à 298K

L'équation proposée pour estimer ces deux caractéristiques est la suivante:

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.50)$$

où les valeurs des paramètres a, b, c et d sont reportés au tableau 2.26, ci-dessous

Tableau 2.26 Coefficients pour le calcul des propriétés optiques.

		Familles chimiques				
Propriété	Coefficients	n-paraffine	Iso-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
n_D^{20}	a	1,0383849	0,84445497	1,038791	1,4044036	1,4795363
	b	0,43547681	0,62881352	0,43507043	0,063938499	0,032544169
	c	1,9777596	1,2651597	1,7224996	8,998799	7,6142466
	d	-1,1058713	-1,0575605	-1,1276747	-2,1008282	2,7867861
I	a	0,040818064	0,026331802	0,04199724	0,24498191	0,28384193
	b	0,23987703	0,25317957	0,23876683	0,033128033	0,016287165
	c	1,9105053	1,8792132	1,6687457	8,9449987	7,6408208
	d	-1,1293724	-1,1581067	-1,1490129	-2,1176672	2,7840145

Lorsqu'on procède à une comparaison avec plusieurs méthodes de calcul, pour les mélanges de corps purs de composition connue, on obtient les figures 2.36 et 2.37 qui montrent la fiabilité de nos corrélations.

Pour les fractions pétrolières, trois méthodes de calcul, données par la littérature, ont été retenues et sont rassemblées au Tableau 2.27.

Tableau 2.27 Les corrélations les plus utilisées pour le calcul des propriétés optiques.

Auteurs	Equations
Lipkin et Martin [39]	$n_D^{20} = \frac{69,878 d - 0,4044 A + 136,566}{5,543 d - 0,746 A + 126,683} \quad \text{et} \quad I = \frac{\left(n_D^{20}\right)^2 - 1}{\left(n_D^{20}\right)^2 + 2}$ <p>où $A = 55,3 + 3516/(M + 12)$</p>
Riazi et Daubert (1987) [8]	$I = a \exp(b \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \theta_1^\alpha \theta_2^\beta \quad \text{avec} \quad (\theta_1, \theta_2): \text{ couples de propriétés telles que } (d_s, T_m) \text{ et } (d_s, M) \text{ dont dépendent les valeurs des constantes } a, b, c, d, \alpha \text{ et } \beta$ $n_D^{20} = \left(\frac{2I + 1}{2I - 1}\right)^{1/2}$
Riazi et El Sahhaf (1995) [40]	$I = a - \exp(b - c M^d) \quad \text{et} \quad n_D^{20} = \left(\frac{2I + 1}{2I - 1}\right)^{1/2}$

Les résultats de ces trois modèles et de notre corrélation sont comparés à des données expérimentales. Les figures 2.38 et 2.39 mettent en évidence les écarts entre ces différentes valeurs et montrent que la méthode proposée peut très bien remplacer l'expérience et, par conséquent, nous permettre d'avoir un gain de temps considérable.

Pour quelques fractions pétrolières, le tableau 2.28 présente quelques valeurs, à titre de comparaison.

Tableau 2.28 Comparaison des valeurs des propriétés optiques de différentes fractions pétrolières.

Propriétés	Méthodes	FP ₃	FP ₇	FP ₁₂	FP ₁₆	FP ₁₉	FP ₂₃	FP ₃₀	FP ₄₁	FP ₄₉
n_D^{20}	Expérimentale	1,4138	1,4116	1,4165	1,4100	1,4250	1,4354	1,4300	1,4729	1,4683
	Proposée	1,4211	1,4187	1,4224	1,4172	1,4270	1,4368	1,4306	1,4518	1,4535
	Ecart absolu (%)	0,51	0,50	0,41	0,51	0,14	0,09	0,04	1,43	1,00
I	Définition	0,250	0,249	0,251	0,248	0,256	0,261	0,258	0,280	0,278
	Proposée	0,247	0,249	0,250	0,248	0,252	0,256	0,253	0,268	0,269
	Ecart absolu (%)	1,20	0,00	0,39	0,00	1,56	1,91	1,93	4,28	3,23

(Où FP_i représentent des fractions pétrolières)

Les propriétés spécifiques

Elles sont aussi importantes que les caractéristiques déjà étudiées. Ce sont : Le facteur acentrique, le facteur de caractérisation K_{uop} et le point d'aniline.

Le *facteur de caractérisation* K_{uop} , ou facteur de Watson K_w , a été proposé en 1937 par les chercheurs Watson, Nelson et Murphy de la société "Universal Oil Company". Il s'exprime comme suit :

$$K_{uop} = \frac{\left(\frac{T_b}{1,8} \right)^{1/3}}{SpGr} \quad (2.50)$$

Pour les mélanges complexes d'hydrocarbures, tels que les fractions pétrolières, T_b est remplacé par la température moyenne d'ébullition T_{mav} de la coupe.

Ce paramètre définit le caractère chimique aussi bien des corps purs que des fractions pétrolières. Sa valeur varie entre 10 et 13, selon la famille chimique considérée :

- les paraffines ont un K_{uop} de l'ordre de 13
- les naphènes présentent un K_{uop} de l'ordre de 12
- pour les aromatiques, il est de l'ordre de 10.

Le *facteur acentrique* ω a été introduit par Pitzer en 1955 pour caractériser la non-sphéricité des molécules. Il est pratiquement nul pour les substances dont la molécule est sphérique telles que les gaz rares (argon, krypton et xénon) et le méthane. Pour appliquer la loi des états correspondants et utiliser les équations d'états, on a besoin de ce paramètre qui est défini par la relation suivante :

$$\omega = -\log P_r - 1 \quad (2.51)$$

où P_r représente la pression de vapeur réduite à $T_r = 0,7$

Enfin, le *point d'aniline* PA, défini au chapitre 1, sert à caractériser la teneur en aromatique des échantillons pétroliers.

Les corrélations établies pour ces 3 propriétés sont :

- Pour le facteur de caractérisation K_{uop} et le facteur acentrique ω :

$$\theta = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (2.52)$$

- Pour le le point d'aniline PA :

$$\theta = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.53)$$

Dans le tableau 2.29, nous donnons les valeurs des coefficients a, b, c, d et e de ces équations.

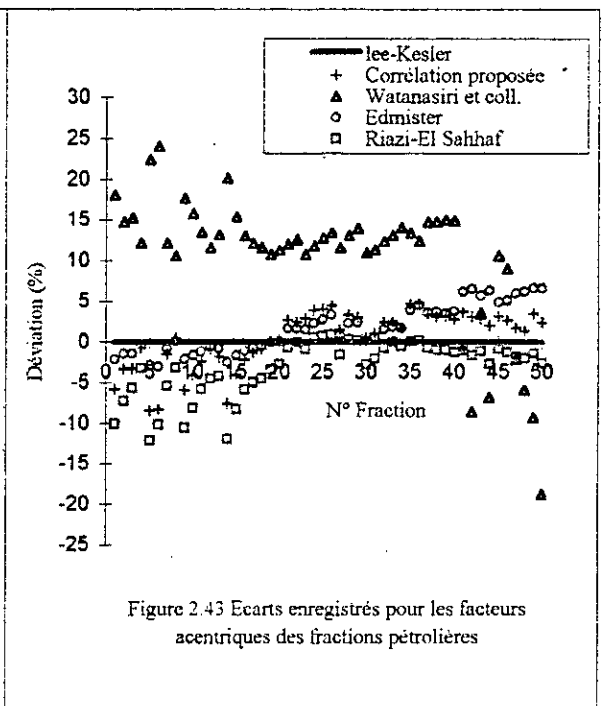
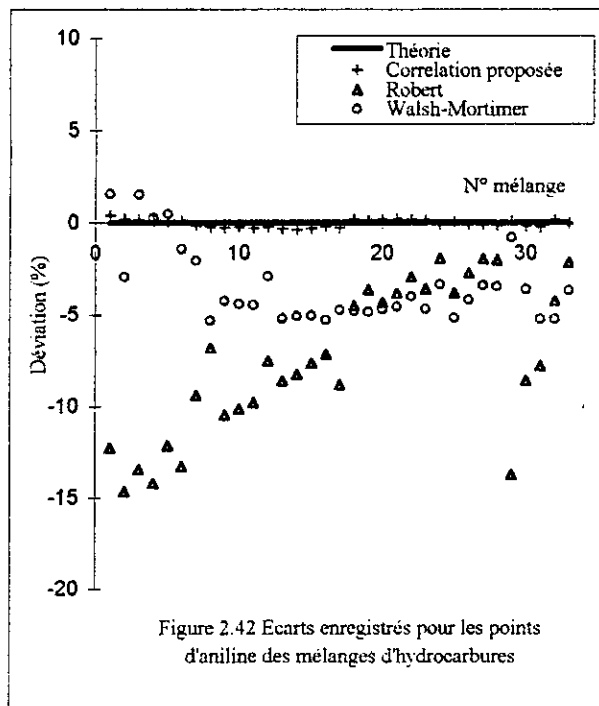
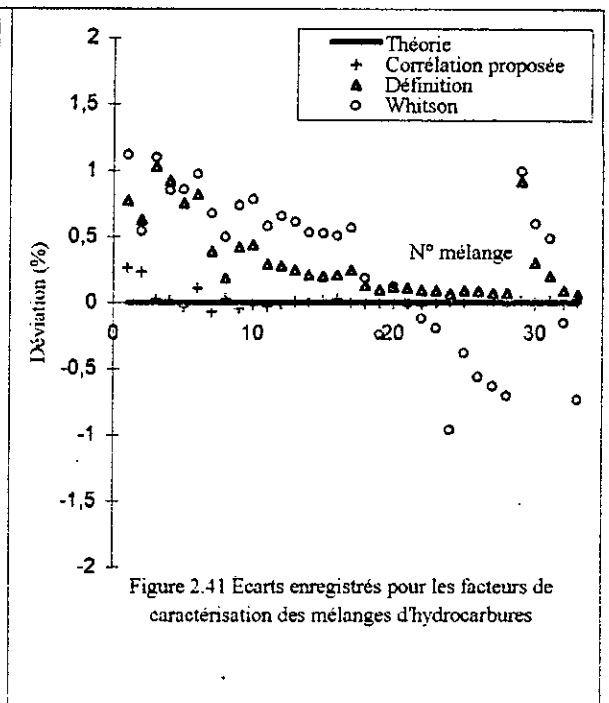
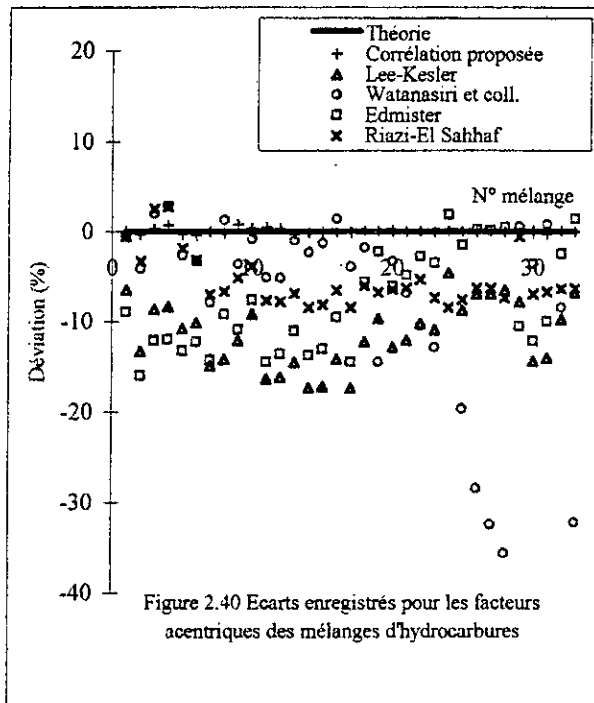
Tableau 2.29 Valeurs des coefficients pour le calcul des propriétés spécifiques.

Propriétés	Coefficient	Familles chimiques				
		n-paraffines	Iso-paraffines	1-oléfines	Naphtènes	Aromatiques
ω	a	-0.079527582	-0.0025974192	-0.08826169	0,31242039	-0.064026088
	b	0.079687325	0,051552277	0.079644349	-0,058323423	0,046877026
	c	-0,0034314834	$7,759696 \cdot 10^{-4}$	$-3,3336539 \cdot 10^{-3}$	0,0085567993	$-1,81745 \cdot 10^{-4}$
	d	$12,7234 \cdot 10^{-5}$	$2,759721 \cdot 10^{-5}$	$11,99689 \cdot 10^{-5}$	$30,27334 \cdot 10^{-5}$	$2,7727473 \cdot 10^{-6}$
	e	$-1,7280608 \cdot 10^{-6}$	$-4,228451 \cdot 10^{-7}$	$1,5894413 \cdot 10^{-6}$	$3,7675247 \cdot 10^{-6}$	$-7,2277381 \cdot 10^{-8}$
K_{uop}	a	13,909486	14,003789	13,229271	9,6887212	6,9049661
	b	-0.33650895	-0.36034753	-0.25047668	0,28659891	0.65480276
	c	0,030147353	0,032094489	0,02465954	-0,011657066	-0,03461062
	d	-0,0010181378	-0,0010793678	-0,00084657811	0,00028317483	0,00095134234
	e	$1,2308944 \cdot 10^{-5}$	$1,2940227 \cdot 10^{-5}$	$1,0230503 \cdot 10^{-5}$	$-2,9508618 \cdot 10^{-6}$	$-1,031009 \cdot 10^{-5}$
PA (K)	a	333,64213	-	260,18679	296,00338	237,028
	b	97,486266	-	187,92038	97,638592	634,49156
	c	22,396911	-	19,723243	12,98634	50,006516
	d	-2,0066929	-	-1,2397374	-2,7272983	-2,3025448

Dans la littérature, nous avons retenu quelques méthodes théoriques, décrites au tableau 2.30, qui serviront de test de comparaison pour les corrélations que nous proposons. Puis, nous suivons le même protocole que pour les autres propriétés, c'est à dire que nous procédons d'abord avec les mélanges de corps purs puis avec les fractions pétrolières.

Aux figures 2.40 à 2.45, nous présentons les différents écarts obtenus, d'abord pour les mélanges de composition connue ensuite pour les fractions pétrolières, successivement pour chaque propriété considéré.

En résumé, la méthode proposée donne les erreurs les plus faibles. A l'exception des fractions pétrolières, où le facteur de caractérisation K_{uop} présente des écarts plus élevés, par rapport à la méthode de Whitson, qui restent cependant acceptables. A titre d'exemple, nous reprenons au tableau 2.31 quelques résultats pour montrer cette comparaison.



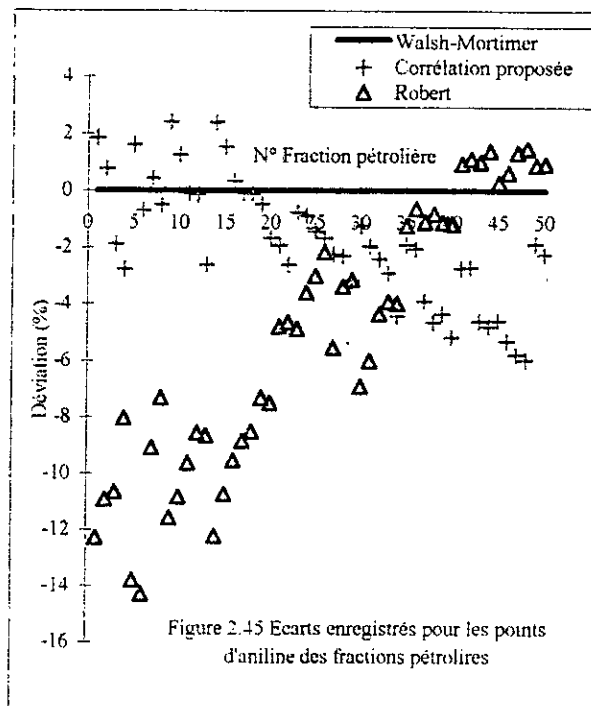
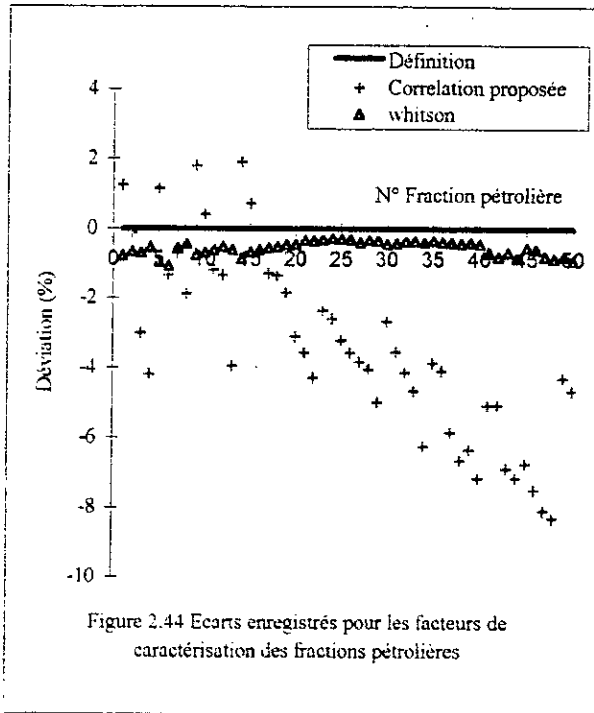


Tableau 2.30 Méthodes de calcul des propriétés spécifiques

Propriétés	Auteurs	Equations
ω	Edmister (1958) [41]	$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_m}{T_c - T_m} \log P_c - 1$
	Watanasiri et coll. (1985) [37]	$\omega = [0,92217 \cdot 10^{-3} T_{\text{mav}} + 0,507288 T_{\text{mav}}/M + 82,904/M + 0,2420 \cdot 10^{-5} (T_{\text{mav}}/\text{SpGr})^2 - 0,2165 \cdot 10^{-4} T_{\text{mav}} M + 0,12611 \cdot 10^{-2} M \text{ SpGr} + 0,1265 \cdot 10^{-4} M^2 - 80,6495 T_{\text{mav}}^{1/3}/M + 0,2016 \cdot 10^{-4} \text{ SpGr} M^2 - 0,3780 \cdot 10^{-2} T_{\text{mav}}^{2/3}/\text{SpGr}^2] (T_{\text{mav}}/M)$
	El-Sahhaf et Riazi [40]	$\omega = a - \exp(b - c M^d)$
K_{uop}	Whiston (1983) [42]	$K_{\text{uop}} = 4,5579 \times M^{0,15178} \times d_s^{0,84573}$
PA	Robert [43]	$PA = \frac{M - 1705,45 n_D^{20} - 792,93 d_4^{20} + 3287}{4,553} + 273,15$
	Mortimer et Walsh [44]	$PA = 68,25 - 1,498 N_{50\%} + \frac{100,5 \times N_{50\%}^{1/3}}{d_4^{20}}$

Tableau 2.31 Comparaison des méthodes de calcul des propriétés spécifiques

Propriétés	Méthodes	FP ₃	FP ₇	FP ₁₂	FP ₁₉	FP ₂₄	FP ₃₀	FP ₄₁	FP ₄₇	FP ₅₀
ω	Lee et Kesler [35]	0,342	0,362	0,377	0,404	0,543	0,419	0,895	0,885	1,013
	Proposée	0,353	0,368	0,381	0,403	0,521	0,417	0,862	0,870	0,989
	Ecart absolu (%)	3,21	1,65	1,06	0,24	4,05	0,47	3,68	1,69	2,36
K_{uop}	Définition	11,90	12,18	12,11	12,07	12,12	11,99	12,29	11,95	12,47
	Proposée	12,25	12,26	12,27	12,30	12,44	12,31	12,91	12,92	13,05
	Ecart absolu (%)	2,94	0,65	1,32	1,90	2,64	2,66	5,04	8,11	4,65
PA (K)	Walsh [44]	326,5	335,2	334,4	335,0	343,7	333,7	363,0	352,9	372,3
	Proposée	332,6	333,8	334,8	336,6	346,7	337,8	372,8	373,3	380,6
	Ecart absolu (%)	1,86	0,41	0,11	0,477	0,87	1,22	2,69	5,78	2,22

(Où FPI représentent des fractions pétrolières)

2.2.2.2 - Méthode d'identification à équation unique

Nous proposons une méthode qui ne nécessite qu'une seule équation et qui arrive à décrire les vingt quatre propriétés. Dans cette démarche, qui est aussi basée sur la contribution du groupement $-\text{CH}_2-$, nous gardons les mêmes hypothèses et le même principe de calcul que nous avons utilisés précédemment.

Une seule équation décrit donc chacune des vingt quatre caractéristiques. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\theta = a + b \ln N + \frac{c}{\ln N} + d (\ln N)^2 + \frac{e}{(\ln N)^2} + f (\ln N)^3 + \frac{g}{(\ln N)^3} \quad (2.54)$$

où θ est la propriété que l'on veut calculer. Les coefficients a, b, c, d, e, f et g sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la nature chimique de l'hydrocarbure.

A titre d'exemple et pour se fixer les idées, nous n'allons présenter que les résultats de trois propriétés qui sont la conductivité thermique, l'enthalpie de fusion et le point d'éclair :

- La conductivité thermique (λ) mesure la facilité avec laquelle se fait le transfert de chaleur. Elle intervient donc dans le calcul des échanges de chaleur. Cette grandeur est classée avec les propriétés thermiques.
- L'enthalpie de fusion (H_{fu}), du même type que la conductivité thermique, est la quantité de chaleur absorbée par une substance pour passer de l'état solide à l'état liquide. Elle peut être mise à profit dans les phénomènes de transfert de matière.
- Le point d'éclair (T_e) est la température à laquelle un produit pétrolier en mélange avec l'air s'enflamme. Classé avec les propriétés spécifiques, il est nécessaire pour évaluer les risques d'inflammabilité des coupes pétrolières. Ainsi, il faut toujours stocker les hydrocarbures à une température inférieure à leurs points d'éclair.

Pour commencer, nous avons reporté les valeurs des différents coefficients de la corrélation proposée au tableau 2.32, pour ces trois propriétés. Quant aux vingt et un autres caractéristiques, toutes les données sont rassemblées à l'Annexe E.

Tableau 2.32 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul de la conductivité thermique, de l'enthalpie de fusion et du point d'éclair.

Famille	Propriété	Coefficients						
		a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	λ	13,34647	-7,22576	-5,89459892	1,690289	-10,759	-0,146274	10,21668
	H_{fu}	-73347,49	38561,01	36071,3328	-8763,211	59393,22	748,5054	-60609,81
	T_e	-98905,7	51891,9	49133,744	-11735,3	80274,6	1001,87	-82468,7
Naphtènes	λ	0,479393	-0,08332	-0,39935297	-	-	-	-
	H_{fu}	-486,5451	127,1299	478,714581	-	-	-	-
	T_e	118260	-36007	-170778,5	4113,46	91870,8	-	-
Aromatique	λ	51,15833	-27,3738	-23,8330264	6,350318	-42,8977	-0,55356	43,10266
	H_{fu}	8792,395	-4862,112	-3921,37411	1154,392	-7290,404	-100,1096	7228,391
	T_e	73698,8	-38928,8	-34979,36	8927,78	-62117,4	-762,265	62754,2

Pour chaque propriété et chaque famille d'hydrocarbures considérées, les écarts maximums et moyens, obtenus par rapport aux valeurs théoriques, sont présentés au tableau 2.33. Nous constatons qu'ils sont élevés pour les enthalpies de fusion des paraffines pour lesquelles nous n'avons pas pu acquérir assez de données expérimentales ou théoriques.

Tableau 2.33 Ecart enregistré pour les corps purs.

Propriétés	Ecart	Familles chimiques		
		n-paraffines	Naphtènes	Aromatiques
λ (W/m.K)	Ecart absolu maximum (%)	1,05	2,15	2,45
	Ecart absolu moyen (%)	0,32	0,97	0,70
$H_{fu} \cdot 10^{-3}$ (J/mol)	Ecart absolu maximum (%)	28,70	3,70	14,00
	Ecart absolu moyen (%)	16,71	1,70	2,64
T_e (K)	Ecart absolu maximum (%)	3,66	1,33	4,32
	Ecart absolu moyen (%)	1,40	0,63	1,40

Les valeurs expérimentales ou théoriques de la conductivité thermique, de l'enthalpie de fusion et du point d'éclair des fractions pétrolières sont très rares. Cette méthode n'a donc pas subi de comparaison, pour ces trois propriétés, et, par conséquent, doit être utilisée avec précaution pour ces trois cas.

A titre d'exemple, au tableau 2.34 sont reportées quelques valeurs pour des fractions pétrolières.

Tableau 2.34 Exemple de calcul de la conductivité thermique de l'enthalpie de fusion et du point d'éclair pour certaines fractions pétrolières.

Propriétés	FP ₁	FP ₅	FP ₉	FP ₁₃	FP ₁₇	FP ₂₁	FP ₂₃	FP ₂₇	FP ₃₀
λ (W/ m.K)	0,117	0,122	0,124	0,126	0,126	0,128	0,126	0,126	0,126
$H_{fu} \times 10^{-3}$ (j/mol)	12,25	16,24	15,68	14,11	14,27	20,69	21,55	19,43	16,44
T_e (K)	255,25	270,30	276,94	300,76	296,61	328,53	332,17	326,08	312,47

(Où FPI représentent des fractions pétrolières)

En conclusion : Les deux méthodes d'identification fondées sur le principe de contribution du groupement $-CH_2-$, à deux types d'équation ou à équation unique, ont permis d'avoir une caractérisation satisfaisante des fractions pétrolières, comparativement à d'autres méthodes expérimentales ou numériques qui restent d'utilisation complexe.

2.2.3 Méthodes de caractérisation par nomographie

Dans cette partie, nous proposons une approche graphique qui permettra la caractérisation des fractions pétrolières et qui traitera, plus particulièrement, des propriétés considérées comme étant les plus utilisées pour une mise en œuvre optimale des produits pétroliers.

Le principe de base de cette méthode consiste à quantifier les contributions cumulées des groupements $-CH_2-$, c'est à dire à comparer la propriété de l'hydrocarbure à N atomes de carbones à celle de l'hydrocarbure à 6 atomes de la même famille, pris comme référence. La différence entre ces deux propriétés correspond à la contribution de (N - 6) groupements et permet d'obtenir des nomogrammes qui sont constitués de chaînes d'abaques, comme nous allons le voir en détail plus loin.

Ainsi, la contribution cumulée de la propriété θ s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta\theta = \theta(N) - \theta(6) \quad (2.55)$$

où $\theta(N)$ et $\theta(6)$ représentent les valeurs respectives de la propriété θ pour l'hydrocarbure à N atomes de carbone et l'hydrocarbure de référence, à 6 atomes de carbone.

Il est donc indispensable de connaître les propriétés de l'hydrocarbure de référence qui est l'hexane pour les paraffines, le cyclohexane pour les naphènes et le benzène pour les aromatiques. Ces valeurs sont reportées au tableau 2.35 et serviront de base pour l'utilisation ultérieure des abaques.

**Tableau 2.35 Valeurs des propriétés des hydrocarbures de référence :
L'hexane, le cyclohexane et le benzène.**

Propriétés	Hexane	Cyclohexane	Benzène
d	0,6594	0,7786	0,8790
T _b (K)	341,74	353,89	353,25
T _S (dyne/cm)	17,88	24,38	28,18
ν _{100°F} (cP)	0,266	0,728	0,509
ν _{200°F} (cP)	0,162	0,297	0,226
V _m (m ³ /kmole) 10 ³	130,70	108,09	88,87
H _c (kJ/mol)	4163,18	3919,92	3267,70
H _v (kJ/mol)	28,90	29,96	30,76
T _{cg} (K)	177,80	279,71	278,68
Z _c	0,264	272,674	0,271
P _c (bar)	30,12	40,73	48,98
T _c (K)	507,30	553,40	562,09
V _c (m ³ /kmole) 10 ³	370,00	308,00	259,00
C _{p298} ⁰ (j/mol.K)	143,10	106,28	81,67
H ₂₉₈ ⁰ - H ₀ ⁰ (j/mol)	27707,1	17728,03	14230,13
H _{F,298} ⁰ (kJ/mol)	-167,20	-123,14	82,93
S ₂₉₈ ⁰ (j/mol.K)	388,41	298,24	269,21
n	1,3749	1,4262	1,5011
I	0,229	0,256	0,295
ω	0,2957	0,214	0,210
K _{uop}	12,80	10,98	9,74
PA (K)	341,15	304,15	243,15

Cette étude a ensuite nécessité la connaissance des températures d'ébullition et des propriétés des hydrocarbures allant du C₆ au C₃₀ qui appartiennent aux trois familles chimiques. Ces données ont été déjà recueillies et utilisées dans les paragraphes précédents.

Puis, nous avons déduit les contributions cumulées pour chacune des propriétés, dans le but de construire des nomogrammes selon le modèle des échelles à pivot, pour un système d'équations de la forme :

$$y = f_1(x_1) = f_2(x_2) = \dots = f_n(x_n) \quad (2.56)$$

où les fonctions f_i sont obligatoirement monotones sur l'intervalle défini des x_i .

Dans notre cas, la variable y correspond à la contribution de la température d'ébullition, soit ΔT_b . Les variables x_i sont les contributions des propriétés étudiées, soit $\Delta \theta$. Les fonctions f_i reliant les contributions de la température d'ébullition à celles des autres propriétés, ont été déterminées par régression polynomiale des valeurs de ΔT_b en fonction de chacune des contributions $\Delta \theta$.

Une équation de type polynôme de degré 5 est établie pour chaque famille homologue d'hydrocarbures et pour chaque propriété étudiée.

Ces équations nous ont permis de tracer une chaîne d'abaques à points alignés à partir desquels, connaissant la température d'ébullition d'un produit, on déduit ses propriétés par rapport à l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone, par addition d'incrémentes.

Il est important de rappeler que cette chaîne d'abaques doit être nécessairement accompagnée du tableau 2.35, présenté un peu plus haut et qui donne les valeurs des propriétés de l'hydrocarbure de référence, à 6 atomes de carbone.

A titre d'exemple, les figures 2.46 à 2.48 montrent les abaques des propriétés principales des trois familles chimiques. Pour les autres types de propriété, les abaques correspondantes figurent à l'Annexe F. On fera noter que toutes les caractéristiques étudiées ont été regroupées suivant le classement présenté au début du paragraphe 2.2.2.

Pour mieux se fixer les idées, nous présentons un exemple de calcul concernant les mélanges complexes que sont les fractions pétrolières. Le traitement d'autres composants pétroliers se fera suivant le même protocole.

On considère la fraction 24 issue de la distillation TBP du pétrole RA1K. Sa composition a été déduite à partir de l'analyse chromatographique en phase gazeuse qui donne : $X_P = 53,29\%$, $X_N = 25,70$ et $X_A = 20,43$. La fraction a été soutirée à une température moyenne de 180°C .

Nous avons d'abord mesuré sa tension superficielle que nous déterminerons ensuite graphiquement, par utilisation des différents nomogrammes, à partir de la température moyenne d'ébullition de la fraction et de la règle d'additivité des propriétés basée sur la connaissance de sa composition en paraffines, naphthènes et aromatiques. Ce qui nous permettra de procéder à une comparaison et tester ainsi la validité de la méthode proposée.

Prenons d'abord le nomogramme des paraffines décrit à la figure 2.46 et considérons le point $\Delta T_b = 453,15 - 341,74 = 111,41\text{K}$, obtenu selon la relation 2.55. A partir de cette valeur, nous traçons la première droite qui passe par le premier point pivot et qui coupe l'échelle de Δd_{20} en un point à partir duquel nous traçons une deuxième droite qui passe par le deuxième point pivot et qui coupe l'échelle de ΔV_m . A partir de cette dernière intersection, nous traçons la troisième droite qui coupe enfin l'échelle de ΔT_S au point $\Delta T_S = 6,5$ dyne/cm qui correspond à la contribution des (N - 6) groupements $-\text{CH}_2-$, c'est à dire de la paraffine ayant la même température d'ébullition que la fraction par rapport à l'hexane. Ce qui donne une tension superficielle pour la famille des paraffines :

$T_{SP} = 17,88 + 6,5 = 24,38$ dyne/cm. Où la valeur 17,88 dyne/cm a été tirée du tableau 2.35.

Nous procédons de la même manière avec les nomogrammes des naphthènes et des aromatiques et obtenons successivement :

$$T_{SN} = 26,88 \text{ dyne/cm et } T_{SA} = 29,28 \text{ dyne/cm.}$$

Finalement, la tension superficielle de la fraction sera :

$$T_S = 0,5329 \times 24,38 + 0,257 \times 26,88 + 0,2043 \times 29,28 = 25,88 \text{ dyne/cm.}$$

La valeur expérimentale de cette grandeur est 26,70 dyne/cm, ce qui nous permet de déduire un écart égal à 3%.

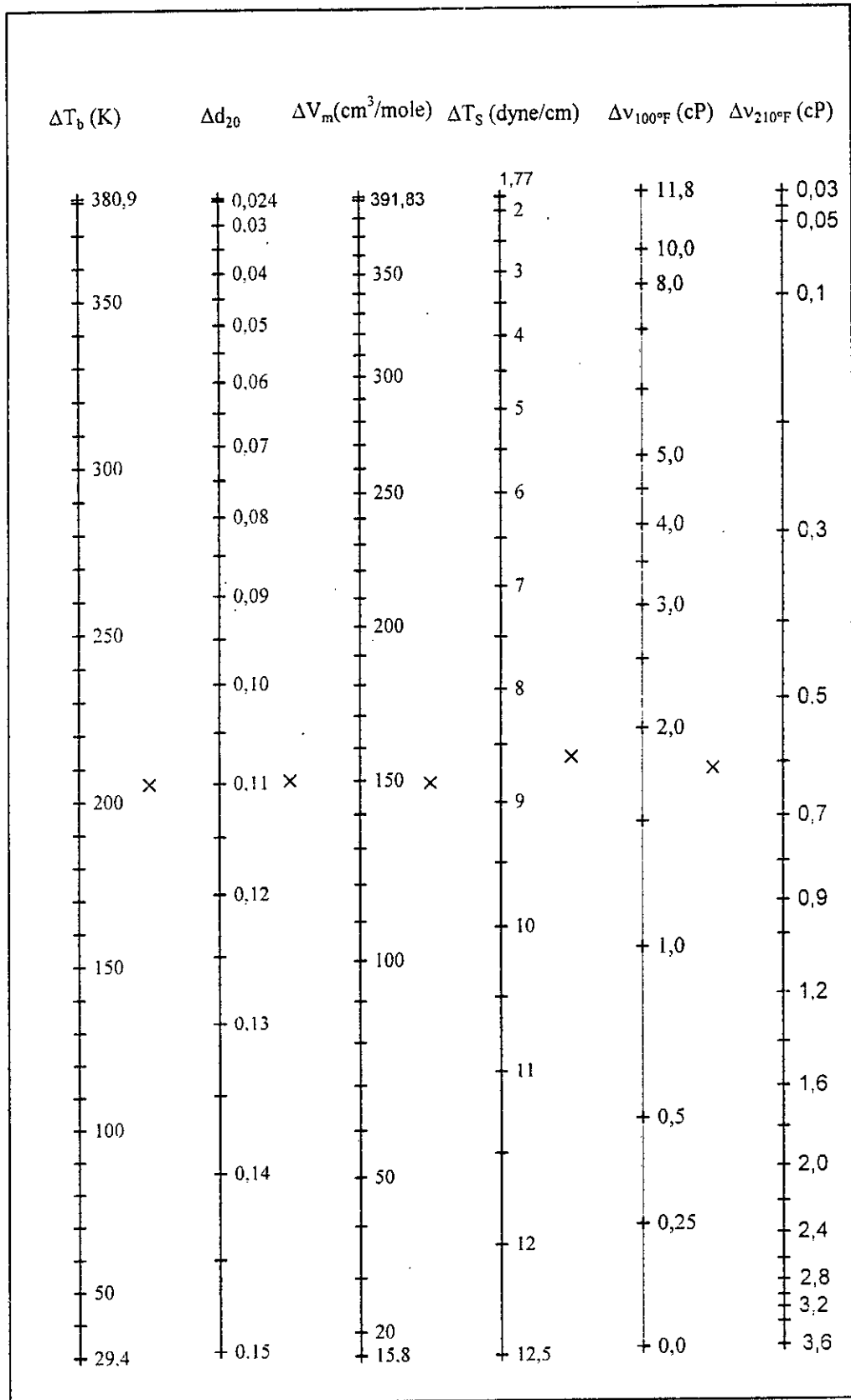


Figure 2.46 Nomogramme des propriétés principales des n-paraffines

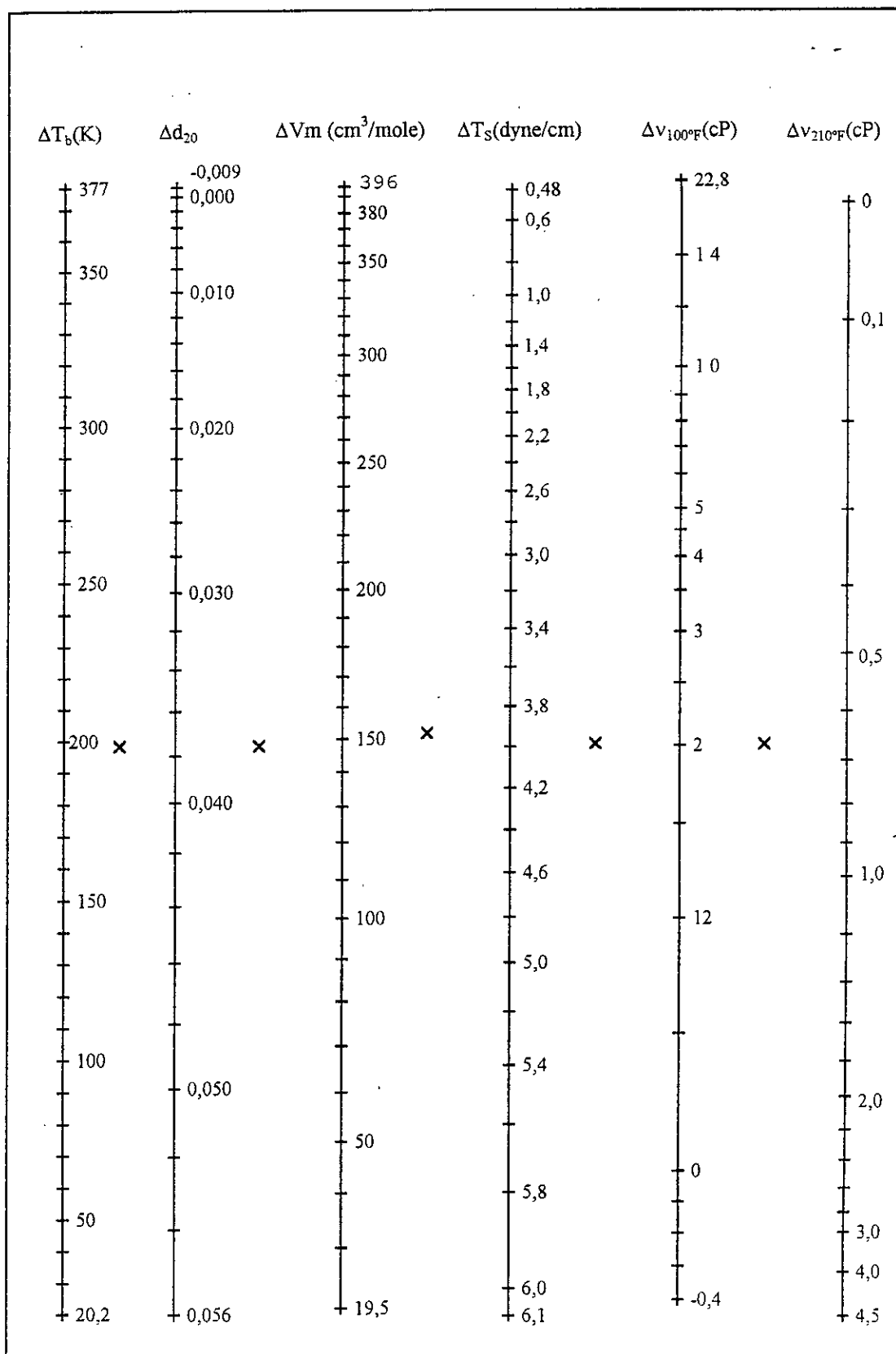


Figure 2.47 Nomogramme des propriétés principales des n-alkylcyclohexanes

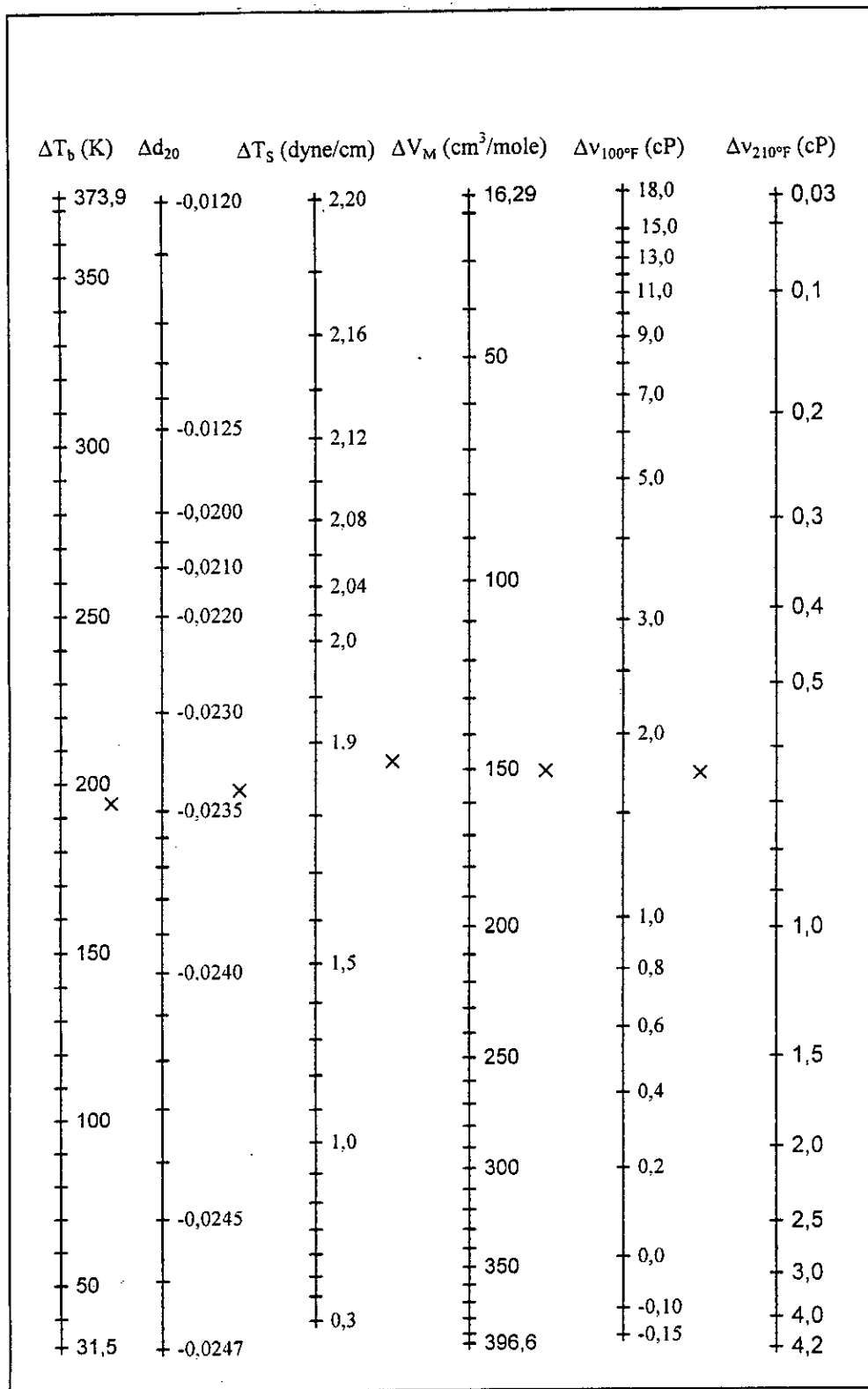


Figure 2.48 Nomogramme des propriétés principales des n-alkylbenzènes

D'autres valeurs de la tension superficielle pour d'autres fractions issues du même pétrole sont reportées au tableau 2.36.

Tableau 2.36 Comparaison des tensions superficielles déterminées expérimentalement et par nomographie des fractions issues de RA1K

Fractions pétrolières	Méthode de détermination	T _s (dyne / cm)
Fraction 10	Expérience	23,90
	Nomographie	23,51
	Ecart en %	1,63
Fraction 20	Expérience	25,40
	Nomographie	24,88
	Ecart en %	2,04
Fraction 24	Expérience	26,70
	Nomographie	25,88
	Ecart en %	3,06

De la même manière, nous avons déduit toutes les autres propriétés pour plusieurs fractions issues de différents pétroles. Elles sont comparées à des valeurs déterminées expérimentalement ou par calcul, en utilisant les corrélations empiriques citées dans le paragraphe précédent. Il ressort un bon accord entre les valeurs trouvées graphiquement et celles déterminées par expérience ou par calcul.

En conclusion à cette partie, nous pouvons dire que la méthode graphique élaborée permet d'obtenir des résultats satisfaisants et en bonne concordance avec ceux déterminés expérimentalement et par les corrélations déjà proposées.

La précision des résultats et l'utilisation facile de cette méthode graphique, à partir d'une lecture rapide sur abaque, prouvent bien sa grande utilité pour le pétrochimiste.

2.2.4 Caractérisation des fractions pétrolières par un nouveau paramètre : ECN

Dans les études précédentes et lors de l'évaluation des propriétés physico-chimiques, par des corrélations qui font intervenir la contribution du groupement -CH₂-, nous avons suivi plusieurs étapes de calcul pour aboutir à la détermination de la propriété moyenne de la fraction pétrolière considérée.

Nous remarquons que l'emploi de ces équations n'est pas toujours aisé et pourrait augmenter l'erreur sur les valeurs des propriétés calculées. Pour éviter ces manipulations plus ou moins complexes, nous proposons une nouvelle technique qui fait appel à la notion du paramètre ECN, Equivalent Carbon Number ou Nombre de Carbones Equivalent, pour caractériser des fractions pétrolières. Elle consiste à relier les propriétés les plus importantes à l'ECN qui est défini en fonction de la température moyenne d'ébullition T_{mav} et de la densité standard SpGr de la fraction et qui s'écrit sous la forme suivante :

$$ECN = \exp(a + b T_{mav} + c SpGr + d T_{mav} SpGr) T_{mav}^e SpGr^f \quad (2.57)$$

où a, b, c, d, e, et f sont des constantes dont les valeurs sont données dans le tableau 2.37 et où T_{mav} est exprimée en Kelvin.

Tableau 2.37 Valeurs des coefficients de l'équation 2.57

Coefficients	a	b	c	d	e	f
Valeurs	3,65940297	0.00323055	-4,6164464	0,00050436	0,23381917	2,98735242

La première remarque est que ce nouveau paramètre dépend uniquement des données de la distillation TBP du pétrole et, par conséquent, nous pouvons accéder rapidement à sa valeur.

Sur la base de cette équation et sachant qu'il existe une relation directe entre les propriétés de l'hydrocarbure et sa structure moléculaire (voir paragraphe 2.2.2), il nous a semblé intéressant de développer des équations, dans le cas des fractions pétrolières, qui sont du type : $\theta = f(\text{ECN})$, où θ est la propriété de la fraction pétrolière que l'on veut estimer.

De la même manière que dans le cas des corps purs, la non disponibilité de certaines données expérimentales, nous a contraint de générer des valeurs de propriétés à partir de corrélations recommandées dans la littérature.

Une fois les données disponibles, nous avons ensuite injecté le paramètre ECN dans les corrélations basées sur les contributions de groupe (Paragraphe 2.2.2.1, équations 2.28 et 2.29). Les résultats obtenus présentent des écarts quelques fois élevés pour certaines propriétés. Dans le but d'améliorer la précision sur les valeurs calculées, nous proposons une équation pour chaque propriété que nous présentons au tableau 2.38.

Tableau 2.38 Corrélations proposées pour le calcul des propriétés des fractions pétrolières.

Propriétés	Equations	Coefficients
M (g/mol)	$a + b(\text{ECN})$	$a = -16,037559$; $b = 14,9835715$
T_s (dyne/cm)	$a + b \text{ECN}^2 + c \text{ECN}^{2,5} + d / (\text{ECN})^2$	$a = 27,359808$; $b = 0,036066355$ $c = -0,004082412$; $d = -479.80271$
$v_{100^\circ\text{F}}$ (cP)	$a + b(\text{ECN})^c$	$a = 0,24672712$; $b = 0,00012817$ $c = 3,58906135$
$v_{210^\circ\text{F}}$ (cP)		$a = 0,03075325$; $b = 0,0021052$ $c = 2,23379489$
$V_m \times 10^3$ (m ³ /kmol)	$a + b / \ln(\text{ECN}) + c / \ln(\text{ECN})^2 + d / \ln(\text{ECN})^3 + e / \ln(\text{ECN})^4 + f / \ln(\text{ECN})^5$	$a = 35266,803$; $b = -390112,56$ $c = 1744871,7$; $d = -3903039,8$ $e = 4349298,3$; $f = -1927873,4$
H_c (kJ/mol)	$a + b(\text{ECN})^c$	$a = -3393,27985$; $b = 1678,8265$ $c = 0,74646411$
H_v (cal/g)	$a(\text{ECN})^b$	$a = 227,000$; $b = -0,532642$
T_{cg} (K)		$a = 66,1100307$; $b = 0,48487479$
Z_c	$a + (b \text{ECN}) / \ln(\text{ECN})$	$a = 0,31618408$; $b = -0,01320793$
P_c (atm)	$a + b / \text{ECN} + c / (\text{ECN})^2 + d / (\text{ECN})^3$	$a = 1,66526925$; $b = 259,025893$ $c = -93,9232926$; $d = -1941,3575154$
T_c (K)	$a + b \ln(\text{ECN}) / \text{ECN}$	$a = 1127,55646$; $b = -2223,82831$
$V_c \times 10^3$ (m ³ /mole)	$a + b(\text{ECN})$	$a = -138,525531$; $b = 66,0575332$
C_p (J/mol.K)		$a = -14,6705348$; $b = 28,1645437$

Tableau 2.38 (Suite)

Propriétés	Equations	Coefficients
$H_{298}^0 - H_0^0$ (J/mol)	$(a + b(ECN)^{0,5})^2$	$a = -43,98625$; $b = 74,089627$
$H_{f,298}$ (Kj/mol)	$a + b(ECN)$	$a = 35,5318166$; $b = -23,2640025$
S_{298}^0 (j/mol.K)	$a(ECN)^b$	$a = 54,7725469$; $b = 30,94398917$
n	$a + b / ECN$	$a = 1,535066$; $b = -1,03000$
I		$a = 0,31363634$; $b = -0,55540482$
ω		$a = -0,02740369$; $b = 0,0429439$
K_{uop}	$a + b ECN + c ECN^3 + d / \ln(ECN) + e / ECN$	$a = -96,379398$; $b = 0,63112921$ $c = -0,0000676$; $d = 387,697997$ $e = -662,515105$
PA (K)	$a + b ECN \times \ln(ECN)$	$a = 317,308428$; $b = 0,59532658$

Le tableau 2.39 donne les résultats de l'application de ces corrélations au calcul des propriétés de trois fractions pétrolières, comme exemple, et leurs comparaisons à d'autres méthodes numériques. Nous constatons que les écarts sont tout à fait acceptables.

Tableau 2.39 Comparaison des valeurs des propriétés des fractions pétrolières.

Propriété	Méthodes utilisées	Fraction n°1		Fraction n°2		Fraction n°3	
		Résultat	Ecart absolu (%)	Résultat	Ecart absolu (%)	Résultat	Ecart absolu (%)
T_c	Corrélation proposée	616,3	-	727,9	-	857,3	-
	Riazi-Daubert (1980) [23]	616,4	0,02	716,9	1,5	842,8	1,7
	Lee-Kesler (1976) [35]	612,5	0,6	711,4	2,3	832,0	2,9
P_c	Corrélation proposée	24,6	-	17,8	-	10,9	-
	Riazi-Daubert (1980) [23]	24,2	1,6	16,7	6,2	10,4	4,6
	Lee-Kesler (1976) [35]	25,2	2,4	17,2	3,4	9,4	13,8
V_c	Corrélation proposée	523,8	-	859,7	-	1656,1	-
	Riazi-Daubert (1980) [23]	525,7	0,4	859,2	0,06	1718,6	3,8
	Watanasiri & al. (1985) [37]	541,6	3,4	860,8	0,1	1705,2	2,9
C_p (j/ mole.K)	Corrélation proposée	267,7	-	410,9	-	750,5	-
	API [19]	273,7	2,2	429,9	4,6	835,8	11,4
	Fallon et Watson	260,8	2,6	409,5	0,3	796,7	6,2
PA (K)	Corrélation proposée	331,1	-	341,7	-	370,7	-
	Walsh-Mortimer [44]	331,1	0,0	348,9	2,1	390,2	5,3
	Robert [43]	355,9	7,5	353,7	3,5	387,2	4,4
MM (g / mole)	Expérience	133,0	-	213,6	-	415,0	-
	Corrélation proposée	134,2	0,9	210,4	1,5	391,0	5,8
	Riazi-Daubert (1980) [23]	132,9	0,07	203,2	4,9	335,6	19,1
	API [20]	140,4	5,6	211,9	0,8	384,5	7,3
H_v (cal / g)	Corrélation proposée	66,5	-	53,4	-	39,1	-
	Riazi-Daubert (1987) [8]	67,1	0,9	53,8	0,7	36,7	6,1
	Nerst-Bingham [26]	70,6	6,2	57,8	8,2	40,9	4,6

Les principales caractéristiques des fractions pétrolières utilisées sont consignées dans le tableau 2.40.

Tableau 2.40 Principales caractéristiques des fractions pétrolières.

Caractéristiques	Fraction n°1	Fraction n°2	Fraction n°3
T_m (K)	431,65	538,15	690,03
d_s	0,769	0,8157	0,8517

2.2.5 Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés

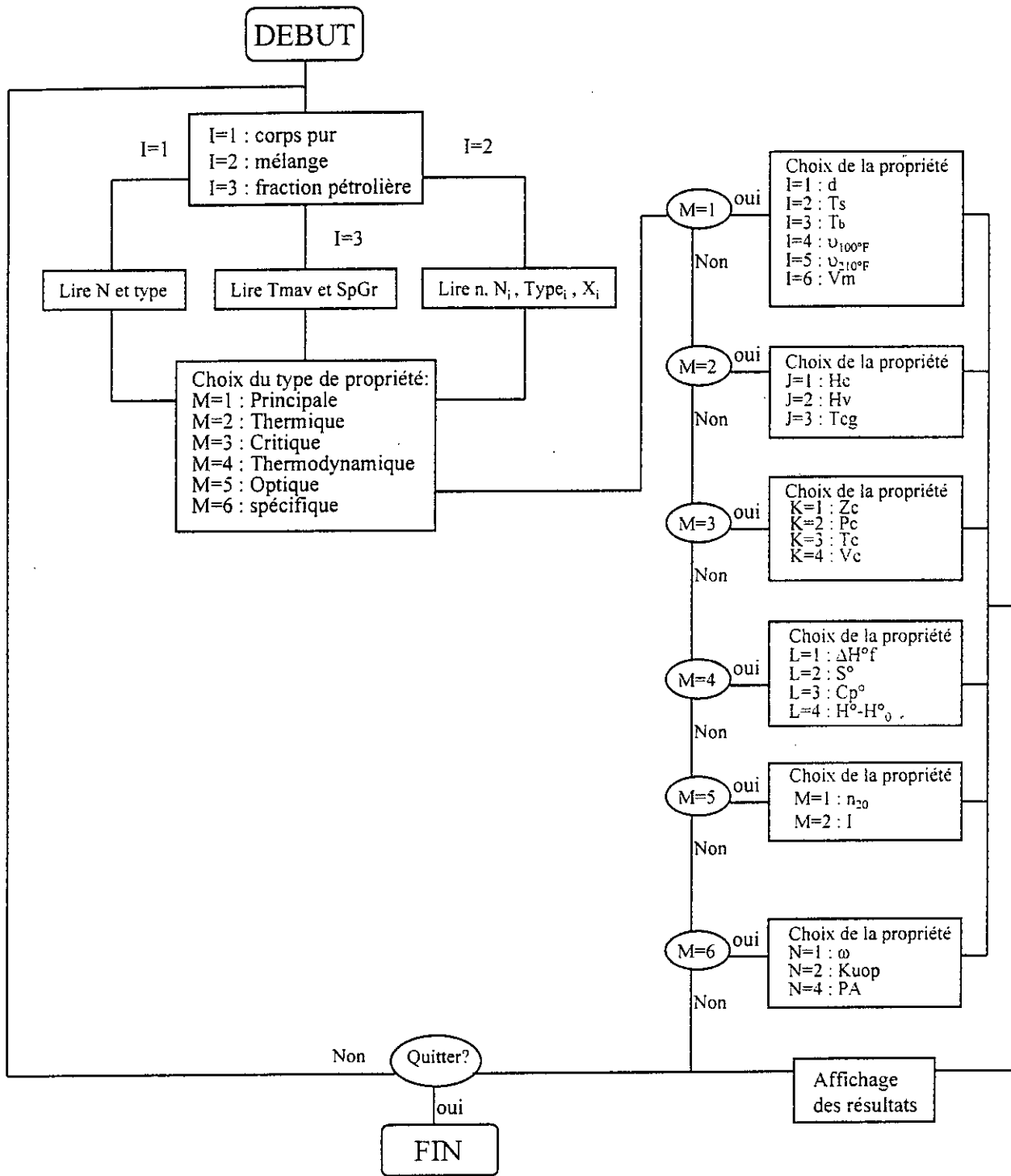
Pour faciliter les différents calculs et déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques de manière plus aisée, nous présentons le logiciel "PROPHYT" qui utilise le langage de programmation Borland C++ (version 4.5). Il permet le calcul rapide des propriétés étudiées des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes, des mélanges d'hydrocarbures de composition connue et enfin des fractions pétrolières. Il est même prévu pour être appliqué aux autres méthodes numériques que l'on trouve dans la littérature.

Le logiciel se présente sous la forme d'une application sous environnement Windows[®]. Il est constitué d'un menu principal à partir duquel la sélection du corps pur, du mélange ou de la fraction pétrolière est possible. Chacune des options permet d'accéder à une boîte de dialogue pour l'introduction des paramètres d'entrée et, après traitement des données, il affiche les résultats estimés par nos relations qu'il compare aux autres méthodes.

Il constitue un outil de travail d'un grand intérêt pratique puisqu'il peut remplacer tous les essais répétitifs dans les laboratoires d'analyse en fournissant des valeurs approchées des propriétés sur la base de la connaissance de deux paramètres facilement accessibles expérimentalement à partir de la distillation TBP (température moyenne d'ébullition et densité standard). Il permet aussi de calculer les propriétés par les corrélations que nous avons établies en utilisant le principe de contribution de groupes.

L'organigramme de ce logiciel est représenté à la page suivante.

ORGANIGRAMME DU LOGICIEL



Chapitre 3

**CARACTERISATION PAR SIMULATION
DES DISTILLATIONS TBP**

Quelque soit l'évolution des connaissances dans le domaine de l'analyse chimique et des relations propriété-structure, la caractérisation des propriétés, de manière empirique, s'imposera toujours et demeurera incontournable.

Le but de cette partie de travail est de simuler des courbes de distillation à partir des courbes de distillation TBP connues des pétroles algériens et étrangers et d'arriver à calculer les propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières en connaissant uniquement leur température moyenne d'ébullition et la densité du pétrole considéré.

3.1 Principe de la méthode

Cette étude consiste en un essai de simulation des TBP des différents pétroles dont le but est la mise au point d'une méthode simple permettant la détermination des propriétés des mélanges complexes.

La première étape de ce travail a consisté à recenser des données de TBP de plus de 280 pétroles de différentes origines et de densité comprise entre 0,78 et 1. Ceci a été réalisé à partir de la banque constituée par Nelson [45], pour les pétroles étrangers, et celle du Centre de Recherche et de Développement de Sonatrach (Boumerdès), pour les pétroles algériens.

Pour rendre plus facile l'exploitation de ces données, nous avons procédé à un découpage qui se présente comme suit:

- Pétroles légers avec une densité comprise entre 0,78 et 0,82
- Pétroles moyens avec une densité qui varie entre 0,82 et 0,86
- Pétroles moyennement lourds dont la densité varie entre 0,86 et 0,90
- Pétroles lourds de densité supérieure à 0,90.

Ce découpage nous a permis de calculer une courbe TBP simulée pour chaque catégorie de pétrole (voir figures 3.1 à 3.4) et qui peut être décrite par trois équations différentes :

i) soit la température moyenne d'ébullition simulée T_{ms} en fonction du pourcentage volumique distillé (%V),

ii) soit la densité simulée d_{sim} en fonction de la température moyenne d'ébullition simulée T_{ms} ou encore,

iii) la densité simulée en fonction du pourcentage volumique distillé (%V).

que nous donnons pour chaque type de pétrole ainsi que leurs coefficients qui sont reportés au tableau 3.1.

Nous faisons remarquer que la température moyenne d'ébullition simulée sera notée T_{ms} au lieu de T_{mavs} , pour des raisons de commodité.

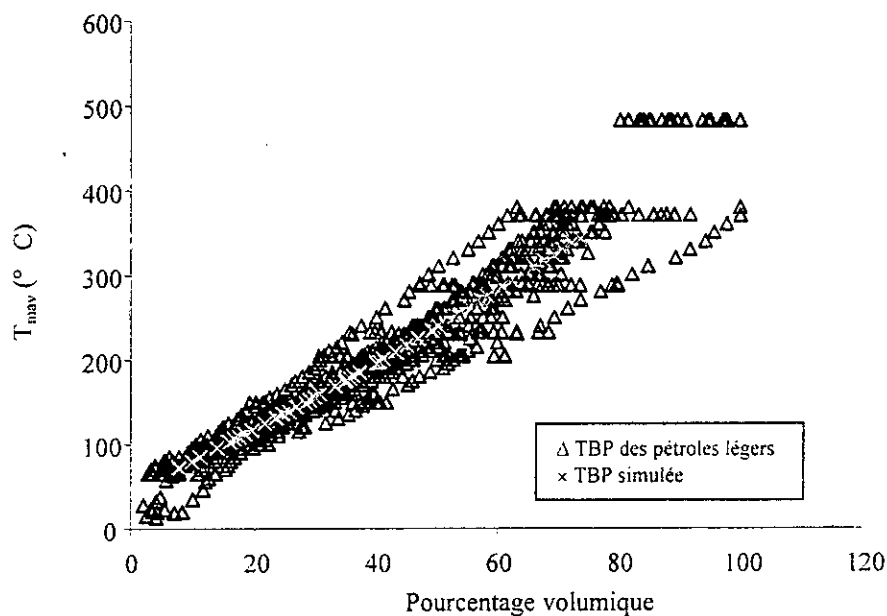


Figure 3.1 TBP des pétroles légers et du pétrole simulé

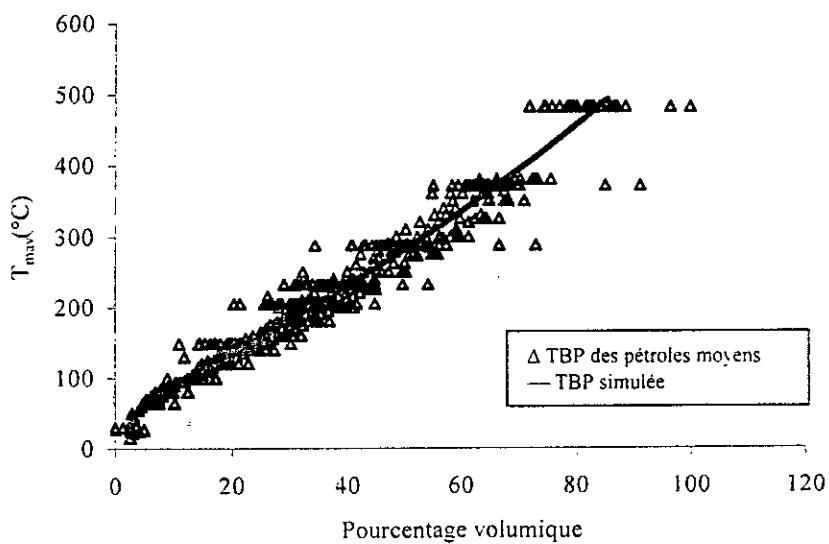


Figure 3.2 TBP des pétroles moyens et du pétrole simulé

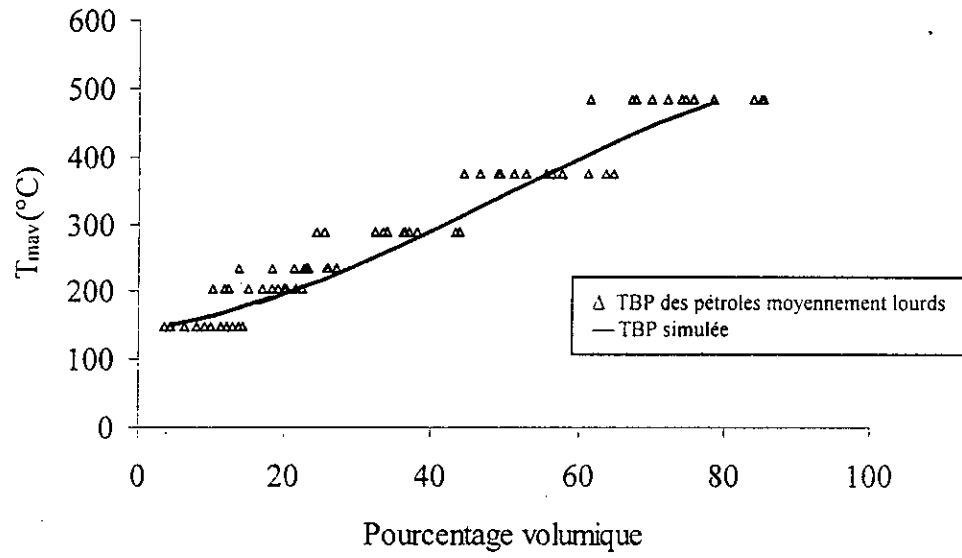


Figure 3.3 TBP des pétroles moyennement lourds et de leur TBP simulée

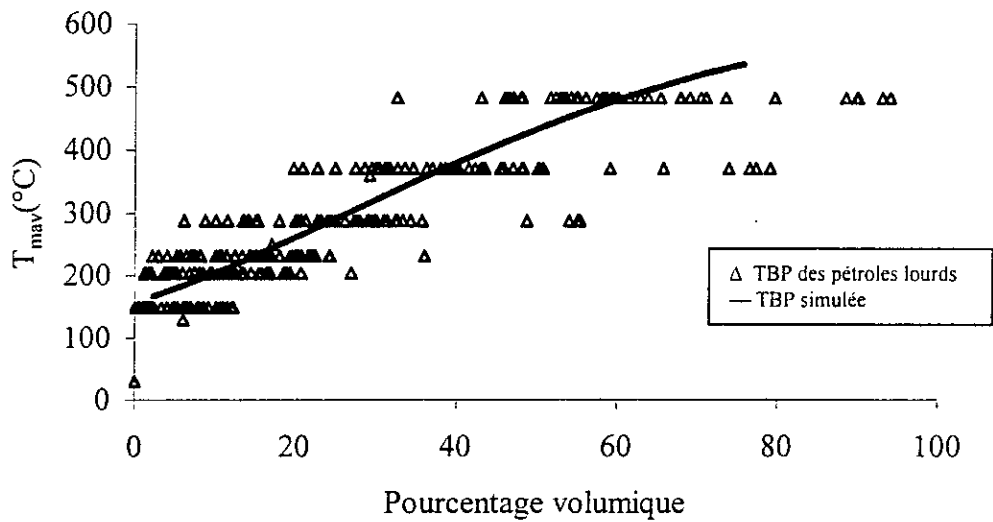


Figure 3.4 TBP des pétroles lourds et de leur TBP simulée

Pour les pétroles légers, la TBP du pétrole léger simulée (Pls) s'écrit:

$$T_{ms} (^{\circ}C) = a + b(\%V) + c(\%V)^2 + e(\%V)^3 + f(\%V)^4 \quad (3.1)$$

$$d_{sim} = a + b(T_{ms}) + c(T_{ms})^2 + e(T_{ms})^{2.5} + f(T_{ms})^3 \quad (3.2)$$

$$d_{sim} = a + b(\%V)^{0.5} + c(\%V) + e(\%V)^{1.5} + f \times \exp(\%V) \quad (3.3)$$

■ La TBP du pétrole moyen simulé (Pms) a la forme suivante :

$$T_{ms} (^{\circ}C) = a + b(\%V) + c(\%V)^2 + e(\%V)^3 + f(\%V)^4 \quad (3.4)$$

$$d_{sim} = a + b(T_{ms}) + c(T_{ms})^{1.5} + e(T_{ms})^2 \times \ln(T_{ms}) + f(T_{ms})^{2.5} \quad (3.5)$$

$$d_{sim} = a + b(\%V)^{0.5} + c(\%V) + e(\%V)^2 + f(\%V)^3 \quad (3.6)$$

■ Les équations de la TBP du pétrole moyennement lourd simulé (PmLs) sont:

$$T_{ms} (^{\circ}C) = a + b(\%V) + c(\%V)^{2.5} + e(\%V)^3 \quad (3.7)$$

$$d_{sim} = a + b(T_{ms}) + \frac{c}{T_{ms}} + \frac{e \times \ln(T_{ms})}{T_{ms}^2} + \frac{f}{T_{ms}^2} \quad (3.8)$$

$$d_{sim} = a + b(\%V) + c(\%V)^{2.5} + e(\%V)^3 + f \times \exp(\%V) \quad (3.9)$$

■ Pour le pétrole lourd simulé (PLs), nous avons:

$$T_{ms} (^{\circ}C) = a + b(\%V)^{1.5} + c(\%V)^2 + f \times \exp(-\%V) \quad (3.10)$$

$$d_{sim} = a + b \times T_{ms} + \frac{c(T_{ms})}{\ln(T_{ms})} + \frac{e}{T_{ms}} + \frac{f}{(T_{ms})^{1.5}} \quad (3.11)$$

$$d_{sim} = a + b(\%V) + c(\%V)^{1.5} + e(\%V)^2 + f \times \ln(\%V) \quad (3.12)$$

Tableau 3.1 Coefficients des différentes équations de la TBP simulée

Pétroles	Equation	a	b	c	e	f
Pls	(3.1)	36,297	4,8068	- 0,0584	0,0012	- 7×10 ⁻⁶
	(3.2)	0,52314779	- 3,43×10 ⁻³	- 3,04×10 ⁻⁵	- 1,92×10 ⁻⁶	3,61×10 ⁻⁸
	(3.3)	0,5755645	0,04378038	- 0,00223464	1,0225×10 ⁻⁴	- 1,95×10 ⁻³⁷
Pms	(3.4)	27,328	6,9033	0,0889	0,0013	- 6×10 ⁻⁶
	(3.5)	0,49500409	0,00602367	- 4,92×10 ⁻⁴	3,61×10 ⁻⁶	- 4,80×10 ⁻⁷
	(3.6)	0,50850526	0,08829336	- 0,11811421	5,37×10 ⁻⁵	- 1,51×10 ⁻⁷
PmLs	(3.7)	143,9058201	1,74204517	0,016937328	- 0,0015047	-
	(3.8)	3,779429309	- 0,00235754	- 1397,02037	101495,7075	- 357888,257
	(3.9)	0,823227	- 0,00158	2,73×10 ⁻⁵	- 2,7×10 ⁻⁸	1,25×10 ⁻³⁸
PLs	(3.10)	166,400027	1,60116053	- 0,11958171	- 35,944866	-
	(3.11)	- 12,043825	- 0,08314029	0,64457608	1876,72577	- 1186,2556
	(3.12)	0,853057	- 0,02792	0,007204	- 0,00049	0,041664

L'objectif principal de cette simulation des TBP est la caractérisation des pétroles algériens qui sont considérés comme légers et pour lesquels l'acquisition de données de 120 pétroles de champs variés a été accomplie avec l'aide du Centre de Recherche et de Développement de Sonatrach.

Une courbe TBP moyenne propre à ces pétroles, appelée courbe de distillation du pétrole simulée, a été obtenue (voir figure 3.5). Cette courbe peut être donnée par trois relations différentes:

1. Température moyenne d'ébullition en fonction du pourcentage du volume distillé :

$$T_{ms} = a + b(\%V) + c(\%V)^2 + e(\%V)^3 \tag{3.13}$$

2. Densité en fonction de la température moyenne d'ébullition :

$$d_{sim} = a + bT_{ms} + cT_{ms}^{1.5} + eT_{ms}^2 + fT_{ms}^3 \tag{3.14}$$

3. Densité en fonction du pourcentage du volume distillé :

$$d_{sim} = a + b(\%V) + \frac{c}{\ln(\%V)} + \frac{e}{(\%V)} + f \times \exp(-\%V) \tag{3.15}$$

Les coefficients a, b, c, e et f sont des constantes dont les valeurs sont reportées au tableau 3.2.

Tableau 3.2 Valeurs des coefficients des équations 3.13, 3.14 et 3.15.

Coefficients	Equation (3.13)	Equation (3.14)	Equation (3.15)
a	36,1350	$493,09515 \times 10^{-3}$	1.5388518
b	2,6514	$54,1756 \times 10^{-4}$	$2,0146 \times 10^{-4}$
c	0,0397	$44,55 \times 10^{-5}$	-3,349259
e	0,003	$1,26 \times 10^{-5}$	5,79862851
f	-	$-3,55 \times 10^{-9}$	2,28110206

Cette TBP théorique du pétrole simulé est utilisée pour calculer les propriétés des fractions pétrolières connaissant uniquement leur température moyenne d'ébullition et la densité du pétrole dont elles découlent.

Plusieurs propriétés ont été déterminées par cette nouvelle approche :

$$\theta_{cal} = \theta_{sim} + \Delta\theta \tag{3.16}$$

avec :

θ_{cal} : propriété que l'on veut calculer pour caractériser une fraction issue d'un pétrole donnée.

θ_{sim} : propriété de la fraction simulée du pétrole qui a la même température moyenne d'ébullition que la fraction que l'on veut caractériser. Elle est calculée comme une valeur moyenne des grandeurs obtenues par les différentes corrélations ou citées dans la littérature. Les trois ou quatre corrélations retenues pour ce calcul sont celles qui donnent des résultats proches entre eux.

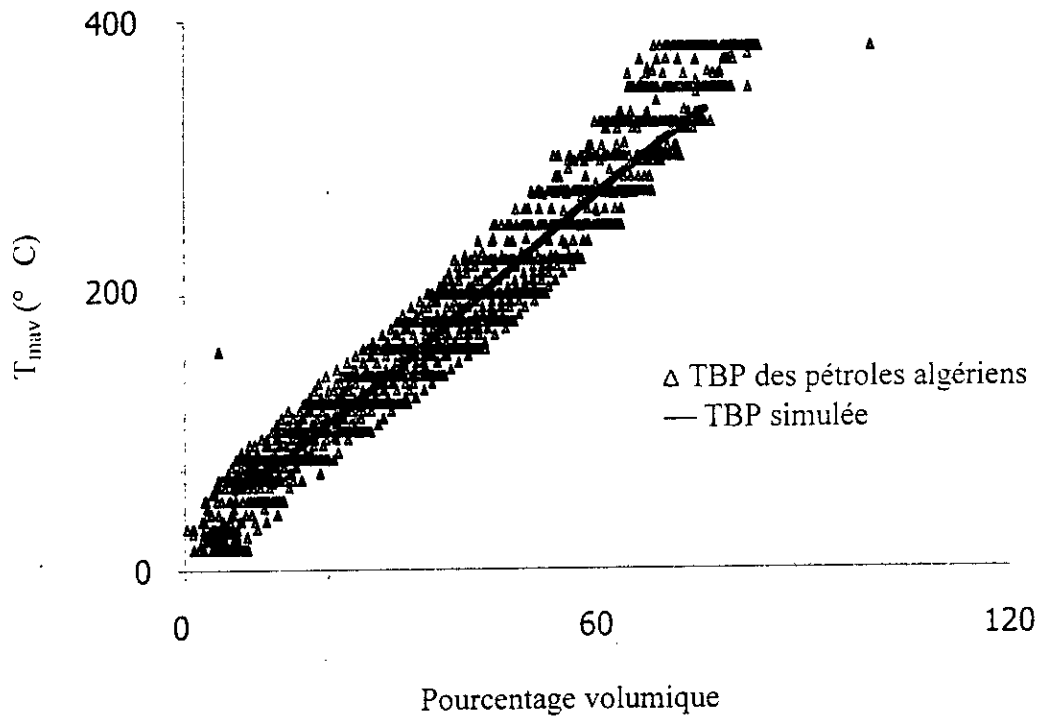


Figure 3.5 TBP des pétroles algériens et du pétrole simulé

A partir des valeurs de ces propriétés moyennes, nous avons établi une équation qui les relie, soit à la température moyenne d'ébullition, soit à la densité, soit aux deux.

$\Delta\theta$: facteur correctif, donné sous forme d'équation. Il dépend de la température moyenne d'ébullition de la coupe pétrolière et de la densité du pétrole considéré. Ce facteur a été déterminé par rapport au pétrole simulé.

Il faut noter que, pour chaque propriété, nous avons développé une équation pour cette correction.

Nous donnons à l'Annexe G les équations que nous avons développées pour une vingtaine de propriétés, que nous avons étudiées dans cette partie de notre travail, ainsi que les différentes valeurs de θ_{sim} .

L'application au calcul des propriétés des fractions pétrolières issues de différents pétroles a donné des résultats que nous avons comparés à des valeurs expérimentales (quand elles sont disponibles) ou théoriques (moyenne calculée entre des valeurs données par des méthodes citées et recommandées dans la littérature).

3.2 Application de la simulation de la TBP à la détermination de quelques propriétés

Nous donnons dans les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 quelques résultats comparatifs pour trois pétroles :

- Le pétrole HRS 162 provenant de la région de Hassi-R'mel, de densité égale à 0,8465
- Le pétrole HBK de Haoud Berkaoui destiné à la raffinerie d'Arzew, de densité égale à 0,8128
- Pétrole Zéta dont l'origine n'est pas connue et de densité 0,7801.

Ces trois pétroles ont été évalués par expérience. Il s'agit de comparer les valeurs expérimentales aux valeurs obtenues par simulation, pour quelques fractions.

Tableau 3.3 Calcul et comparaison des propriétés des fractions pétrolières issues du pétrole HRS 162

N° Fr.	n^*	n^1	EA (%)	C_p^{**} (j/mol.K)	C_p^1 (j/mol.K)	EA (%)	T_{pc}^{**} (K)	T_{pc}^1 (K)	EA (%)	H_v^{**} (kcal/mol)	H_v^1 (kcal/mol)	EA (%)
9	1,406	1,410	0,28	303,07	302,82	0,08	516,70	515,40	0,25	7,750	7,665	1,09
14	1,410	1,416	0,42	283,12	284,70	0,56	536,26	536,25	0,00	8,177	8,051	1,54
17	1,411	1,417	0,42	287,01	288,84	0,63	548,46	547,56	0,16	8,317	8,282	0,42
21	1,416	1,426	0,70	300,94	301,04	0,03	564,80	564,25	0,09	8,472	8,593	1,42
25	1,424	1,430	0,42	318,03	317,69	0,10	579,94	579,37	0,09	8,827	8,907	0,90
29	1,430	1,436	0,42	339,12	338,43	0,20	595,02	594,58	0,07	9,146	9,224	0,85
33	1,433	1,439	0,41	360,15	361,63	0,41	609,96	608,93	0,17	9,708	9,543	1,70
37	1,437	1,444	0,48	388,70	387,27	0,36	624,08	623,95	0,02	10,004	9,865	1,39
41	1,441	1,452	0,76	415,06	414,19	0,21	641,87	640,78	0,17	10,270	10,189	0,78
45	1,451	1,459	0,55	475,76	476,43	0,14	678,38	677,43	0,14	10,984	10,907	0,70
49	1,460	1,467	0,48	552,10	551,27	0,15	728,79	728,77	0,00	11,953	11,743	1,75
53	1,467	1,476	0,61	623,63	624,05	0,07	798,63	797,36	0,17	12,504	12,602	0,78
57	1,476	1,481	0,33	689,15	688,04	0,16	891,83	887,64	0,47	13,365	13,491	0,94

Légende : Fr. : Fraction

EA : Ecart absolu

I : Valeurs déterminées par la méthode proposée

* : Valeurs expérimentales

** : Valeurs calculées

Tableau 3.4 Calcul et comparaison des propriétés des fractions pétrolières issues du pétrole HBK.

N° Fr.	n*	n ^l	EA (%)	Cp** (j/mol.K)	Cp ^l (j/mol.K)	EA (%)	T _{pc} ** (K)	T _{pc} ^l (K)	EA (%)	Hv** (kcal/mol)	Hv ^l (kcal/mol)	EA (%)
2	1,364	1,396	2,34	220,85	202,28	8,40	500,39	500,05	0,06	7,443	7,431	0,16
7	1,406	1,410	0,28	213,75	218,99	2,45	527,84	528,13	0,05	7,919	7,916	0,03
11	1,408	1,416	0,56	230,70	234,53	1,66	547,21	548,28	0,19	8,307	8,302	0,06
14	1,411	1,426	1,06	241,96	247,36	2,23	563,66	564,22	0,09	8,590	8,593	0,03
18	1,415	1,428	3,03	266,83	265,94	0,33	580,63	581,99	0,23	8,994	8,986	0,08
21	1,422	1,438	1,12	275,75	280,94	1,88	597,69	597,73	0,00	9,276	9,283	0,07
26	1,428	1,446	1,26	302,28	307,86	1,81	621,69	621,17	0,08	9,777	9,784	0,07
30	1,433	1,451	1,25	325,21	331,07	1,80	641,35	640,45	0,14	10,184	10,189	0,04
34	1,436	1,460	1,67	347,00	368,51	6,19	673,60	672,67	0,13	10,794	10,804	0,09
39	1,441	1,472	2,15	419,12	437,58	4,40	737,45	738,87	0,19	11,832	11,849	0,14
42	1,448	1,478	2,07	476,31	482,82	1,36	787,62	791,35	0,47	12,465	12,493	0,22
45	1,457	1,487	2,05	512,37	530,82	3,60	853,16	861,55	0,98	13,099	13,153	0,41
48	1,461	1,490	1,98	575,10	581,36	1,08	895,92	901,43	0,61	13,819	13,834	0,10

Légende : Fr. : Fraction EA : Ecart absolu l : Valeurs déterminées par la méthode proposée
* : Valeurs expérimentales ** : Valeurs calculées

Tableau 3.5 Calcul et comparaison des propriétés des fractions pétrolières issues du brut Zéta.

N° Fr.	n*	n ^l	EA (%)	λ** (W/m)	λ ^l (W/m)	EA (%)	T _{pc} ** (K)	T _{pc} ^l (K)	EA (%)	Hv** (kcal/mol)	Hv ^l (kcal/mol)	EA (%)
2	1,371	1,377	2,43	0,1211	0,1198	1,07	862,47	864,82	0,27	7,54	7,13	0,39
5	1,393	1,397	0,28	0,1183	0,1165	1,54	909,48	909,80	0,03	7,92	7,53	0,15
9	1,403	1,408	0,35	0,1165	0,1143	1,88	948,49	949,70	0,12	8,31	7,92	0,10
13	1,410	1,415	0,35	0,1149	0,1125	2,08	984,46	986,59	0,21	8,69	8,30	0,10
17	1,421	1,425	0,28	0,1133	0,1109	2,11	1021,30	1022,98	0,16	8,90	8,69	0,00
19	1,422	1,427	0,35	0,1127	0,1102	2,21	1037,17	1039,14	0,19	9,50	8,89	0,09
25	1,431	1,435	0,27	0,1108	0,1082	2,34	1087,36	1088,43	0,09	9,91	9,48	0,16
29	1,434	1,439	0,34	0,1096	0,1069	2,46	1120,89	1121,61	0,01	10,11	9,89	0,23
31	1,436	1,441	0,34	0,1089	0,1062	2,47	1138,11	1137,67	0,03	10,62	10,09	0,26
35	1,445	1,450	0,34	0,1069	0,1043	2,43	1186,73	1184,83	0,16	11,88	10,60	0,20
41	1,457	1,463	0,41	0,1014	0,0992	2,16	1320,75	1317,73	0,22	12,73	11,85	0,22
45	1,465	1,471	0,40	0,0962	0,0948	1,45	1447,91	1441,95	0,41	13,18	12,71	0,14
47	1,468	1,474	0,40	0,0931	0,0922	0,96	1530,58	1518,51	0,78	13,819	13,15	0,18

Légende : Fr. : Fraction EA : Ecart absolu l : Valeurs déterminées par la méthode proposée
* : Valeurs expérimentales ** : Valeurs calculées

Les faibles écarts, enregistrés pour ces trois pétroles, traduisent la fiabilité de cette méthode.

Lorsque nous avons utilisé cette méthode pour caractériser le pétrole RA1K, nous avons remarqué que les différentes propriétés calculées pour les fractions issues de ce pétrole sont pratiquement les mêmes que celles du pétrole simulé, avec des écarts extrêmement faibles. Pour vérifier et confirmer ces résultats, nous avons alors tracé la courbe de distillation TBP de ce pétrole et nous avons constaté qu'elle coïncide avec la courbe simulée, comme le montre la figure 3.6.

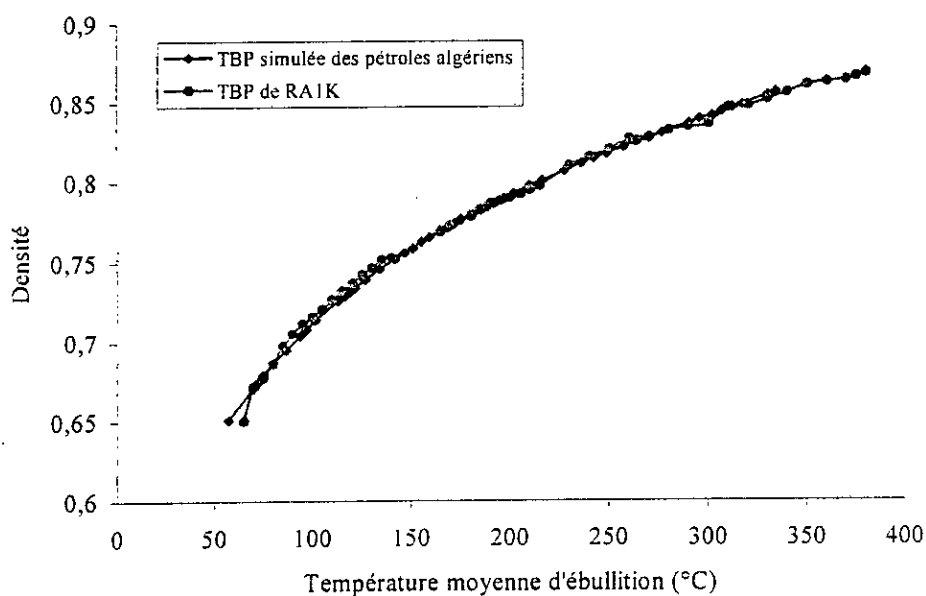


Figure 3.6 Courbe TBP du pétrole RA1K et courbe TBP théorique du pétrole simulé

Par conséquent, nous pouvons conclure que RA1K, qui est un mélange de brut de Hassi-Messaoud, représente une valeur moyenne des pétroles algériens. Chacune de ses caractéristiques n'est que la moyenne des propriétés de chaque pétrole qui le compose et peut être, donc, assimilée à une propriété simulée.

L'étude réalisée a eu pour but de mettre au point une nouvelle méthode donnant les caractéristiques et les spécifications les plus importantes des produits du pétrole avec une connaissance minimale de données expérimentales et utilisant la simulation comme outil de substitution. L'écart global obtenu est totalement recevable, au vu de la simplicité de cette méthode.

Chapitre 4

**APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT
AU CALCUL DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES
ET DES EQUILIBRES DE PHASE**

Un domaine aussi varié que celui du pétrole offre un large champ d'application des équations d'état qui sont de plus en plus utilisées lors de l'exploitation des gisements, en raffinage ou dans les procédés pétrochimiques pour l'estimation des grandeurs thermodynamiques mais aussi et surtout pour la prédiction des équilibres de phase.

Cette partie de notre travail est consacrée à modifier certains modèles d'équations d'état pour mieux appréhender les conditions de changement de phase et améliorer la précision de l'évaluation des propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers très complexes du fait de la multiplicité de leurs constituants.

Énoncer les principes de la thermodynamique et décrire les différents modèles d'équations d'état (anciens et récents) ne feront pas l'objet de ce chapitre car ces relations sont en général connues.

4.1. Equations d'état couplées à la méthode de contribution de groupe

Les paramètres a et b des équations d'état sont exprimés en fonction des coordonnées critiques (température et pression critiques) et du facteur acentrique ω de Pitzer. Pour les hydrocarbures légers, dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 12, les grandeurs critiques peuvent être mesurées expérimentalement. Par contre, les hydrocarbures lourds se décomposent avant d'atteindre leurs températures critiques. Ce qui entraîne une limitation de l'utilisation des équations d'état cubiques pour ces composés.

Nous proposons des corrélations basées sur le principe de la contribution du groupement $-\text{CH}_2-$, pour éviter des expériences difficiles voire impossibles à réaliser.

Nous avons considéré les deux équations d'état cubiques Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR) qui sont exprimées par la relation générale suivante :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u b V + w b^2} \quad (4.1)$$

Les valeurs des constantes u et w sont reportées au tableau 4.1 où nous trouvons également les expressions utilisées pour calculer les paramètres a et b .

Tableau 4.1 Les différents paramètres des équations d'état SRK et PR.

Equation	u	w	b	a	α	m
SRK	1	0	$(0,08664 R T_c) / P_c$	$(0,42748 \alpha R^2 T_c^2) / P_c$	$1 + (m (1 - T_r^{0,5}))^2$	$0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$
PR	2	-1	$(0,0778 R T_c) / P_c$	$(0,45724 \alpha R^2 T_c^2) / P_c$	$1 + (m (1 - T_r^{0,5}))^2$	$0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$

Calculer ces paramètres revient à faire appel aux coordonnées critiques. Pour éviter ceci et dans un but de simplification, nous avons défini, à partir des expressions du tableau 4.1, quatre fonctions F_1 , F_2 , F_3 et F_4 .

Elles s'écrivent :

$$F_1 = T_c / P_c \quad (4.2)$$

$$F_2 = T_c^2 / P_c \quad (4.3)$$

$$F_3 = 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (4.4)$$

$$F_4 = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad (4.5)$$

Chacune de ces quatre grandeurs s'exprime sous forme d'un polynôme de degré quatre en fonction du nombre d'atomes de carbone de chaque série homologue d'hydrocarbures :

$$F_i = A + B N + C N^2 + D N^3 + E N^4 \quad (i = 1, 2, 3 \text{ et } 4) \quad (4.6)$$

Les coefficients A, B, C, D et E dépendent du paramètre F_i et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudié. Les valeurs sont reportées au tableau 4.2.

Comme pour le Chapitre 2, les données expérimentales nécessaires à l'établissement de ces équations, ont été tirées du DIPPR [18] ou de l'API project 44 [19]. Dans le cas des hydrocarbures dont les coordonnées critiques ne sont pas disponibles, nous avons utilisé la méthode de contribution de groupe de Joback et Reid.

Tableau 4.2 Coefficients de l'équation 4.6 pour les trois familles chimiques.

Famille chimique	Coefficient	F_1	F_2	F_3	F_4
n-alcanes	A	- 8,80714	- 8489,79	0,373194	0,280168
	B	6,10768	3789,98	0,119197	0,113341
	C	- 0,426888	- 232,34	- 0,00520597	- 0,00499275
	D	0,0224728	13,2398	$1,80441 \times 10^{-4}$	$1,65818 \times 10^{-4}$
	E	$- 3,06309 \times 10^{-1}$	- 0,1491	$- 2,4132 \times 10^{-6}$	$- 2,1945 \times 10^{-6}$
Alkylcyclohexanes	A	- 0,781951	1804,65	0,9378	0,802971
	B	2,134	1046,87	- 0,082883	- 0,0755348
	C	0,0433182	90,5996	0,012557	0,0117133
	D	$9,70995 \times 10^{-4}$	- 1,17131	$- 4,573 \times 10^{-4}$	$- 4,3374 \times 10^{-4}$
	E	$9,23067 \times 10^{-6}$	0,0520966	$5,732 \times 10^{-6}$	$5,45493 \times 10^{-6}$
Alkylbenzènes	A	- 4,00996	- 3499,67	0,39202	0,287359
	B	2,7642	1491,22	0,0714901	0,0707671
	C	- 0,0537113	17,9355	$- 3,7794 \times 10^{-4}$	$- 5,9062 \times 10^{-4}$
	D	0,00511109	1,88805	$- 4,5219 \times 10^{-6}$	$- 3,3012 \times 10^{-6}$
	E	$- 5,19876 \times 10^{-5}$	$5,392 \times 10^{-3}$	$4,347 \times 10^{-8}$	$5,25915 \times 10^{-8}$

Cette méthode, qui met en évidence la contribution du groupement $-CH_2-$, est appliquée tout d'abord aux corps purs en calculant, à titre d'exemple, la chaleur latente de vaporisation à la température d'ébullition. Les résultats obtenus par les équations d'état couplées à la contribution de groupe, que nous notons SRK1 et PR1, sont comparés à ceux trouvés par les équations d'état classiques fondées sur la connaissance des propriétés critiques, SRK et PR. Les données de référence sont les valeurs expérimentales de l'enthalpie de vaporisation prises

de l'API project 44 [19]. Dans le cas de la non disponibilité de celles-ci, nous utilisons la méthode de contribution de groupe de Basarova et Svoboda [46].

Les équations SRK1 et PR1 donnent les mêmes écarts que les équations SRK et PR. Les écarts moyens obtenus sont pratiquement confondus, comme l'indique le tableau 4.3, et traduisent la fiabilité de la méthode proposée.

Tableau 4.3 Ecart moyen de l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition.

Equation	n-alcanes	Alkylcyclohexanes	Alkylbenzènes
SRK	11,04	10,33	10,96
SRK1	11,05	10,41	11,00
PR	7,90	8,46	8,28
PR1	7,92	8,58	8,32

Quant aux fractions pétrolières, l'application de la méthode nécessite la connaissance de leurs compositions en paraffines, naphènes et aromatiques (X_P , X_N et X_A) qui sont obtenues soit expérimentalement, soit par des méthodes de calcul existantes. Nous considérons que chaque famille d'hydrocarbures est représentée par l'hydrocarbure correspondant.

D'autre part, la masse molaire de la fraction pétrolière nous permet de trouver le nombre équivalent d'atomes de carbone selon la structure chimique de chaque famille et selon la procédure détaillée au paragraphe 2.2.

Dans ce qui suit, nous donnons un exemple de calcul pour une fraction pétrolière citée par Pedersen et coll. [47] et caractérisée par les données suivantes :

$$d = 0,741 ; M = 96 \text{ g} ; X_P = 0,5 ; X_N = 0,42 \text{ et } X_A = 0,08$$

A partir de la masse moléculaire M , nous pouvons calculer le nombre équivalent d'atomes de carbone pour chaque famille, soit :

- Paraffine : $N_P = 6,7$
- Naphtène : $N_N = 6,844$
- Aromatique : $N_A = 7,275$

Nous déterminons ensuite les paramètres F_1 , F_2 , F_3 et F_4 pour chaque famille d'hydrocarbures. Les résultats numériques sont consignés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 Valeurs des paramètres F_1 , F_2 , F_3 et F_4 , pour la fraction pétrolière C_7 [47].

Famille	F_1	$F_2 \times 10^{-4}$	F_3	F_4
Paraffine	19,093	1,0155	0,9875	0,8609
Naphtène	15,771	0,9029	0,8202	0,7032
Aromatique	13,532	0,7875	0,8528	0,7341

A partir de ces paramètres, nous calculons le volume molaire liquide à 298,15 K, sous une pression de 1,0 atm. La valeur obtenue est égale à 127,08 cm³/mol, soit un écart de 1,9% par rapport à la valeur expérimentale calculée à partir de la densité donnée précédemment. Nous ferons remarquer que les paramètres a et b ont été trouvées en adoptant la règle de mélange suivante :

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i y_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (4.7)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (4.8)$$

où le coefficient d'interaction binaire peut être considéré comme nul dans le cas de mélanges d'hydrocarbures de même nature.

Nous avons aussi vérifié les corrélations proposées, en calculant d'autres propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières et en les comparant à d'autres méthodes utilisant les coordonnées critiques et le facteur acentrique. Les résultats obtenus sont en général satisfaisants sauf pour la tension de vapeur pour laquelle nous avons obtenu un écart absolu moyen de l'ordre de 15%, qui est élevé.

Pour remédier à ce problème, nous proposons une méthode qui fera l'objet du paragraphe qui suit.

4.2. Modification du paramètre m des équations d'état

Redlich et Kwong (1949) [48] ont proposé une forme empirique du terme d'attraction de Van der Waals qui est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (4.9)$$

avec a(T) qui s'exprime :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (4.10)$$

$$\text{où } \alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (4.11)$$

et, comme pour l'équation de Van der Waals, b s'écrit :

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.12)$$

L'équation de Redlich-Kwong, que nous notons RK, a été l'une des plus utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques, en particulier en phase vapeur. Chao et Seaker (1961) [49] adoptèrent cette équation au calcul des équilibres liquide-vapeur pour des mélanges apolaires ou faiblement polaires.

Cependant, l'équation d'état RK donne la tension de vapeur avec des résultats qui restent médiocres. Plusieurs travaux ont tenté de modifier cette équation afin d'améliorer la prédiction de la tension de vapeur. Wilson [50] propose d'exprimer le paramètre a par :

$$a = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (4.13)$$

où $a(T_c)$ est la valeur du paramètre a au point critique.

Soave (1972) [51] a proposé une fonction α pour l'équation d'état RK qui ne dépend que de la température et du facteur acentrique :

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 + \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (4.14)$$

Le facteur m varie d'une substance à une autre et est exprimé sous la forme d'un polynôme du second degré en fonction du facteur acentrique ω :

$$m = 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (4.15)$$

La modification apportée par Soave, notée SRK, est l'introduction d'une nouvelle forme de la fonction α qui améliore les résultats prévus de la tension de vapeur qui sont assez bien représentés entre la température d'ébullition sous pression atmosphérique et le point critique. Par contre, les valeurs obtenues sont médiocres dans l'intervalle des basses températures réduites. De nombreuses corrections ont été suggérées pour améliorer le calcul de la tension de vapeur. La première tentative est celle de Peng et Robinson (1976) [52] :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (4.16)$$

Les différents paramètres de cette équation sont donnés par les relations 4.10, 4.12, 4.13 et 4.14 de l'équation SRK, sauf que m s'écrit :

$$m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad (4.17)$$

En ce qui concerne le calcul de la tension de vapeur, les écarts moyens sont améliorés mais demeurent toutefois importants lorsqu'il s'agit d'hydrocarbures de poids moléculaires élevés.

Pour améliorer les résultats dans le cas des hydrocarbures lourds et des fractions pétrolières, notre approche consiste à exprimer le paramètre α en fonction de la température réduite et du nombre d'atome de carbone variant entre 6 et 20 pour cinq familles d'hydrocarbures différentes: n-paraffines, iso-paraffines, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenènes.

Nous proposons une nouvelle forme pour le paramètre m de l'équation 4.14. A cet effet, les données concernant les propriétés critiques et le facteur acentrique ont été tirées de l'API project 44 [19], pour la plupart des hydrocarbures. Pour les autres, elles ont été calculées par les méthodes citées au Chapitre 2.

Pour déterminer α , nous avons obtenu les valeurs de la tension de vapeur en utilisant l'équation généralisée de Twu et coll. (1994) [53] qui la donne avec une bonne précision pour des températures comprises entre le point triple et le point critique. L'autre avantage de cette équation est son application aux hydrocarbures lourds.

Les données de la tension de vapeur pour chaque hydrocarbure entre $T_r = 0,3$ et $T_r = 1,0$ (avec un incrément de 0,01) nous ont permis de calculer pour chaque type d'équation d'état, SRK et PR, les valeurs de α .

A partir de l'équation 4.14, nous tirons l'expression de m :

$$m = \frac{(\alpha^{0,5} - 1)}{(1 - T_r^{0,5})} \quad (4.18)$$

Le paramètre m est calculé de cette façon pour tous les hydrocarbures étudiés, aux températures réduites considérées. Nous constatons qu'il varie avec la température réduite pour chaque hydrocarbure contrairement à l'équation de SRK et de PR où il ne dépend que du facteur acentrique.

Les figures 4.1 et 4.2 représentent la variation du paramètre m en fonction de la température réduite pour quelques hydrocarbures appartenant à des familles différentes.

Par conséquent, nous proposons cette expression de m en fonction de T_r :

$$m = m_0 + m_1 T_r + m_2 T_r^2 + m_3 T_r^3 + m_4 T_r^4 \quad (4.19)$$

Les coefficients m_i ($i = 0$ à 4) sont obtenus par lissage des valeurs de m pour chaque hydrocarbure. Ceci nous a permis, pour chaque série homologue d'hydrocarbures, de relier ces coefficients aux nombres d'atomes de carbone suivant un polynôme de degré 3 :

$$m_i = A + B N + C N^2 + D N^3 \quad (i = 0, 1, \dots, 4) \quad (4.20)$$

Nous notons par SRK2 et PR2 les équations de SRK et PR pour lesquelles nous avons modifié le terme α .

Les tableaux 4.5 et 4.6 donnent les valeurs des coefficients des équations 4.19 et 4.20 pour les deux types de modèle SRK2 et PR2.

Pour les deux types d'équation d'état de SRK et PR, cette nouvelle fonction $\alpha(T_r, N)$ a engendré des valeurs de la tension de vapeur que nous avons comparées aux données de référence fournies par l'équation de Wagner recommandée par Reid et coll. (1988) [54]. Les coefficients et l'intervalle de validité $[T_{r\min}, T_{r\max}]$ de cette équation sont donnés par les mêmes auteurs. Dans le cas où les paramètres de l'équation de Wagner ne sont pas disponibles, nous avons utilisé l'équation généralisée de Twu et coll. [53] pour le calcul de la tension de vapeur. Dans le tableau 4.7 sont consignés les résultats de cette comparaison.

Nous remarquons que l'écart moyen global est égal à 1,08% pour l'équation de SRK2 contre 1,72% pour l'équation SRK et 1,11% pour PR2 contre 3,65% pour l'équation originelle de PR. Ces résultats traduisent la bonne reproduction des données de tension de vapeur par la nouvelle méthode.

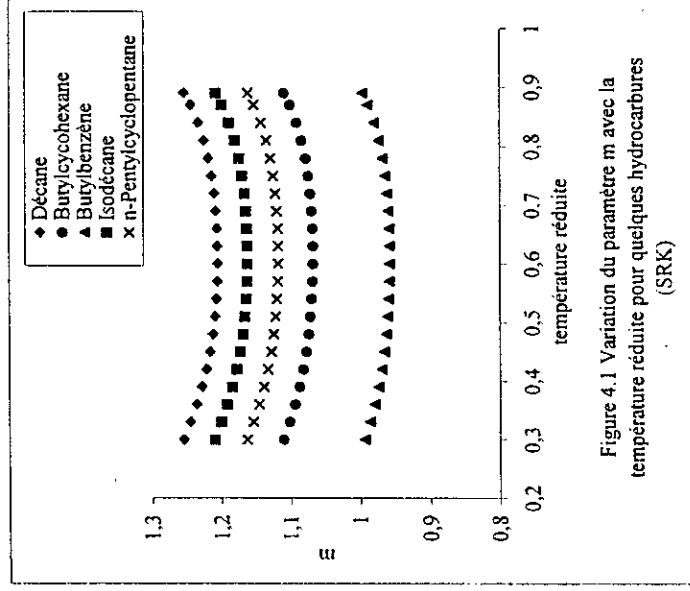


Figure 4.1 Variation du paramètre m avec la température réduite pour quelques hydrocarbures (SRK)

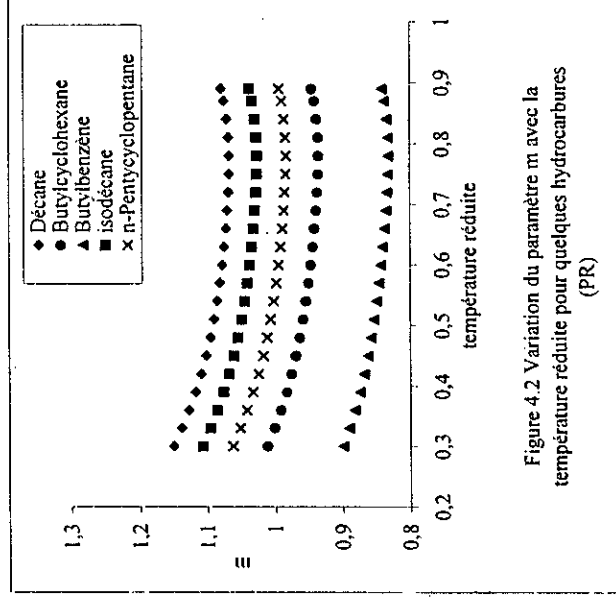


Figure 4.2 Variation du paramètre m avec la température réduite pour quelques hydrocarbures (PR)

Tableau 4.5 Coefficients des équations 4.19 et 4.20 pour les cinq familles d'hydrocarbures (SRK2).

Famille chimique	Coef.	m_0	m_1	m_2	m_3	m_4
n-paraffines	A	0,337036	-0,689694	2,20051	-2,81629	1,31362
	B	0,192931	-0,215822	0,367008	-0,325008	0,129515
	C	$-8,91432 \cdot 10^{-3}$	0,0105342	-0,0188988	0,01853	$-0,799937 \cdot 10^{-3}$
	D	$1,88136 \cdot 10^{-4}$	$1,25629 \cdot 10^{-4}$	$1,28949 \cdot 10^{-4}$	$-6,57821 \cdot 10^{-5}$	$4,0771 \cdot 10^{-5}$
Iso-paraffines	A	0,574395	-1,53587	4,38456	-5,17831	2,27957
	B	0,149562	-0,24046	0,490292	-0,52809	0,223389
	C	$-4,58742 \cdot 10^{-3}$	$7,36698 \cdot 10^{-3}$	-0,0147083	0,0180815	$-8,31974 \cdot 10^{-3}$
	D	$7,95725 \cdot 10^{-5}$	$-6,11565 \cdot 10^{-5}$	$6,58823 \cdot 10^{-5}$	$1,01524 \cdot 10^{-4}$	$6,67225 \cdot 10^{-5}$
n-alkylcyclopentanes	A	0,53449	-1,46834	4,23911	-4,97789	2,18597
	B	0,122994	-0,199116	0,407765	-0,459601	0,198913
	C	$-1,09007 \cdot 10^{-3}$	$1,8608 \cdot 10^{-3}$	$-3,65679 \cdot 10^{-3}$	$8,13908 \cdot 10^{-3}$	$-4,54184 \cdot 10^{-3}$
	D	$-3,33962 \cdot 10^{-6}$	$1,09298 \cdot 10^{-4}$	$-2,69905 \cdot 10^{-4}$	$1,99699 \cdot 10^{-4}$	$-4,90727 \cdot 10^{-5}$
n-alkylcyclohexanes	A	0,905822	-1,03563	2,45759	-2,58086	1,12708
	B	-0,0294035	-0,0195323	0,0945809	-0,177433	0,0922732
	C	0,00872161	-0,00736255	0,00944543	-0,00241194	$-8,29046 \cdot 10^{-4}$
	D	$-2,3434 \cdot 10^{-4}$	$3,04543 \cdot 10^{-4}$	$-5,57958 \cdot 10^{-4}$	$4,61542 \cdot 10^{-4}$	$-1,49552 \cdot 10^{-4}$
n-alkylbenzènes	A	0,395103	-0,608969	1,95824	-2,36363	1,10411
	B	0,118045	-0,151874	0,264514	-0,276841	0,116039
	C	$-1,95857 \cdot 10^{-3}$	$2,21005 \cdot 10^{-3}$	$-2,58672 \cdot 10^{-3}$	$4,75208 \cdot 10^{-3}$	$-2,53839 \cdot 10^{-3}$
	D	$5,398 \cdot 10^{-5}$	$1,17025 \cdot 10^{-4}$	$-3,72856 \cdot 10^{-4}$	$4,01097 \cdot 10^{-4}$	$-1,54136 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4.6 Coefficients des équations 4.19 et 4.20 pour les cinq familles d'hydrocarbures (PR2).

Famille chimique	Coef.	m_0	m_1	m_2	m_3	m_4
n-paraffines	A	0,350138	-0,651387	1,86515	-2,35038	1,09557
	B	0,16755	-0,227489	0,420491	-0,4303329	0,154899
	C	-0,0071446	0,0121357	-0,0252662	0,0275467	-0,0115359
	D	$1,4415 \cdot 10^{-4}$	$-1,67644 \cdot 10^{-4}$	$2,9719 \cdot 10^{-4}$	$-2,95415 \times 10^{-3}$	$1,29772 \cdot 10^{-4}$
Iso-paraffines	A	0,514785	-1,54817	4,27385	-5,04865	2,19817
	B	0,142161	-0,216522	0,421902	-0,44385	0,182184
	C	$-4,28937 \cdot 10^{-3}$	$6,27793 \cdot 10^{-3}$	-0,0118037	0,014704	$-6,82451 \cdot 10^{-3}$
	D	$7,10129 \cdot 10^{-5}$	$-2,07826 \cdot 10^{-5}$	$-4,32963 \cdot 10^{-5}$	$2,66734 \cdot 10^{-5}$	$1,03871 \cdot 10^{-5}$
n-alkylcyclopentanes	A	0,467639	-1,42382	3,90873	-4,69725	2,04623
	B	0,120003	-0,200959	0,436535	-0,450232	0,189266
	C	$-1,27957 \cdot 10^{-3}$	$3,49984 \cdot 10^{-3}$	-0,0112519	0,0127139	$-6,42036 \cdot 10^{-3}$
	D	$-2,655 \cdot 10^{-5}$	$6,43379 \cdot 10^{-4}$	$-5,04053 \cdot 10^{-5}$	$7,90134 \cdot 10^{-5}$	$-4,90727 \cdot 10^{-5}$
n-alkylcyclohexanes	A	0,830154	-1,02853	2,27682	-2,34846	0,977237
	B	-0,027555	-0,0267633	0,117752	-0,208005	0,108624
	C	$8,34917 \cdot 10^{-3}$	$-6,41847 \cdot 10^{-3}$	$6,40991 \cdot 10^{-3}$	$-1,65281 \cdot 10^{-3}$	$-3,10887 \cdot 10^{-4}$
	D	$-2,25532 \cdot 10^{-4}$	$2,86156 \cdot 10^{-4}$	$-4,98528 \cdot 10^{-4}$	$3,81666 \cdot 10^{-4}$	$-1,03612 \cdot 10^{-4}$
n-alkylbenzènes	A	0,306454	-0,373866	1,13249	-1,35103	0,628431
	B	0,12391	-0,226925	0,479915	-0,540309	0,23011
	C	$-2,80883 \cdot 10^{-3}$	$9,57976 \cdot 10^{-3}$	$-2,39339 \cdot 10^{-3}$	0,0311191	-0,0143423
	D	$3,01507 \cdot 10^{-5}$	$-8,85639 \cdot 10^{-5}$	$2,21724 \cdot 10^{-4}$	$-3,3258 \cdot 10^{-4}$	$1,74031 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4.7 Comparaison des calculs de tension de vapeur (Ecart absolu moyen en %)

Famille chimique	Hydrocarbures	SRK2	SRK	PR2	PR	Nbre de pt.
n-paraffines	n-Hexane	0,87	1,01	0,89	1,86	58
	n-Heptane	0,77	1,47	0,81	2,30	56
	n-Octane	0,50	1,31	0,52	1,95	54
	n-Nonane	1,40	2,11	1,20	1,74	42
	n-Décane	1,28	1,55	1,01	1,27	40
	n-Undécane	1,08	1,09	0,72	2,96	50
	n-Dodécane	1,27	1,20	2,01	3,59	50
	n-Tridécane	1,10	1,38	2,27	4,23	50
	n-Tétradécane	0,84	1,58	1,03	4,67	50
	n-Pentadécane	0,60	1,80	0,26	5,51	50
	n-Hexadécane	0,48	2,04	2,38	6,18	50
	n-Heptadécane	1,79	2,36	0,40	7,45	50
	n-Octadécane	1,31	2,64	0,47	8,59	50
	n-Nonadécane	0,35	2,93	1,52	9,84	50
Eicosane	1,23	3,23	0,63	11,77	50	
Alkylcyclohexanes	Cyclohexane	3,50	2,84	3,50	3,08	47
	Méthylcyclohexane	3,87	3,57	3,88	3,94	48
	Ethylcyclohexane	1,68	0,85	1,67	1,06	50
	Propylcyclohexane	2,57	1,89	2,57	2,87	45
	Butylcyclohexane	0,07	0,74	0,07	1,38	50
	Pentylcyclohexane	0,82	0,76	0,82	1,57	50
	Hexylcyclohexane	1,12	0,81	1,12	1,78	50
	Heptylcyclohexane	0,99	0,88	0,99	2,07	50
	Octylcyclohexane	0,58	0,97	0,58	2,50	50
	Nonylcyclohexane	0,08	1,10	0,08	3,02	50
	Decylcyclohexane	0,56	1,28	0,56	3,61	50
	Undecylcyclohexane	0,90	1,48	0,90	4,28	50
	Dodecylcyclohexane	0,88	1,70	0,88	5,05	50
	Tridecylcyclohexane	0,32	1,95	0,32	5,90	50
Tétradecylcyclohexane	1,12	2,21	1,11	6,86	50	
Alkylbenzènes	Benzènes	0,49	0,75	0,49	1,25	49
	Méthylbenzène (toluène)	1,43	1,71	1,43	2,06	48
	Ethylbenzène	0,37	1,04	0,36	0,88	47
	Propylbenzène	1,03	1,77	1,03	0,87	46
	Butylbenzène	1,32	2,13	1,33	1,12	44
	Pentylbenzène	0,37	0,85	0,36	1,94	50
	Hexylbenzène	0,28	0,93	0,27	2,32	50
	Heptylbenzène	0,19	1,05	0,17	2,80	50
	Octylbenzène	0,11	1,21	0,10	3,36	50
	Nonylbenzène	0,09	1,40	0,10	4,00	50
	Decylbenzène	0,11	1,61	0,13	4,73	50
	Undecylbenzène	0,13	1,85	0,16	5,53	50
	Dodecylbenzène	0,12	2,10	0,13	6,46	50
	Tridecylbenzène	0,12	2,37	0,12	7,48	50
Tétradecylbenzène	0,18	2,65	0,15	8,61	50	
Isoparaffines	Iso-butane	0,75	1,31	0,75	2,52	60
	Iso-pentane	1,29	1,37	1,29	0,98	52
	Iso-hexane	0,97	1,20	0,96	1,07	52
	Iso-heptane	0,72	1,32	0,72	2,29	57
	Iso-octane	0,82	1,30	0,82	2,16	55
Alkylcyclopentanes	Cyclopentane	1,45	0,34	1,41	0,90	44
	Méthylcyclopentane	0,70	0,92	0,90	0,72	46
	Ethylcyclopentane	2,58	1,57	2,72	0,95	47
	n-propylcyclopentane	9,19	9,66	9,21	9,37	46
Moyenne générale		1,08	1,72	1,11	3,65	2683

De plus, nous notons que les écarts enregistrés par l'équation d'état de PR deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation du poids moléculaire des hydrocarbures. Ceci découle du fait que les travaux de Peng et Robinson, qui ont modifié le terme d'attraction, portent essentiellement sur l'amélioration du calcul des masses volumiques en phase liquide.

Cette remarque ne concerne pas l'équation proposée PR2 qui améliore la restitution des tensions de vapeur avec des résultats tout à fait comparables à ceux donnés par les équations d'état SRK et SRK2.

Nous avons représenté aux figures 4.3 à 4.6 quelques résultats indiqués au tableau 4.7.

Nous ferons aussi observer que nous avons utilisé les deux équations d'état modifiées pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation, à la température d'ébullition et à 298K. Nous avons comparé les résultats obtenus aux valeurs expérimentales données par l'API (1983) [19].

Le tableau 4.8 montre les écarts moyens enregistrés par les différentes équations et pour tous les hydrocarbures étudiés.

Tableau 4.8 Ecarts moyens obtenus lors du calcul des propriétés thermodynamiques par les équations de SRK2, de SRK, de PR2 et de PR.

Propriété	SRK2	SRK	PR2	PR
$\Delta H_v(T_b)$	1,04	2,10	1,17	1,88
$\Delta H_v(298K)$	1,50	1,09	1,43	1,07
$\Delta S_v(T_b)$	1,06	1,67	1,03	1,12
$\Delta S_v(298K)$	1,43	2,60	1,36	2,80

En conclusion à ce paragraphe, le calcul de la tension de vapeur montre que les écarts enregistrés par les deux modifications proposées diminuent au fur et à mesure que la température réduite augmente. Ceci nous conduit à recommander leurs utilisations particulièrement dans le domaine des températures comprises entre T_r et le point critique.

L'équation de Soave semble donner des écarts importants dans toute la région considérée, mis à part le point critique et au voisinage de $T_r = 0,7$.

Enfin, la méthode proposée améliore la prédiction des propriétés thermodynamiques par rapport à l'équation de Soave et de Peng-Robinson. Elle présente l'avantage de ne dépendre que du nombre d'atomes de carbone et, par conséquent, devient intéressante pour étudier les fractions pétrolières.

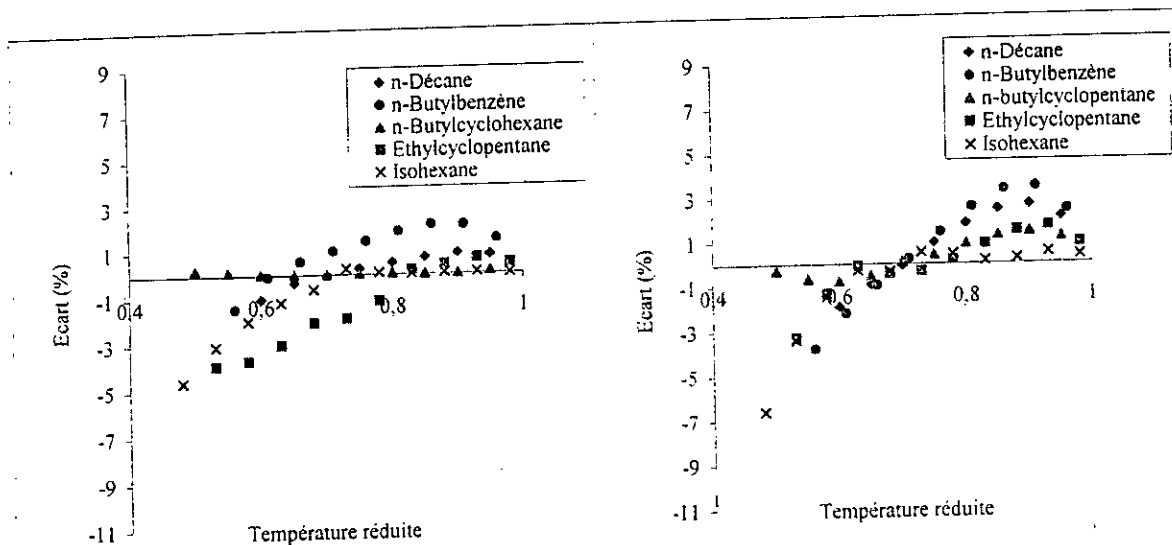


Figure 4.3 Ecart enregistré lors du calcul de la tension de vapeur par SRK2

Figure 4.4 Ecart enregistré lors du calcul de la tension de vapeur pour SRK

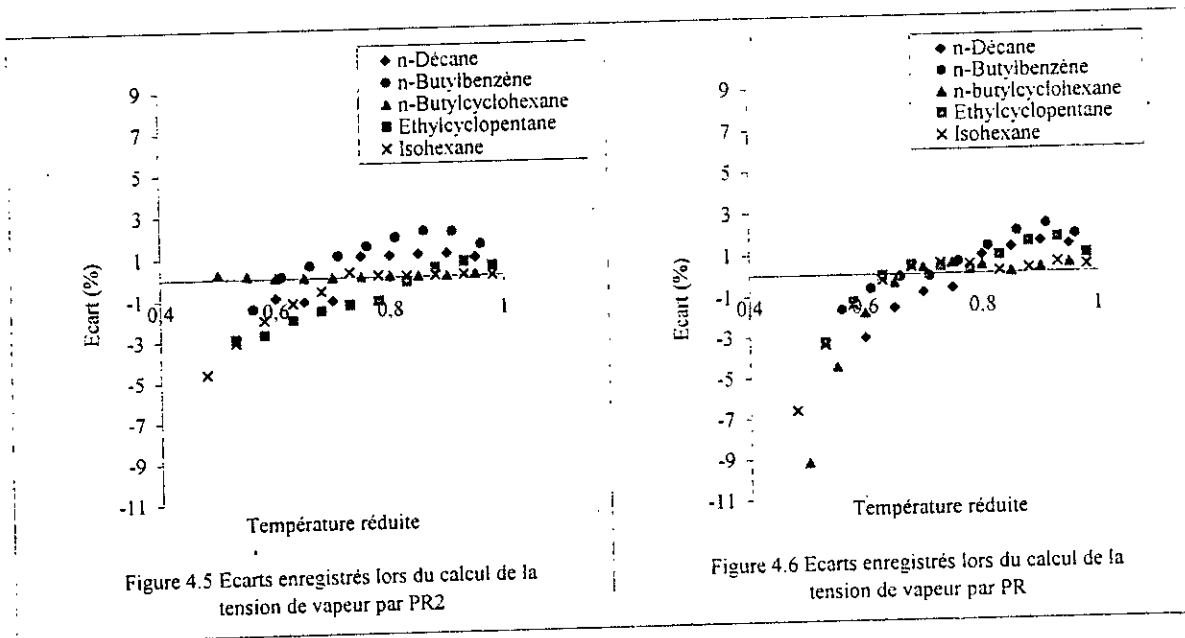


Figure 4.5 Ecart enregistré lors du calcul de la tension de vapeur par PR2

Figure 4.6 Ecart enregistré lors du calcul de la tension de vapeur par PR

4.3. Développement d'une forme généralisée de l'équation d'état de Redlich-Kwong

L'évaluation des propriétés thermodynamiques repose non seulement sur la connaissance des relations liant la pression, le volume et la température, mais aussi sur la démarche à suivre pour ce calcul. Ces méthodes prédictives existent et leurs imperfections les rendent évolutives.

Van der Waals fût le premier à modifier son équation d'état en l'exprimant en fonction des variables réduites. Elle sera la première corrélation par états correspondants. Elle repose sur le concept d'interaction moléculaire qui a été démontré plus tard et énoncé comme la loi des états correspondants.

Les corrélations, fondées sur la loi des états correspondants et qui utilisent le facteur acentrique comme troisième paramètre, ont été constamment revues et développées, depuis l'introduction de la méthode par Pitzer (1955) [55].

La plus récente modification est celle de Twu et coll. (1995b) [56], que nous noterons TRK. Ils ont constaté que la représentation de α en fonction du facteur acentrique est une série de droites dont les pentes varient avec la température réduite. Ils proposent donc de l'exprimer, par analogie mathématique avec la loi des états correspondants, sous la forme suivante :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (4.21)$$

où $\alpha^{(0)}$ représente la valeur de la fonction α dans le cas des molécules parfaitement sphériques ($\omega = 0$) et $\alpha^{(1)}$ correspond à la valeur de la fonction α dans le cas d'un n-alcane hypothétique dont le facteur acentrique est égal à 1. Ces deux paramètres sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite qui donne α en fonction du facteur acentrique.

La forme mathématique des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ est judicieusement choisie afin de représenter correctement les données de tension de vapeur des corps purs. Elle est fournie par Twu et coll. (1995a et 1995b) [56 et 57] selon la forme :

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} e^{L(1-T_r^{MN})} \quad (4.22)$$

Pour l'équation de Redlich-Kwong, ces auteurs proposent les fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ comme suit :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0,171813} e^{0,125283(1-T_r^{1,77634})} \quad (4.23)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0,607352} e^{0,511614(1-T_r^{2,20517})} \quad (4.24)$$

Pour une meilleure prédiction des hydrocarbures lourds, notre étude a consisté à établir une forme généralisée de la fonction α de l'équation d'état de Redlich-Kwong en prenant en considération la forme de l'équation 4.21 et en tenant compte des contraintes imposées au point critique. Les variations de $\alpha^{(0)}$ et de $\alpha^{(1)}$, ainsi définies, sont continues dans tout le domaine de températures. Nous proposons de les modéliser sous forme d'une équation de type Wagner :

$$\alpha^{(0,1)} = 1 + [A(1-T_r) + B(1-T_r)^2 + C(1-T_r)^3 + D(1-T_r)^6] / T_r \quad (4.25)$$

où A, B, C et D sont des constantes.

Pour vérifier la linéarité de α en fonction du facteur acentrique, nous l'avons calculé pour les n-alcanes du méthane ($\omega = 0,0115$) au n-Eicosane ($\omega = 0,9079$) et aussi pour le benzène, le toluène, le cyclohexane, le cyclopentane, l'argon, l'azote et le dioxyde de carbone. Les valeurs des propriétés critiques et du facteur acentrique de ces composés ont été tirées des banques de données du DIPPR [18] et de Reid et coll. [54].

Cependant, la détermination de α repose sur la connaissance des données de tension de vapeur. Pour générer un grand nombre de points, nous avons alors choisi une équation qui reproduit, avec une grande fiabilité, la tension de vapeur des hydrocarbures légers et lourds, dans un large domaine de température. Cette équation est celle de Twu et coll. qui est dérivée de l'équation de Wagner. Ainsi, nous avons obtenu les valeurs de α à partir de $T_r = 0,3$ jusqu'à $T_r = 0,98$, avec un incrément de 0,02.

La variation de α , pour quelques valeurs de température, est reportée à la figure 4.7.

Ces évolutions montrent la linéarité de α en fonction du facteur acentrique. Ce qui traduit la concordance avec les observations faites par Twu et coll. et la restitution par l'équation 4.13 des données de référence de la tension de vapeur.

L'étape suivante consiste à déterminer les valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ pour chaque température réduite T_r et de les corrélérer selon l'équation 4.17, pour obtenir ces équations :

$$\alpha^{(0)} = 1 + [A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^2 + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6] / T_r \quad (4.26)$$

$$\text{où } A = 0,517224, B = -0,428098, C = -0,0551291 \text{ et } D = 0,005803.$$

$$\alpha^{(1)} = 1 + [A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^2 + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6] / T_r \quad (4.27)$$

$$\text{où } A = 1,92645451, B = -0,635957, C = -0,879041 \text{ et } D = 0,1061225.$$

Ces deux fonctions sont représentées à la figure 4.8.

Nous noterons par RKG la modification proposée à l'équation de Redlich-Kwong. Nous l'avons appliquée au calcul de la tension de vapeur de 114 hydrocarbures dont les coordonnées critiques et les facteurs acentriques sont donnés par les banques de données de Reid et coll. [54] et du DIPPR [18]. Les résultats obtenus avec ceux donnés par TRK et SRK sont comparés aux valeurs de tension de vapeur fournies par l'équation de Wagner dont les coefficients sont donnés par Reid et coll. [54]. Dans le cas des hydrocarbures lourds, cette grandeur est calculée par l'équation du DIPPR [18]. Nous ferons noter que la tension de vapeur est calculée dans le domaine de température, défini par la température réduite minimum et le point critique, avec un incrément de 0,01.

Les résultats de cette comparaison sont consignés dans le tableau 4.9.

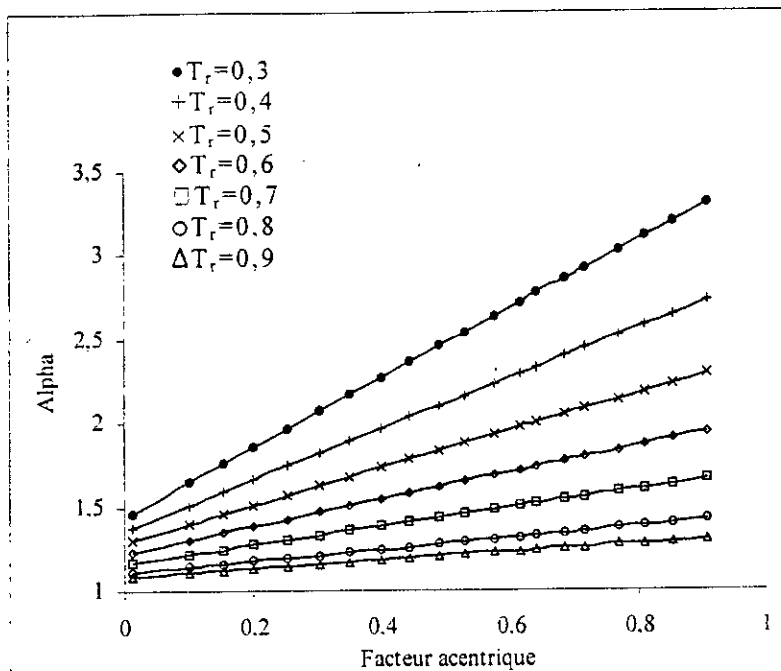


Figure 4.7 Variation de Alpha de l'équation de Redlich-Kwong en fonction du facteur acentrique

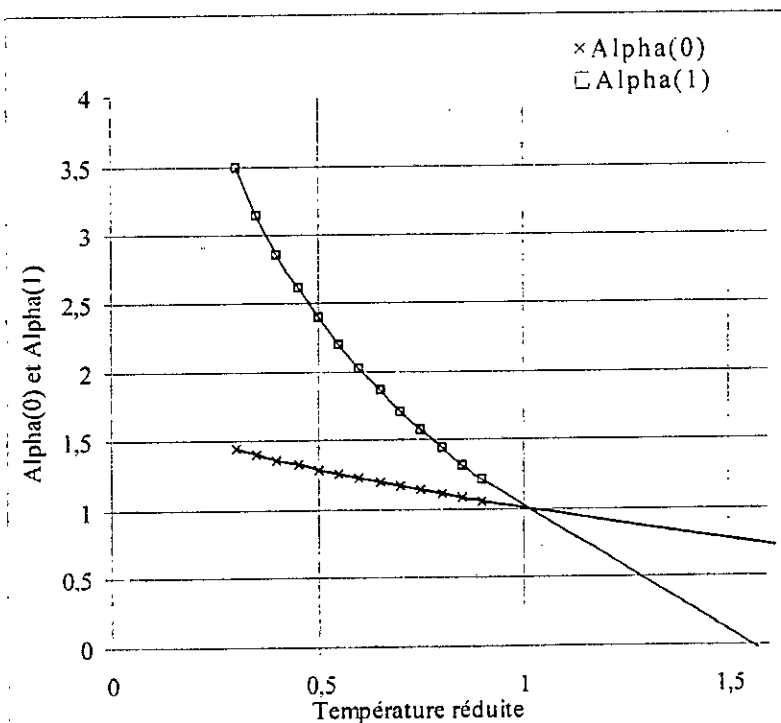


Figure 4.8 Alpha(0) et Alpha(1) en fonction de la température réduite

Tableau 4.9 Ecart enregistré lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong.

Hydrocarbures	Nombre d'hydrocarbures	Nombre de points	Ecart absolu moyen (%)		
			RKG	TRK (1995b)	SRK (1972)
n-paraffines	32	1330	2,00	2,42	2,58
iso-paraffines	37	1969	0,94	0,86	1,38
Alkylcyclopentanes	11	511	2,29	2,28	2,35
Alkylcyclohexanes	11	552	7,16	6,27	8,03
Alkylbenzènes	33	1795	4,71	6,19	5,08
Global	114	4198	2,94	3,35	3,39

Nous remarquons que la nouvelle équation reproduit mieux la tension de vapeur des n-alcanes et des alkylbenzènes que les deux autres équations du même type. Les autres résultats sont comparables sauf pour les cyclohexanes où l'équation de TRK donne le plus faible écart.

En conclusion, la modification proposée donne de bons résultats comparée aux autres équations d'état de type Redlich-Kwong.

Nous avons aussi calculé l'enthalpie de vaporisation dont les données de référence sont fournies par le DIPPR, pour des températures réduites comprises entre 0,5 et 0,99 avec un incrément de 0,01. Elles ont été déterminées en fonction de la température pour 41 hydrocarbures.

Le tableau 4.10 compare les différentes méthodes

Tableau 4.10 Ecart obtenu pour l'enthalpie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong.

Hydrocarbures	Nombre d'hydrocarbures	Nombre de points	Intervalle de T_r	Ecart absolu moyen (%)		
				RKG	TRK	SRK
n-paraffines	17	850	0,5-0,99	2,34	2,47	2,41
n-Alkylcyclohexanes	5	250	0,6-0,99	3,36	3,28	3,17
n-Alkylbenzènes	19	950	0,5-0,99	2,64	2,89	2,98
Global	41	2050		2,60	2,76	2,77

Pour ce qui concerne l'entropie de vaporisation, nous avons trouvé des valeurs expérimentales dans le Perry et Chilton [58] pour quelques constituants. Pour le méthane et l'éthane, les valeurs ont été prises du Raznjevic [59]. Nous l'avons calculé et obtenu Le tableau 4.11 qui compare les différentes méthodes.

D'après les deux tableaux 4.10 et 4.11, nous constatons que la nouvelle équation donne en général le plus faible écart.

Tableau 4.11 Ecarts obtenus pour l'entropie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong.

Hydrocarbures	Nombre de points	Intervalle de T_r	Ecart absolu %		
			RKG	TRK	SRK
Méthane	19	0,50-0,97	2,08	1,95	3,41
Ethane	26	0,57-0,98	2,63	2,27	3,30
Propane	27	0,52-0,87	0,54	0,46	1,17
n-Butane	29	0,33-0,99	2,08	2,43	2,16
n-Heptane	19	0,37-0,74	1,92	2,53	1,72
n-Octane	17	0,42-0,98	4,08	4,75	4,44
n-Nonane	14	0,44-0,87	4,80	5,26	4,89
n-Decane	18	0,42-0,97	2,23	2,70	2,25
iso-Butane	22	0,29-0,98	1,31	1,45	1,51
Benzène	25	0,52-0,98	1,45	1,26	1,52
Toluène	22	0,46-0,98	0,97	1,67	1,94
Ethylène	12	0,39-0,96	2,04	1,73	2,66
Propylène	21	0,44-0,99	1,40	1,51	2,25
Global	271		1,98	2,15	2,42

Dans cette partie, nous avons développé une nouvelle méthode de calcul des propriétés thermodynamiques basée sur une modification de l'équation d'état de Redlich-Kwong.

L'estimation par la nouvelle équation de la tension de vapeur, de l'enthalpie de vaporisation et de l'entropie de vaporisation a donné des résultats avec une précision remarquable. Son application aux hydrocarbures appartenant à différentes familles chimiques (isoparaffines, alkylcyclopentanes, alkylcyclohexanes et alkylbenzènes) a fourni aussi des résultats satisfaisants comparés à ceux obtenus par les modifications de Soave et Twu et coll. L'écart absolu moyen est plus faible que celui des autres équations d'état du type Redlich-Kwong.

Il apparaît donc, que l'équation d'état généralisée proposée est capable de s'appliquer de manière pleinement satisfaisante du point triple au point critique.

4.4. Application des équations d'état au calcul des équilibres de phases

Les équilibres liquide-vapeur interviennent lors de l'exploitation du gisement du pétrole et dans la mise en œuvre des hydrocarbures en industrie du raffinage. Le calcul des équilibres liquide-vapeur sont, comme pour les propriétés thermodynamiques, à l'origine du développement, déjà souligné, des équations d'état et constitue donc un critère pour juger les nouvelles propositions.

Nous avons considéré quatre équations d'état : SRK, SRK1, PR et PR1. Ce choix est justifié par la simplicité de ces équations et la précision qu'elles donnent dans le calcul des propriétés thermodynamiques dans un large domaine de température et de pression. Les équations d'état couplées au contribution de groupe, soit SRK1 et PR1, présentent l'avantage de ne nécessiter que la connaissance du nombre d'atomes de carbone, contrairement aux équations d'état classiques (SRK et PR) qui requièrent la connaissance des propriétés critiques et du facteur acentrique.

Les pétroles étudiés, dans cette partie de notre travail, sont au nombre de cinq [60]. Nous donnons ici un exemple de calcul pour deux pétroles algériens : Ohanet et HRS 162 pour lesquels nous avons appliqué une méthode de caractérisation basée sur la connaissance

de la courbe TBP. Nous avons décomposé les fractions pétrolières en pseudo-composés pour pouvoir appliquer les règles de mélange classique.

La caractérisation de ces bruts s'est faite suivant la procédure donnée par Edmister (1988) [61]. Nous les avons subdivisés en 15 pseudo-composés pour lesquels nous avons déterminé la température d'ébullition et la densité par interpolation d'un polynôme de degré cinq à partir des caractéristiques des coupes de la TBP, comme indiqué au tableau 4.12.

Tableau 4.12 Principales caractéristiques de 15 pseudo-composés des deux bruts Ohanet et HRS 162.

Brut d'Ohanet				Brut HRS 162			
N	Fraction molaire	T _b (°C)	d	N	Fraction molaire	T _b (°C)	d
1	0,1346	41,91	0,6537	1	0,1097	95,67	0,7224
2	0,1134	85,39	0,7019	2	0,0984	123,07	0,7376
3	0,0994	120,08	0,7359	3	0,0898	146,64	0,7518
4	0,0891	149,19	0,7593	4	0,0829	167,42	0,7647
5	0,0806	175,30	0,7751	5	0,0772	186,32	0,7765
6	0,0731	200,39	0,7859	6	0,0722	204,08	0,7869
7	0,0661	225,82	0,7939	7	0,0676	221,31	0,7962
8	0,0595	252,38	0,8007	8	0,0633	238,49	0,8045
9	0,0533	280,21	0,8077	9	0,0592	255,92	0,8119
10	0,0476	308,88	0,8155	10	0,0553	273,81	0,8186
11	0,0426	337,33	0,8247	11	0,0515	292,18	0,8251
12	0,0385	363,92	0,8350	12	0,0479	310,92	0,8316
13	0,0355	386,37	0,8458	13	0,0446	329,79	0,8387
14	0,0336	401,84	0,8563	14	0,0416	348,39	0,8467
15	0,0332	406,83	0,8648	15	0,0390	366,19	0,8562

A partir des résultats du tableau 4.12, nous avons calculé les température et pression critiques ainsi que le facteur acentrique de chaque pseudo-composé. Nous avons déterminé le nombre d'atomes de carbone de chaque famille d'hydrocarbures, nécessaire aux équations SRK1 et PR1, suivant la procédure présentée au chapitre 2. Tous les résultats figurent aux tableaux 4.13 et 4.14.

Tableau 4.13 Propriétés et paramètres F₁, F₂, F₃, et F₄ des pseudo-composés de Ohanet

N°	T _c (°C)	P _c (bar)	ω	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
1	462,8	35,3	0,1922	13,93	6525,19	0,86	0,74
2	500,6	32,3	0,2353	17,42	9355,22	0,93	0,80
3	532,2	30,1	0,2742	20,63	11946,03	0,99	0,86
4	559,6	28,3	0,3098	23,67	14459,01	1,04	0,91
5	584,0	26,8	0,3437	26,83	17088,62	1,10	0,97
6	606,5	25,3	0,3774	30,36	20049,76	1,16	1,02
7	628,0	23,9	0,4125	34,55	23595,34	1,23	1,08
8	649,0	22,5	0,4503	39,71	28022,17	1,31	1,15
9	670,1	21,0	0,4918	46,20	33660,82	1,39	1,23
10	691,4	19,6	0,5377	54,31	40822,17	1,49	1,32
11	713,1	18,1	0,5886	64,10	49651,35	1,60	1,41
12	735,2	16,7	0,6446	75,07	59811,62	1,69	1,49
13	757,3	15,3	0,7055	85,92	70139,87	1,78	1,57
14	779,3	14,1	0,7706	94,19	78249,10	1,85	1,62
15	800,5	12,9	0,8387	96,69	80800,34	1,87	1,64

**Tableau 4.14 Propriétés et paramètres F_1 , F_2 , F_3 , et F_4
des pseudo-composés de HRS 162**

N°	T_c (°C)	P_c (bar)	ω	F_1	F_2	F_3	F_4
1	545,0	30,0	0,2861	18,22	10044,13	0,95	0,82
2	573,6	27,1	0,3318	20,93	12191,84	0,99	0,87
3	597,6	25,0	0,3730	23,47	14254,55	1,04	0,91
4	618,9	23,4	0,4105	25,92	16288,42	1,09	0,95
5	637,8	22,0	0,4457	28,38	18355,83	1,13	0,99
6	655,2	20,9	0,4801	30,94	20529,09	1,17	1,03
7	671,7	19,7	0,5150	33,70	22891,54	1,22	1,07
8	687,6	18,6	0,5516	36,77	25537,43	1,26	1,11
9	703,3	17,5	0,5908	40,27	28570,94	1,32	1,16
10	719,0	16,5	0,6331	44,32	32103,60	1,37	1,21
11	734,8	15,4	0,6785	49,03	36247,95	1,43	1,26
12	750,8	14,4	0,7265	54,48	41103,75	1,50	1,32
13	766,8	13,5	0,7758	60,73	46731,78	1,57	1,38
14	782,9	12,7	0,8244	67,72	53138,61	1,63	1,44
15	798,9	12,1	0,9188	75,16	60093,11	1,70	1,50

Pour construire la courbe de phase enveloppe, il faut préalablement connaître les coordonnées critiques des deux mélanges (Ohanet et HRS 162). Puis, il faut calculer le flash à température et V/F fixés ou à pression et V/F fixés.

Suivant les recommandations de Reid et coll. (1988) [54], nous avons calculé la température pseudo-critique par la méthode de Li et la pression pseudo-critique par la méthode de Key. Nous avons appliqué les quatre types d'équation aux deux pétroles étudiés. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 4.15 et 4.16 où nous trouvons les coordonnées de la courbe de bulle ($V/F = 0$) et la courbe de rosée ($V/F = 1$).

Pour les quatre méthodes utilisées et pour les deux pétroles considérés, nous représentons aux figures 4.9 à 4.16 les courbes de phase enveloppe. Elles convergent toutes vers le point critique. Nous remarquons aussi que les calculs des équilibres de phase ont donné pratiquement les mêmes valeurs pour SRK et PR. Les équations SRK1 et PR1 ont également fourni des résultats très proches.

Cependant, il faut noter que, pour une même pression, les modèles modifiés SRK1 et PRK1 donnent des valeurs de température, en moyenne, supérieures de 5K par rapport aux équations d'état originelles SRK et PR. Pourrions-nous dire que les méthodes proposées améliorent la prédiction de l'évolution des changements de phase ? Nous ne pouvons le vérifier qu'avec des mesures expérimentales, malheureusement non disponibles à ce jour.

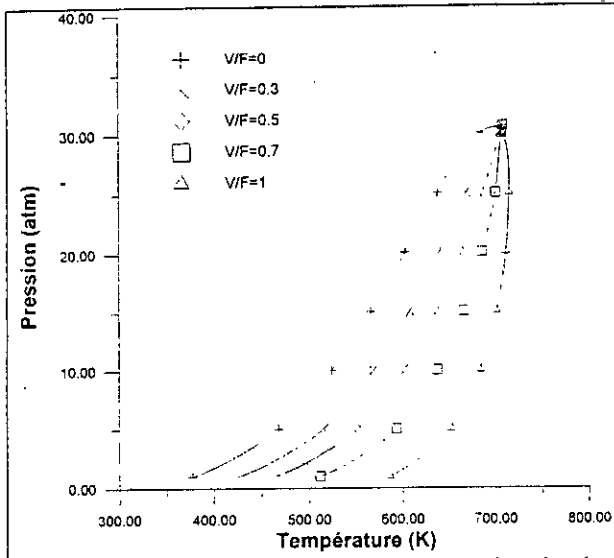


Figure 4.9 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut d'Ohanet par l'équation d'état SRK

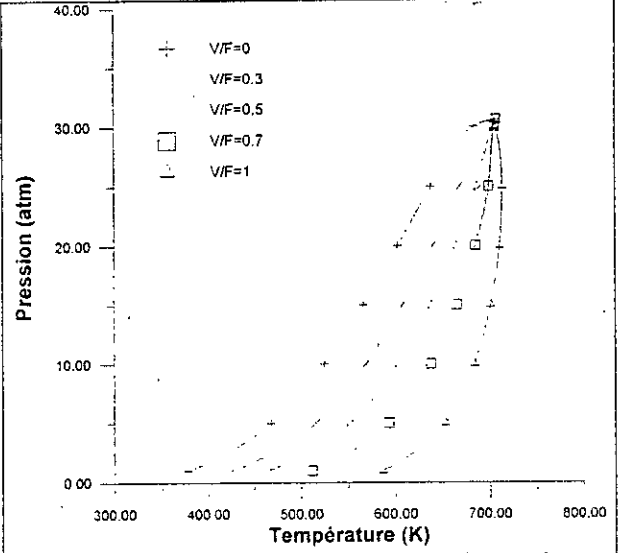


Figure 4.10 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut d'Ohanet par l'équation d'état PR

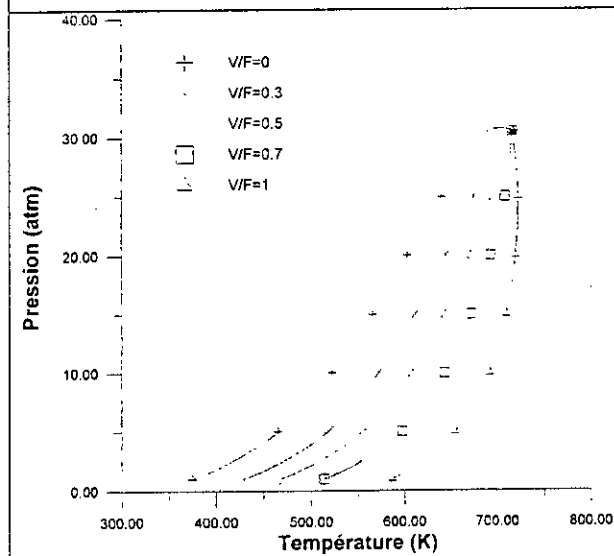


Figure 4.11 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut d'Ohanet par l'équation d'état SRK2

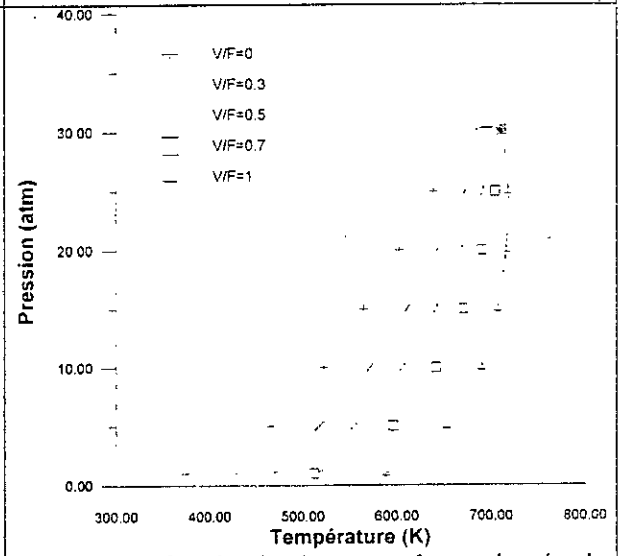


Figure 4.12 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut d'Ohanet par l'équation d'état PR2

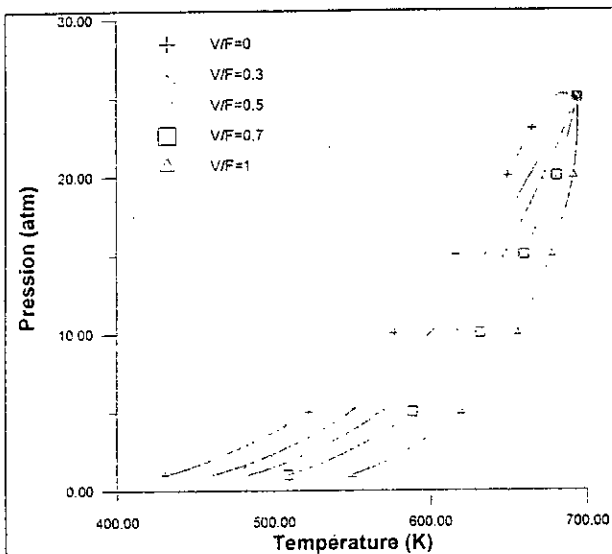


Figure 4.13 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut HRS 162 par l'équation d'état SRK

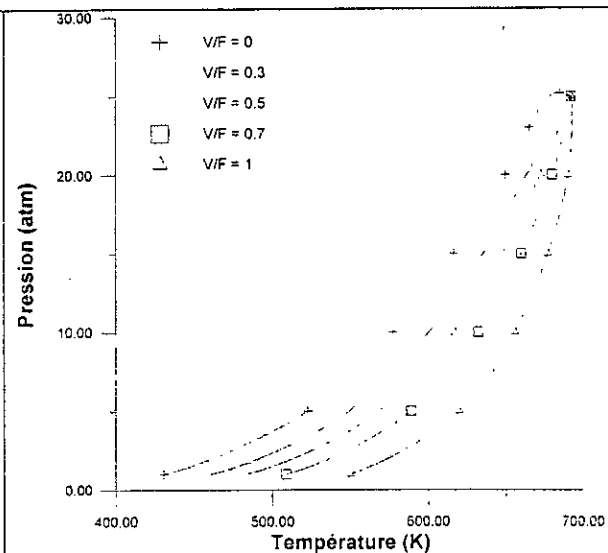


Figure.4.14 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut HRS 162 par l'équation d'état PR

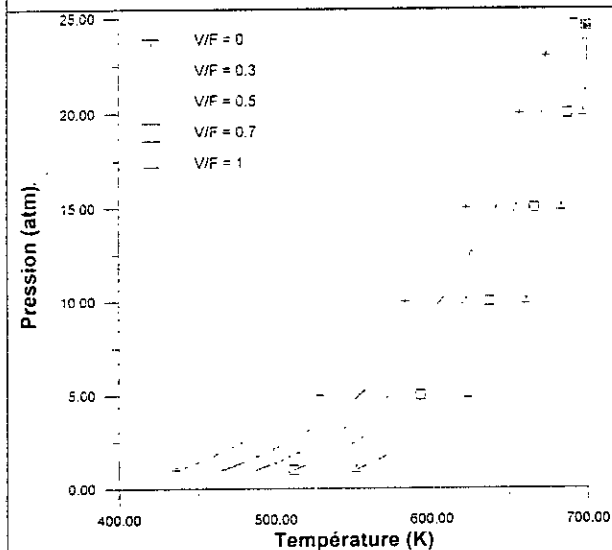


Figure.4.15 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut HRS 162 par l'équation d'état SRK2

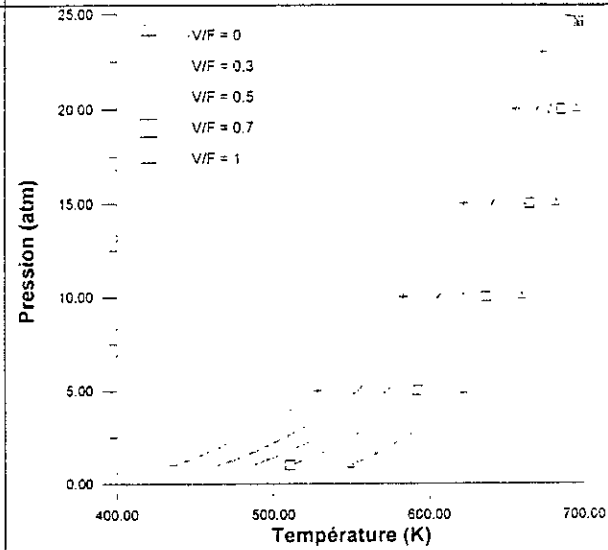


Figure.4.16 Courbe de phase enveloppe du pétrole brut HRS 162 par l'équation d'état PR2

Tableau 4.15 Coordonnées de la courbe de phase enveloppe du pétrole brut d'Ohanet par les différentes équations d'état.

Equation d'état	Pression	Température (K)				
		P (bar)	(V/F) = 0	(V/F) = 0,3	(V/F) = 0,5	(V/F) = 0,7
PR1	1	374,21	428,11	466,1	512,2	588,49
	5	465,11	517,47	554,3	595,81	651,83
	10	522,21	571,5	605,44	640,93	689,22
	15	564,62	610,18	640,29	669,51	706,58
	20	601,55	642,38	667,54	689,89	715,78
	25	637,71	671,92	690,22	704,18	717,74
	30,2	709,94	710,31	710,52	710,7	710,93
PR	1	377,21	425,48	463,8	511,6	586,49
	5	467,89	514,99	551,34	593,14	652,33
	10	524,28	568,83	601,84	636,89	683,66
	15	565,85	607,12	636,05	664,58	700,72
	20	601,77	638,7	662,65	684,38	710,13
	25	636,58	667,28	684,63	698,48	712,82
	30	682,55	702,15	703,03	704,41	705,2
30,6	705,23	705,46	705,6	705,72	702	
SRK1	1	374,36	428,73	467	513,75	586,34
	5	464,79	517,6	554,82	596,98	653,92
	10	522,01	571,85	606,27	642,41	691,31
	15	564,77	611,02	641,71	671,56	709,17
	20	602,35	643,85	669,68	692,64	719,11
	25	638,73	674,07	693,16	707,78	722,02
	30,5	717,74	715,1	715,31	715,47	715,7
SRK	1	377,28	425,68	463,98	511,66	586,34
	5	467,45	514,7	551,09	592,9	651,92
	10	523,96	568,74	601,89	637,03	683,72
	15	565,91	607,51	636,65	665,3	701,47
	20	602,35	639,71	663,91	685,81	711,67
	25	637,78	669	686,65	700,7	715,22
	30	683,58	704,28	706,42	707,4	708,31
30,6	707,94	708,27	708,46	708,62	704	

Tableau 4.16 Coordonnées de la courbe de phase enveloppe du pétrole brut HRS 162 par les différentes équations d'état.

Equation d'état	Pression	Température (K)				
		P (bar)	(V/F) = 0	(V/F) = 0,3	(V/F) = 0,5	(V/F) = 0,7
PR1	1	435,8	464,67	486,36	510,39	549,4
	5	528,02	544	572,6	592,15	622,14
	10	583,02	605,91	620,92	636,47	659,33
	15	522,36	640,94	653,09	664,85	681,33
	20	656,04	669,62	677,82	685,24	694,8
	24,6	695,84	696,12	696,27	696,4	696,58
PR	1	430,46	460,66	483,53	508,8	549,93
	5	522,49	549,31	568,6	588,86	619,84
	10	577,26	600,29	616,14	632,16	655,7
	15	616,31	637,27	647,74	659,89	677,05
	20	649,48	663,42	671,99	679,88	690,33
25	691,36	691,72	691,9	692,06	692,26	

Tableau 4.16 suite

Equation d'état	Pression	Température (K)				
SRK1	1	435.85	464.99	486.96	511.43	551.4
	5	527.52	553.78	572.62	592.48	622.99
	10	582.65	605.43	621.07	636.89	660.12
	15	622	641.27	653.65	665.65	682.45
	20	656.54	670.49	678.93	686.57	696.45
	24.6	697.59	698.09	698.31	698.49	698.71
SRK	1	430.35	460.56	483.44	508.74	549.87
	5	521.78	548.66	567.99	588.29	619.31
	10	576.68	599.8	615.73	631.81	655.43
	15	616.09	635.2	647.77	660.01	677.28
	20	649.79	663.92	672.61	680.6	691.19
	25	692.1	692.85	693.16	693.41	693.7

CONCLUSION

Depuis 1980, l'ampleur des problèmes d'énergie liés à l'évolution et aux tendances de l'industrie pétrochimique a donné lieu à une intense activité de recherche dans la mise en valeur des ressources naturelles en hydrocarbures et leurs applications industrielles, le but étant d'utiliser rationnellement l'énergie disponible.

Dans ce cadre, la connaissance des propriétés physico-chimiques des produits pétroliers devient nécessaire et fait appel à différentes techniques de caractérisation. Cependant, dans la majeure partie des cas, les méthodes utilisées sont longues et nécessitent un matériel coûteux. C'est pour cela que les techniques, qui permettent d'accéder à ces propriétés, sont très souvent remplacées par des méthodes de calcul, par des corrélations et même par des approches graphiques, dans le but de satisfaire pleinement les objectifs de l'ingénieur du raffinage et de la pétrochimie qui doit désormais connaître, avec davantage de précisions et de détails qu'autrefois, la qualité de chaque produit utilisé dans ses unités

Dans un tel contexte, ce travail s'est fixé comme objectif la mise au point de plusieurs modèles numériques et graphiques pour déterminer les propriétés des mélanges complexes difficilement accessibles par expérience. A cet effet, plusieurs études ont été menées en parallèle. Il s'agit de :

- La réalisation d'une banque de données expérimentales par analyse de plusieurs pétroles et de leurs fractions afin de tester la validité des résultats obtenus.
- La détermination d'équations donnant la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance des grandeurs physiques accessibles par expérience.
- L'établissement de corrélations simples donnant les différentes propriétés des corps purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières.
- Le développement d'une méthode graphique, fondée sur les équations trouvées précédemment et permettant une évaluation rapide des propriétés par lecture aisée sur des abaques.
- L'élaboration d'un logiciel de calcul des propriétés nécessaires à la caractérisation des pétroles et de leurs fractions.
- L'utilisation et modification des équations d'état dans le but de déterminer les propriétés critiques et thermodynamiques des pétroles que l'on ne peut pas facilement mesurer et de rendre possible le calcul des pourcentages vaporisés en fonction de la pression (évaluation du GOR et des pressions de gisements).

Toutes ces études ont mis en évidence l'objectif principal de ce travail qui est l'identification indirecte des produits pétroliers afin d'éviter des expériences longues, coûteuses et difficiles à effectuer. Ceci s'est traduit par des efforts investis dans la recherche de corrélations et d'équations d'état les mieux adaptées à la caractérisation des pétroles et de leurs fractions afin d'optimiser la qualité des produits pétroliers destinés aux unités industrielles, compte tenu du riche potentiel énergétique dont dispose l'Algérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Boulet R., Cornu A. et Ulrich J., "Analyse détaillée d'un brut par chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire. Application aux problèmes géochimiques", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Mars 1968
- [2] Wallaert B., "Applications de la chromatographie en phase gazeuse sur diverses colonnes capillaires à l'analyse de fractions pétrolières", Chimie et Industrie, Génie Chimique, Vol. 103, Num. 16, Octobre 1970
- [3] Barbelet M., Dolle J.M. et Poitevin J.P., "Analyse élémentaire des fractions lourdes du pétrole", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 34, Num. 2, Mai-Avril 1979
- [4] Castex H., Boulet R., Huguin J. et Lépinasse A., "Analyse des kérosènes et des gaz oils moyens par spectrométrie de masse à moyenne résolution", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 38, Num. 4, Juillet-Août 1983
- [5] Castex H., Boulet R., Huguin J. et Lépinasse A., "Analyse quantitative de la fraction PI-C₂₀ de pétrole par couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 39, Num. 2, Mars-Avril 1984
- [6] Gouel P., "Corrélations entre la composition des mélanges d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 34, Num. 5, Septembre-Octobre 1979
- [7] Chitour C. E., "Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières", OPU, Tome 2, (1983)
- [8] Riazi M.R. and Daubert T.E., "Characterisation parameters for petroleum fractions", Ind. Eng. Chem. Res., 26, (1987)
- [9] Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B.E., "The properties of gases and liquids", Fourth Edition Mc Graw Hill, (1988)
- [10] Bouamra F., "Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions lourdes", Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1991)
- [11] Wuithier P., "Le pétrole : raffinage et génie chimique", Tome 1, Edition Technip, (1972)
- [12] El Hadi D., Souahi F. et Chitour C.E., "Développement de corrélations permettant de calculer la composition massique des fractions pétrolières légères", Première Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Marrakech (Maroc), 4-6 Mai 1994
- [13] El Hadi D., "Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières", Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1996)
- [14] American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, Project 44, New York, (1977)

- [15] Chitour C.E., Souahi F. et Dermoune O., "Contribution to the study of the thermodynamical properties of algerian crude oil with the use of different numerical methods", *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 15, Num. 2A, April 1990
- [16] Boumghrar Y., "Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions légères", *Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique, Alger*, Juin 1984
- [17] Maxwell J.B., *Data Book on Hydrocarbons*, Ed Van Nostrand, (1961)
- [18] DIPPR, *Design Institute of Chemical Engineers*, (1983)
- [19] American Petroleum Institute, *API Technical Data Book, Petroleum refining*, New York, (1983)
- [20] Abbott M.M., Kaufmann T.G. et Domash L., *The canadian Journal of chemistry*, vol 19, (1971)
- [21] Beg S.A., Amin M.B. et Hussain I., *The Chemical Engineering Journal*, 38, (1988)
- [22] Boundi, cité par Hwang, Tsonopoulos, Cunningham et Wilson., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 21, (1982)
- [23] Riazi, M.R. and Daubert T.E., *Hydrocarbon Processing*; March 1980
- [24] Armstrong G.T., Fano L. and Jessup R.S., *Journal of Chemical and Engineering Journal*, vol.7, (1962)
- [25] Merghache S., "Contribution à l'étude analytique du pétrole brut à partir de corrélations: Application au pétrole brut HRS162", *Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger*, (1995)
- [26] Nerst-Bingham, cité par Yaws C.L., Miller J.W. and Shorr C.R., *Chem.Eng.*, 25, (1976)
- [27] Chitour C.E., "Thermodynamique des fluides réels", *O.P.U., Volume 2*, (1998)
- [28] Lydersen A. L., Greencorn R. A. and Hougen O. A., "Estimation of critical properties of organic compounds". *Madison*, April 1955
- [29] Kitous O., "Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques", *Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger*, (1990)
- [30] Kesler M.G. and Lee B.I., "A third parameter for use in generalized thermodynamic correlations", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, Num. 1, (1979)
- [31] Huggins P., "Program produces wide range of distillate properties", *Oil and Gas Journal*, Vol. 30, (1987)
- [32] Yaws C.L., Chem D., Yang H.C., Tan L. and Nico T., "Critical properties of chemicals", *Hydrocarbon Processing*, July 1989
- [33] Gaouer F., Souahi F. et Chitour C.E., "Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières", *Premier Congrès National de la Physique et ses Applications, Alger*, 13-15 Juin 1995

- [34] Gomes J.F.P., "Program calculates critical properties", Hydrocarbon Processing, September 1988
- [35] Lee B.I. and Kesler M.G., Hydrocarbon Process, 55, 3, (1976)
- [36] Lee B.I. and Kesler M.G., AIChE J., 21, 510, (1975)
- [37] Watanasiri S., Owens V.H. and Starling K.E., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., n°2, (1985)
- [38] Think T.P. and Trong T.K., The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 54, (1976)
- [39] Lipkin et Martin, cités par Bentamin T., Brooks S., Kutz J.R., Boord C.E. and Sherling L., The chemistry of petroleum hydrocarbons, vol 11, Reinhold Publicashing Corporation
- [40] Riazi M.R. and Al Sahhaf T.A., Ind. Eng. Chem. Res., 34, (1995)
- [41] Edmister W.C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Pet. Refiner, 37, (1958)
- [42] Whitson C.H., SPE Journal, 23, p.683, (1983)
- [43] Robert cité par Chitour C.E., "Corrélations sur le Pétrole Brut et les Fractions Pétrolières", Tome 2, OPU, Alger, (1983)
- [44] Walsh R.P. and Mortimer J.V., Hydrocarbon Processing, September 1971
- [45] Nelson W.L., Petroleum Refing Engineering Edition Mac Graw Hill, (1958)
- [46] Basarova P. and Svoboda V., Fluid Phase Equilibria, 105, (1995)
- [47] Pedersen K.S., Thomassen P. and Fredenslund A., "Properties of Oils and Natural Gas", Gulf Publishing Company, Vol 5, Houston, (1989)
- [48] Redlich O. and Kwong J.N.S., Chem. Rev., 44, 233, (1949)
- [49] Chao K.C. and Seaker J.D., "A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures", AIChE Journal, 7, 598-605, (1961)
- [50] Wilson G.M., Communication présentée à la 65^{ème} Convention Annuelle de l'AIChE, Claveland, Ohio, Mai 1969
- [51] Soave G., Fluid Phase Equilibria, 84, 339, (1993)
- [52] Peng D.Y. and Robinson D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59, (1976)
- [53] Twu C.H., Coon J.E. and Cunningham J.R., Fluid Phase Equilibria, 96, 19, (1994)
- [54] Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B.E., The Properties of Gases and Liquids, 4^{ème} édition, Mc Graw-Hill, New York, (1988)

- [55] Pitzer K. S., J. Am. Chem. Soc., 77, 3427, (1955)
- [56] Twu, C. H., J. E. Coon, and J. R. Cunningham, Fluid Phase Equilibria, 105, 61-69, (1995b)
- [57] Twu C.H., Coon J. E. and Cunningham J. R., Fluid Phase Equilibria, 105, 49-59, (1995a)
- [58] M.S. Perry and J.C. Chilton, Chemical Engineering Handbook, McGraw Hill, New York, (1990)
- [59] Raznjevic S., Handbook of Thermodynamics Tables and Charts, Addison-Wesley, New York, (1976)
- [60] Boufadène K. et Bouguerra L., "Application des équations d'état pour l'étude des équilibres de phase des pétroles bruts algériens", Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1995)
- [61] Edmister W. C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics ,Vol 2, Second edition, Gulf Publishing Company, Houston, (1988)

ANNEXE A

**Résultats de l'étude expérimentale
des deux autres pétroles (OHANET et RHOUREDE)**

a) Pétrole OHANET

Tableau A.1 Résultats de la distillation ASTM

% distillé (volume)	0	5	10	15	20	25	30	35
Température d'ébullition (°C)	30	35	44	55	64	76	87	99
% distillé (volume)	40	45	50	55	60	65	70	
Température d'ébullition (°C)	108	129	157	189	210	221	224	

**Tableau A.2 Analyse des gaz
par chromatographie en phase gazeuse**

Constituants	% poids sur C ₅ ⁻	% poids sur brut
n-Butane	0,25	1,09
n-Pentane	0,04	0,19
2-Met butane	0,70	3,04

**Tableau A.3 Caractéristiques expérimentales des différentes coupes
recueillies sous un vide de 40 mm Hg.**

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)	<i>d</i>	<i>n</i> ₂₀	PA (°C)
1	206 - 239	6,35	0,7842	1,443	62
2	239 - 272	1,63	0,7904	1,446	61,5
3	272 - 305	2,33	0,8040	1,453	70
4	305 - 338	0,50	0,8170	1,456	73

Tableau A.4 Caractéristiques expérimentales des différentes coupes recueillies sous un vide de 30 mm Hg.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)	d	n_{20}	PA (°C)
1	238 - 352	4,36	0,8269	1,459	79
2	352 - 366	2,30	0,8357	1,461	79
3	366 - 380	4,08	0,8378	1,464	71
4	380 - 394	4,56	0,8496	1,469	84,5
5	394 - 408	2,18	0,8593	1,475	87
6	408 - 422	4,52	0,8676	1,479	88

Tableau A.5 Caractéristiques expérimentales des coupes 1 à 43 recueillies à pression atmosphérique.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)	d_{20}^4	n_{20}	PA (°C)
1	46 - 50	2,00	0,663	1,385	61
2	50 - 54	0,50	0,665	1,385	
3	54 - 58	0,74	0,667	1,386	59
4	58 - 62	0,35	0,669	1,386	58
5	62 - 66	0,35	0,674	1,387	58,5
6	66 - 70	0,42	0,675	1,387	58
7	70 - 74	0,27	0,677	1,388	
8	74 - 78	0,27	0,678	1,389	58
9	78 - 82	0,70	0,695	1,394	57,5
10	82 - 86	0,35	0,697	1,395	57,5
11	86 - 90	0,31	0,706	1,397	57
12	90 - 94	0,42	0,712	1,398	57
13	94 - 98	0,58	0,716	1,398	56
14	98 - 102	0,42	0,717	1,399	
15	102 - 106	0,31	0,717	1,399	54
16	106 - 110	0,35	0,718	1,399	54
17	110 - 114	0,42	0,724	1,400	56
18	114 - 118	0,50	0,732	1,410	56
19	118 - 122	0,70	0,742	1,413	55
20	122 - 126	0,58	0,747	1,414	55
21	126 - 130	0,38	0,748	1,416	54
22	130 - 134	0,35	0,753	1,419	52
23	134 - 138	0,35	0,755	1,421	
24	138 - 142	0,35	0,757	1,423	54,5
25	142 - 146	0,42	0,758	1,423	56
26	146 - 150	0,46	0,760	1,425	
27	150 - 154	0,31	0,762	1,426	58
28	154 - 158	0,62	0,764	1,427	
29	158 - 162	0,50	0,767	1,427	58,5
30	162 - 166	0,35	0,768	1,428	59,5
31	166 - 170	0,46	0,771	1,429	59,5
32	170 - 174	0,78	0,774	1,429	59
33	174 - 178	0,42	0,774	1,431	58,2
34	178 - 182	0,27	0,774	1,430	58
35	182 - 186	0,35	0,775	1,430	59
36	186 - 190	0,23	0,776	1,431	61
37	190 - 194	1,52	0,776	1,433	59,5
38	194 - 198	0,50	0,780	1,433	60
39	198 - 202	0,27	0,781	1,434	62,5
40	202 - 206	0,54	0,781	1,435	64
41	206 - 210	0,43	0,782	1,437	64
42	210 - 214	1,01	0,783	1,437	65
43	214 - 218	2,76	0,783	1,437	64,5

b) Pétrole RHOURE ROM-1 TEST 1-E

Tableau A.6 Résultats de la distillation ASTM

% distillé (volume)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Température d'ébullition (°C)	50	100	134	150	170	192	218	244	270	280

Tableau A.7 Caractéristiques expérimentales des différentes coupes recueillies sous un vide de 100 mm Hg.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)
1	193 - 225	1,70
2	225 - 250	4,29
3	250 - 275	4,49

Tableau A.8 Caractéristiques expérimentales des différentes coupes recueillies sous un vide de 5 mm Hg.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)
1	275 - 300	4,31
2	300 - 325	4,73
3	325 - 350	4,79
4	350 - 370	2,65

Tableau A.9 Distillation TBP à pression atmosphérique.

N° de la fraction	Intervalle de température	% distillé (masse)
1	21 - 28	0.72
2	28 - 32	0.63
3	32 - 36	0.79
4	36 - 40	0.20
5	40 - 44	0.09
6	44 - 48	0.07
7	48 - 52	0.04
8	52 - 56	0.12
9	56 - 60	0.37
10	60 - 64	0.49
11	64 - 68	0.44
12	68 - 72	0.44
13	72 - 76	0.26
14	76 - 80	0.26
15	80 - 84	0.45
16	84 - 88	0.73
17	88 - 92	1.24
18	92 - 96	1.46
19	96 - 100	0.63
20	100 - 104	0.50
21	104 - 108	0.35
22	108 - 112	1.03
23	112 - 116	1.17
24	116 - 120	0.88
25	120 - 124	0.64
26	124 - 128	0.53
27	128 - 132	0.16
28	132 - 136	0.68
29	136 - 140	0.70
30	140 - 144	1.72
31	144 - 148	0.45
32	148 - 152	1.07
33	152 - 156	1.83
34	156 - 160	0.42
35	160 - 164	0.91
36	164 - 168	1.41
37	168 - 172	0.68
38	172 - 176	0.39
39	176 - 180	0.43
40	180 - 184	0.28
41	184 - 188	0.41
42	188 - 192	0.65
43	192 - 196	1.02
44	196 - 200	0.74
45	200 - 204	1.08
46	204 - 208	1.03
47	208 - 212	0.34
48	212 - 216	0.56
49	216 - 220	1.78
50	220 - 224	0.17

ANNEXE B

**COEFFICIENTS DE L'EQUATION 2.6 et 2.7
POUR LES QUATRE FAMILLES D'HYDROCARBURES**

Légende :

C_p :	chaleur spécifique à 25°C et pression constante	[cal/°C.mol]
d :	densité	
H_c :	chaleur de combustion à 25°C et pression constante	[kcal/mol]
H_v :	chaleur de vaporisation	[cal/g]
M :	masse molaire	[g]
n :	indice de réfraction	
P_c :	pression critique	[atm]
T_c :	température critique	[°C]
T_{c_g} :	température de congélation à 1 atm	[K]
T_s :	tension superficielle à 25°C	[dyne/cm]
T_v :	tension de vapeur à 25°C	[mm Hg]
V_a :	viscosité absolue à 25°C	[cP]
V_c :	volume critique	[ml/mol]

a) COEFFICIENTS DE L'EQUATION 2.6

**Tableau B.1 Coefficients de l'équation 2.6
pour le calcul des propriétés des naphtés**

Propriétés	a	b	c	d	e	f
C_p	$-1,453 \times 10^{-8}$	$8,747 \times 10^{-6}$	$-2,026 \times 10^{-3}$	0,224	-11,512	237,602
d	$-2,831 \times 10^{-12}$	$-1,929 \times 10^{-10}$	$-2,011 \times 10^{-8}$	$-3,137 \times 10^{-5}$	$11,988 \times 10^{-4}$	0,857
H_c	$-2,42 \times 10^{-7}$	$1,462 \times 10^{-4}$	-0,34	3,768	-192,043	4371,796
H_v	$3,061 \times 10^{-8}$	$-1,829 \times 10^{-5}$	$4,201 \times 10^{-3}$	-0,458	23,326	-345,969
M	$-2,236 \times 10^{-8}$	$1,349 \times 10^{-5}$	$-3,131 \times 10^{-3}$	0,346	-17,625	398,354
n	$4,719 \times 10^{-11}$	$-2,876 \times 10^{-8}$	$6,763 \times 10^{-6}$	$-7,621 \times 10^{-4}$	0,041	0,578
P_c	$1,321 \times 10^{-8}$	$-7,822 \times 10^{-6}$	$1,801 \times 10^{-3}$	-0,199	10,267	-150,887
T_c	$2,052 \times 10^{-8}$	$-1,279 \times 10^{-5}$	$3,078 \times 10^{-3}$	-0,353	20,39	-205,616
T_{c_g}	$5,423 \times 10^{-7}$	$-3,352 \times 10^{-4}$	0,08	-9,131	492,144	-9651,991
T_s	$1,061 \times 10^{-8}$	$-6,46 \times 10^{-6}$	$1,514 \times 10^{-3}$	-1,694	8,994	-156,164
T_v	$-2,824 \times 10^{-8}$	$1,933 \times 10^{-5}$	$-5,337 \times 10^{-3}$	0,754	-55,755	1765,357
V_a	$1,15 \times 10^{-9}$	$-7,114 \times 10^{-7}$	$1,706 \times 10^{-4}$	-0,019	1,081	-21,613
V_c	$6,447 \times 10^{-8}$	$-3,235 \times 10^{-5}$	$5,905 \times 10^{-3}$	-0,474	18,064	-12,996

**Tableau B.2 Coefficients de l'équation 2.6
pour le calcul des propriétés des aromatiques**

Propriétés	b	C	d	e	f
C_p	$-3,186 \times 10^{-8}$	$7,211 \times 10^{-6}$	$9,622 \times 10^{-4}$	$-9,567 \times 10^{-2}$	18,616
d	$-3,127 \times 10^{-9}$	$-2,384 \times 10^{-9}$	$-3,416 \times 10^{-8}$	$9,01 \times 10^{-3}$	0,615
H_c	$-1,871 \times 10^{-6}$	$8,336 \times 10^{-4}$	-0,118	11,296	283,388
H_v	$-4,632 \times 10^{-7}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$-4,26 \times 10^{-2}$	3,073	20,16
M	$-1,97 \times 10^{-7}$	$9,135 \times 10^{-5}$	$-1,407 \times 10^{-2}$	1,332	22,915
n	$1,05 \times 10^{-9}$	$-5,623 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$-9,323 \times 10^{-3}$	1,786
P_c	$1,769 \times 10^{-7}$	$-9,549 \times 10^{-5}$	$1,958 \times 10^{-2}$	-1,992	124,046
T_c	$4,289 \times 10^{-7}$	$-2,322 \times 10^{-4}$	$4,543 \times 10^{-2}$	-2,83	325,917
T_{Cg}	$1,013 \times 10^{-5}$	$-5,718 \times 10^{-3}$	1,198	-110,525	3965,685
T_s	$1,838 \times 10^{-7}$	$1,022 \times 10^{-4}$	$2,072 \times 10^{-2}$	-1,802	84,537
T_v	$1,187 \times 10^{-6}$	$-7,817 \times 10^{-4}$	0,195	-22,246	873,6
V_a	$-9,06 \times 10^{-9}$	$4,222 \times 10^{-6}$	$-6,384 \times 10^{-4}$	$3,614 \times 10^{-2}$	$4,634 \times 10^{-3}$
V_c	$-3,664 \times 10^{-6}$	$1,846 \times 10^{-3}$	-3,323	27,499	-609,105

**Tableau B.3 Coefficients de l'équation 2.6
pour le calcul des propriétés des iso-paraffines**

Propriétés	a	b	c	d	e	f
C_p	$-5,52 \times 10^{-11}$	$2,935 \times 10^{-8}$	$-5,573 \times 10^{-6}$	$7,213 \times 10^{-4}$	0,128	24,464
d	$-2,06 \times 10^{-13}$	$-1,938 \times 10^{-10}$	$-1,285 \times 10^{-8}$	$-3,019 \times 10^{-6}$	$12,9 \times 10^{-4}$	0,531
H_c	$-1,284 \times 10^{-9}$	$7,907 \times 10^{-7}$	$-1,606 \times 10^{-4}$	$2,117 \times 10^{-2}$	3,66	721,284
H_v	$2,2 \times 10^{-10}$	$-3,455 \times 10^{-8}$	$-2,819 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-4}$	-0,178	85,35
M	$-1,257 \times 10^{-10}$	$7,038 \times 10^{-8}$	$-1,381 \times 10^{-5}$	$1,837 \times 10^{-3}$	0,33	61,713
n	$2,39 \times 10^{-13}$	$-6,56 \times 10^{-11}$	$1,318 \times 10^{-8}$	$-3,049 \times 10^{-6}$	$7,581 \times 10^{-4}$	1,332
P_c	$1,302 \times 10^{-9}$	$-4,821 \times 10^{-7}$	$6,435 \times 10^{-5}$	$3,522 \times 10^{-3}$	$-3,958 \times 10^{-2}$	36,131
T_c	$2,195 \times 10^{-9}$	$-8,49 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-4}$	$8,807 \times 10^{-3}$	1,437	152,238
T_{Cg}	$5,992 \times 10^{-8}$	$-2,064 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-3}$	-0,09	0,335	134,03
T_s	$-1,758 \times 10^{-9}$	$6,29 \times 10^{-7}$	$-7,176 \times 10^{-5}$	$2,073 \times 10^{-3}$	0,144	10,584
T_v	$-5,796 \times 10^{-8}$	$3,137 \times 10^{-5}$	$7,105 \times 10^{-3}$	0,868	-58,808	1791,844
V_a	$-1,366 \times 10^{-10}$	$5,046 \times 10^{-8}$	$-6,226 \times 10^{-6}$	$2,977 \times 10^{-4}$	$4,704 \times 10^{-4}$	0,205
V_c	$-3,637 \times 10^{-8}$	$1,227 \times 10^{-5}$	$-1,43 \times 10^{-3}$	$6,864 \times 10^{-2}$	0,644	258,614

**Tableau B.4 Coefficients de l'équation 2.6
pour le calcul des propriétés des oléfines**

Propriétés	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
C_p	$1,573 \times 10^{-10}$	$-8,396 \times 10^{-8}$	$1,694 \times 10^{-5}$	$-1,146 \times 10^{-3}$	0,225	31,018
d	$-3,741 \times 10^{-13}$	$-1,507 \times 10^{-10}$	$-1,512 \times 10^{-8}$	$-3,06 \times 10^{-6}$	$14,008 \times 10^{-4}$	0,584
H_c	$1,994 \times 10^{-9}$	$-9,109 \times 10^{-7}$	$1,57 \times 10^{-4}$	$-4,428 \times 10^{-3}$	4,362	678,422
H_v	$-3,272 \times 10^{-10}$	$1,495 \times 10^{-7}$	$-2,542 \times 10^{-5}$	$2,226 \times 10^{-3}$	-0,26	92,22
M	$6,211 \times 10^{-11}$	$-2,554 \times 10^{-8}$	$4,073 \times 10^{-6}$	$4,18 \times 10^{-4}$	0,36	58,727
n	$-1,498 \times 10^{-15}$	$8,076 \times 10^{-11}$	$-1,305 \times 10^{-8}$	$-6,195 \times 10^{-7}$	$6,117 \times 10^{-4}$	1,35
P_c	$2,582 \times 10^{-9}$	$-1,105 \times 10^{-6}$	$1,574 \times 10^{-4}$	$-6,966 \times 10^{-3}$	-0,261	50,681
T_c	$2,005 \times 10^{-8}$	$-1,063 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-3}$	-0,195	9,285	40,301
T_{c_g}	$-5,62 \times 10^{-8}$	$2,822 \times 10^{-5}$	$-5,29 \times 10^{-3}$	0,455	-16,991	328,77
T_s	$-2,458 \times 10^{-10}$	$1,223 \times 10^{-7}$	$-2,259 \times 10^{-5}$	$1,763 \times 10^{-3}$	0,137	13,971
T_v	$-2,333 \times 10^{-8}$	$1,612 \times 10^{-5}$	$4,563 \times 10^{-3}$	0,669	-51,561	1692,111
V_a		$-1,02 \times 10^{-9}$	$5,835 \times 10^{-7}$	$-9,306 \times 10^{-5}$	$9,05 \times 10^{-3}$	$7,794 \times 10^{-3}$
V_c	$-1,249 \times 10^{-9}$	$8,017 \times 10^{-7}$	$1,955 \times 10^{-4}$	$2,647 \times 10^{-2}$	0,469	271,814

b) COEFFICIENTS DE L'EQUATION 2.7

**Tableau B.5 Coefficients de l'équation 2.7
pour le calcul des propriétés des paraffines et des Iso-paraffines**

Propriétés	Paraffines			Iso-paraffines		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C_p	0,195	$9,606 \times 10^{-2}$	10,794	0,1943	$9,5113 \times 10^{-2}$	11,4835
d	$7,785 \times 10^{-4}$	$3,835 \times 10^{-4}$	0,561	$8,02 \times 10^{-4}$	$3,927 \times 10^{-4}$	0,5562
H_c	5,57	2,744	326,390	5,5709	2,7275	348,8839
H_v	-0,143	-0,07	97,188	-0,1175	$-5,7504 \times 10^{-2}$	90,485
n	$4,062 \times 10^{-4}$	$2,001 \times 10^{-4}$	1,323	$4,349 \times 10^{-4}$	$2,129 \times 10^{-4}$	1,31932
P_c	-0,0925	-0,04557	40,8337	$-9,267 \times 10^{-2}$	$-4,538 \times 10^{-2}$	40,4275
T_c	1,094	0,539	102,9808	1,1068	0,5419	96,3889
T_{c_g}	0,6871	0,3385	95,33	0,5981	0,3008	97,543
T_s	$5,989 \times 10^{-2}$	2,95	10,7115	$5,67 \times 10^{-2}$	2,83	11,072
V_c	2,1744	1,0713	108,9875	2,1566	1,0558	117,3793

**Tableau B.6 Coefficients de l'équation 2.7
pour le calcul des propriétés des naphтанes et des aromatiques**

Propriétés	naphтанes			aromatiques		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C_p	0,2214	0,1225	-3,1195	0,2007	0,1067	112,3784
d	$1,887 \times 10^{-4}$	$1,044 \times 10^{-4}$	0,7496	$-1,889 \times 10^{-4}$	$-1,005 \times 10^{-4}$	0,8965
H_c	5,5189	3,0546	228,8171	5,5394	2,9452	112,3784
H_v	-0,1994	-0,1104	110,7674	-0,2154	-0,1145	120,1306
n	$1,336 \times 10^{-4}$	$0,739 \times 10^{-4}$	1,4063	$-9,993 \times 10^{-5}$	$-5,313 \times 10^{-5}$	1,51
P_c	-0,1485	-0,0822	59,3355	-0,1991	-0,1059	72,3759
T_c	1,0171	0,563	149,3604	0,9056	0,4815	179,7013
T_{c_g}	0,967	0,205	63,95	2,61	0,09	77,05
T_s	$1,747 \times 10^{-2}$	$9,66 \times 10^{-3}$	22,1297	$3,208 \times 10^{-3}$	$1,706 \times 10^{-3}$	27,7928
V_c	2,008	1,114	49,2886	2,1506	1,1434	-1,1518

ANNEXE C

Tableau C.1 Recueil des données des propriétés physico-chimiques (Références)

Propriétés	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphtènes	aromatiques	References
T _b	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983) par extrapolation
T _{cg}	C ₇ à C ₃₀	C ₇ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₇ à C ₃₀	C ₇ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983) par extrapolation
H _v	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₉ C ₁₀ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₉ C ₁₀ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₄ C ₁₅ à C ₃₀	API (1983) Basarova et coll. (1995)
H _c	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₁ C ₁₂ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	API (1983) Cardozo (1986)
d ₂₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983) Constantinou et coll. (1995) par la formule M/d
V _{M*}	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983) Yaws et coll. (1989) Riazi et EL-Sahhaf (1995) Sugden (1986)
T _s	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₉ C ₁₀ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₈ C ₁₉ à C ₃₀	C ₆ et C ₈ C ₉ C ₇ et C ₁₀ à C ₃₀	C ₆ et C ₈ C ₇ et C ₉ à C ₃₀	API (1983) Yaws et coll. (1989) Riazi et EL-Sahhaf (1995) Sugden (1986)
V _{100°F}	C ₇ à C ₁₇ C ₁₈ à C ₃₀	- -	C ₇ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₇ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₇ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	API (1983) Van Velzen et coll. (1972)
V _{210°F}	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	- -	C ₇ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₇ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₇ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	API (1983) Van Velzen et coll. (1972)
v _T	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	- -	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	API (1983) Van Velzen et coll. (19)
n ₂₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983) Lipkin et Martin
T _c	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₈ C ₉ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	API (1983) Yaws et coll. (1989) Joback et Reid (1984)
P _c	C ₆ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₈ C ₉ à C ₂₂ C ₂₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₅ C ₁₆ à C ₃₀	API (1983) Yaws et coll. (1989) Joback et Reid (1984)
V _c	C ₆ à C ₁₇ C ₁₈ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₇ C ₈ C ₉ à C ₃₀	C ₆ à C ₇ C ₈ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₅ C ₁₆ à C ₃₀	API (1983) Reid et coll. (1987) Joback et Reid (1984)
Z _c	C ₆ à C ₁₉ C ₂₁ à C ₃₀ C ₂₀	C ₉ à C ₃₀ C ₆ à C ₈	C ₆ à C ₁₃ C ₂₁ à C ₃₀ C ₁₄ - C ₂₀	C ₆ à C ₇ C ₁₁ à C ₃₀ C ₈ à C ₁₀ C ₁₅	C ₁₇ à C ₃₀ C ₆ à C ₁₀ C ₁₂ et C ₁₄ à C ₁₆	Définition Définition LEE et Edmister (1984) LEE et Edmister (1984) API (1983) Yaws et coll. (1989)
ω	C ₆ à C ₁₂ C ₁₃ à C ₃₀	C ₆ à C ₈ C ₉ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₅ C ₁₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₈ C ₉ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₃₀	D.I.P.P.R (1983) Yaws et coll. (1989) Constantinou et coll. (1995)
C _p ^o	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983)
H _f ^o	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983)
H ^o ₂₉₈ -H ^o ₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983)
S ^o	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	API (1983)
Kuop	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	Définition
I	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	C ₆ à C ₃₀	Définition
PA	C ₆ à C ₁₆ C ₁₇ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	-	C ₆ à C ₉ C ₁₀ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ à C ₁₀ C ₁₁ à C ₂₀ C ₂₁ à C ₃₀	C ₆ C ₇ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ C ₂₁ à C ₃₀	Wuithier (1972) Expérience ASTM (1972) Dali (1990) Bouamra (1991)

Tableau C2 Propriétés physico-chimiques des n-paraffines.

N	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (dm ³ /kmole)	T _b (K)	d ₂₀	n ₂₀	V _M (dm ³ /kmole)	Hv (kJ/mol)	ω	Kuop	Tcg (K)
6	507.30	30.12	370.0	341.74	0.6594	1.3749	130.7	28.9	0.2957	12.80	177.8
7	540.10	27.36	432.0	371.43	0.6838	1.3876	146.5	31.7	0.3506	12.69	182.5
8	568.76	24.87	492.0	398.67	0.7025	1.3974	162.6	34.4	0.3978	12.66	216.4
9	594.56	22.88	548.0	423.80	0.7176	1.4054	178.7	36.9	0.4437	12.65	219.6
10	617.50	21.04	603.0	447.12	0.7301	1.4119	194.9	39.3	0.4902	12.66	243.5
11	638.73	19.66	657.0	468.89	0.7402	1.4173	211.2	41.1	0.5349	12.68	247.6
12	658.20	18.24	713.0	489.28	0.7487	1.4216	227.5	43.0	0.5622	12.72	263.6
13	675.80	17.23	770.0	508.43	0.7562	1.4256	243.8	44.7	0.5974	12.76	267.8
14	691.80	16.21	820.0	526.52	0.7628	1.4289	260.1	46.2	0.6399	12.80	279.0
15	706.80	15.20	880.0	543.61	0.7683	1.4319	276.5	47.6	0.6820	12.84	283.1
16	720.60	14.19	930.0	559.79	0.7734	1.4345	292.8	48.9	0.7237	12.88	291.3
17	733.40	13.17	980.0	575.15	0.7779	1.4368	309.1	50.0	0.7650	12.93	295.1
18	745.20	12.16	1040.0	589.71	0.7818	1.4389	325.5	51.0	0.8059	12.97	301.3
19	756.00	11.15	1100.0	603.60	0.7854	1.4408	341.9	51.9	0.8463	13.01	305.1
20	766.00	11.15	1150.0	616.80	0.7886	1.4425	358.3	52.6	0.8863	13.05	309.6
21	779.32	9.57	1211.5	629.50	0.7916	1.4440	374.7	53.7	0.9258	13.09	313.7
22	791.09	9.02	1267.5	641.60	0.7943	1.4454	391.0	54.6	0.9649	13.13	317.3
23	802.78	8.52	1323.5	653.20	0.7968	1.4467	407.4	55.6	1.0035	13.17	320.2
24	814.43	8.07	1379.5	664.30	0.7990	1.4479	423.9	56.5	1.0417	13.21	324.1
25	826.75	7.64	1435.5	674.90	0.8011	1.4490	440.3	57.5	1.0794	13.25	326.9
26	838.68	7.24	1491.5	685.20	0.8031	1.4501	456.6	58.4	1.1168	13.28	329.6
27	851.50	6.89	1547.5	695.10	0.8049	1.4510	473.0	59.6	1.1537	13.31	332.2
28	863.84	6.56	1603.5	704.60	0.8066	1.4519	489.4	60.6	1.1901	13.35	334.6
29	877.26	6.24	1659.5	713.80	0.8082	1.4528	505.8	61.9	1.2262	13.38	336.9
30	891.09	5.96	1715.5	722.70	0.8092	1.4535	522.5	63.2	1.2619	13.42	339.0

N	Zc	I	Ts (dyne/cm)	v _{100°F} (mm ² /s)	v _{210°F} (mm ² /s)	H ^o ₂₉₈ (kJ/mol)	S ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	PA (k)	Hc (kJ/mol)	Cp ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	H ^o ₂₉₈ -H ^o ₀ (J/mol)
6	0.264	0.229	17.88	0.266	0.162	-167.20	388.41	341.15	4163.18	143.10	27707.1
7	0.263	0.236	19.65	0.348	0.210	-187.82	427.78	342.25	4816.99	165.98	31861.5
8	0.259	0.241	21.14	0.445	0.257	-208.45	466.74	344.35	5470.84	188.87	36015.9
9	0.254	0.245	22.38	0.568	0.310	-229.04	505.69	345.35	6124.69	211.72	40170.3
10	0.247	0.249	23.37	0.718	0.371	-249.67	544.64	349.85	6778.49	234.60	44324.7
11	0.243	0.252	24.21	0.896	0.439	-270.29	583.60	352.95	7432.30	257.45	48479.1
12	0.238	0.254	24.91	1.109	0.516	-290.88	622.51	355.65	8086.15	280.33	52633.5
13	0.236	0.256	25.55	1.355	0.599	-311.51	661.46	357.55	8739.92	303.22	56787.9
14	0.231	0.258	26.13	1.645	0.695	-332.13	700.42	359.35	9431.38	326.07	60942.3
15	0.228	0.259	26.64	1.970	0.794	-352.76	739.37	363.15	10047.49	350.63	65096.7
16	0.220	0.261	27.04	2.339	0.901	-373.35	778.33	366.95	10701.30	371.80	69251.0
17	0.212	0.262	27.48	2.760	1.016	-393.93	817.28	370.65	11354.98	394.69	73405.4
18	0.204	0.263	27.87	3.035	1.138	-414.56	856.19	372.15	12009.12	417.57	77559.8
19	0.195	0.264	28.17	3.437	1.266	-435.15	895.19	373.15	12662.89	440.42	81714.2
20	0.190	0.265	28.46	3.856	1.407	-455.77	934.14	377.15	13316.61	463.31	85868.6
21	0.179	0.266	28.79	4.333	1.600	-476.38	973.09	378.65	13995.75	486.18	90023.0
22	0.174	0.266	29.03	4.865	1.766	-497.00	1012.04	381.15	14650.72	509.05	94177.4
23	0.169	0.267	29.25	5.460	1.950	-517.61	1050.99	383.15	15305.69	531.92	98331.8
24	0.164	0.268	29.46	6.124	2.151	-538.22	1089.94	385.65	15960.66	554.79	102486.2
25	0.160	0.268	29.65	6.866	2.371	-558.83	1128.89	387.15	16615.63	577.66	106640.6
26	0.155	0.269	29.82	7.695	2.613	-579.44	1167.84	389.15	17270.59	600.53	110795.0
27	0.151	0.269	29.99	8.620	2.879	-600.05	1206.79	390.65	17925.56	623.40	114949.4
28	0.146	0.270	30.14	9.651	3.170	-620.66	1245.74	392.15	18580.53	646.27	119103.8
29	0.142	0.270	30.28	10.802	3.489	-641.27	1284.69	393.15	19235.50	669.14	123258.2
30	0.138	0.271	30.41	12.086	3.839	-661.88	1323.64	398.15	19890.47	692.01	127412.6

Tableau C3 Propriétés physico-chimiques des i-paraffines.

N	Tc(K)	Pc(bar)	Vc (dm ³ /mole)	Tb(K)	d ₂₀	n ₂₀	V _M (dm ³ /mole)	Hv (kJ/mol)	Tcg (K)
6	497.45	30.10	367.00	333.42	0.65315	1.37145	131.94	27.79	119.49
7	530.31	26.53	421.00	363.20	0.67859	1.38485	147.67	30.67	154.88
8	559.57	24.84	480.00	390.80	0.69792	1.39494	163.67	33.81	164.11
9	586.60	22.90	541.00	416.31	0.71350	1.40310	179.76	36.65	192.75
10	610.30	20.97	596.00	440.15	0.72640	1.41000	195.88	37.92	198.50
11	622.68	19.47	645.50	462.34	0.73680	1.41540	212.15	39.33	224.29
12	642.11	17.92	701.50	483.15	0.74580	1.41990	228.40	41.13	226.34
13	659.93	16.55	757.50	502.65	0.75330	1.42400	244.75	42.79	247.15
14	676.53	15.33	813.50	521.05	0.75990	1.42750	261.08	44.33	248.15
15	691.94	14.24	869.50	538.35	0.76580	1.43050	277.38	45.74	264.85
16	706.59	13.26	925.50	554.75	0.77070	1.43220	293.82	47.05	266.15
17	720.38	12.38	981.50	570.15	0.77540	1.43550	310.13	48.28	277.15
18	734.07	11.58	1037.50	585.15	0.77950	1.43770	326.49	49.42	279.15
19	747.02	10.86	1093.50	599.15	0.78320	1.43960	342.86	50.51	288.15
20	759.19	10.20	1149.50	612.15	0.78650	1.44140	359.26	51.55	291.45
21	771.63	9.61	1205.50	624.90	0.78870	1.44220	376.04	52.56	295.90
22	783.89	9.06	1261.50	637.00	0.79160	1.44370	392.38	53.56	299.30
23	796.09	8.56	1317.50	648.60	0.79430	1.44510	408.71	54.56	303.26
24	808.40	8.10	1373.50	659.70	0.79680	1.44630	425.03	55.58	307.19
25	820.82	7.67	1429.50	670.40	0.79910	1.44750	441.36	56.62	311.25
26	833.33	7.28	1485.50	680.60	0.80090	1.44850	457.88	57.71	315.51
27	846.28	6.92	1541.50	690.50	0.80295	1.44950	474.18	58.86	320.05
28	859.34	6.58	1597.50	699.90	0.80480	1.45050	490.52	60.07	324.93
29	873.04	6.27	1653.50	709.10	0.80655	1.45135	506.85	61.38	330.19
30	887.04	5.98	1709.50	717.90	0.80817	1.45220	523.19	62.77	335.90

N	Kuop	Zc	I	ω	Ts (dyne/cm)	H ^o ₂₉₈ (kJ/mol)	S ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	Hc (kJ/mol)	Cp ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	H ^o ₂₉₈ -H ^o ₀ (J/mol)
6	12.81	0.267	0.227	0.279	16.87	-174.31	380.54	4157.78	144.18	25510.46
7	12.69	0.261	0.234	0.330	18.80	-194.98	419.87	4811.59	165.97	29803.35
8	12.65	0.259	0.240	0.378	20.14	-215.48	455.27	5465.61	188.84	34079.50
9	12.64	0.254	0.244	0.423	21.41	-235.65	494.22	6119.41	211.71	38233.89
10	12.65	0.246	0.248	0.459	22.71	-256.28	533.17	6773.14	234.58	42388.28
11	12.68	0.243	0.251	0.496	23.54	-276.89	572.12	7426.69	257.45	46542.68
12	12.71	0.236	0.253	0.540	24.26	-297.50	611.07	8100.31	280.32	50697.07
13	12.76	0.228	0.255	0.583	24.90	-318.11	650.02	8755.87	303.19	54851.46
14	12.80	0.222	0.257	0.625	25.47	-338.72	688.97	9411.38	326.06	59005.86
15	12.84	0.215	0.259	0.667	26.53	-359.33	727.92	10066.85	348.93	63160.25
16	12.89	0.209	0.259	0.709	27.02	-379.94	766.87	10722.30	371.80	67314.64
17	12.93	0.203	0.261	0.751	27.46	-400.55	805.82	11377.71	394.67	71469.04
18	12.97	0.197	0.262	0.792	27.86	-421.16	844.77	12033.10	417.54	75623.43
19	13.01	0.191	0.263	0.832	28.23	-441.77	883.72	12688.46	440.41	79777.82
20	13.05	0.186	0.264	0.872	28.56	-462.38	922.67	13343.81	463.28	83932.22
21	13.11	0.180	0.265	0.912	28.88	-483.00	961.62	13999.13	486.15	88086.61
22	13.14	0.175	0.265	0.951	29.16	-503.61	1000.57	14654.44	509.02	92241.00
23	13.18	0.170	0.266	0.990	29.43	-524.22	1039.52	15309.74	531.89	96395.40
24	13.21	0.165	0.267	1.029	29.67	-544.83	1078.47	15965.02	554.76	100549.79
25	13.24	0.161	0.267	1.066	29.90	-565.44	1117.42	16620.28	577.63	104704.18
26	13.29	0.156	0.268	1.104	30.12	-586.05	1156.37	17275.54	600.50	108858.58
27	13.32	0.152	0.268	1.141	30.32	-606.66	1195.32	17930.78	623.37	113012.97
28	13.34	0.147	0.269	1.178	30.51	-627.27	1234.27	18586.02	646.24	117167.36
29	13.37	0.143	0.269	1.214	30.69	-647.88	1273.22	19241.25	669.11	121321.76
30	13.40	0.139	0.270	1.250	30.85	-668.49	1312.17	19896.46	691.98	125476.15

Tableau C4 Propriétés physico-chimiques des 1-oléfines.

N	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (dm ³ /mole)	Tb (K)	d ₂₀	n ₂₀	V _M (m ³ /mole)	Hv (kJ/mol)	Tcg (K)	Kuop	Zc
6	503.98	31.41	370.00	336.63	0.6732	1.3879	125.01	28.28	133.33	12.47	0.2774
7	537.23	28.37	440.00	366.79	0.6970	1.3998	140.87	31.09	154.12	12.40	0.2795
8	566.60	26.34	464.00	394.43	0.7150	1.4087	156.95	33.77	171.41	12.39	0.2595
9	592.00	23.30	520.50	420.02	0.7293	1.4157	173.11	36.32	191.78	12.41	0.2465
10	615.00	22.29	576.50	443.72	0.7409	1.4215	189.33	38.66	206.84	12.44	0.2513
11	637.00	19.90	632.80	465.82	0.7504	1.4261	205.63	40.15	223.97	12.48	0.2578
12	659.00	18.50	688.50	486.51	0.7584	1.4300	221.94	42.23	237.92	12.53	0.2325
13	674.90	17.00	744.50	505.93	0.7653	1.4334	238.27	43.85	250.08	12.59	0.2256
14	689.00	15.60	800.50	524.25	0.7713	1.4363	254.60	45.27	260.30	12.64	0.2200
15	704.00	14.50	856.50	541.54	0.7764	1.4388	270.99	46.72	269.42	12.69	0.2140
16	717.00	13.30	912.50	558.02	0.7812	1.4412	287.30	47.93	277.27	12.74	0.2080
17	732.40	12.59	990.50	573.48	0.7851	1.4431	303.72	49.37	284.35	12.79	0.2050
18	739.00	11.30	1024.50	587.97	0.7888	1.4449	320.08	49.88	290.75	12.84	0.1970
19	755.10	11.10	1106.50	601.71	0.7920	1.4465	336.49	51.39	296.55	12.89	0.1950
20	763.40	10.40	1164.50	615.54	0.7951	1.4480	352.85	51.88	301.75	12.94	0.1900
21	779.35	9.82	1192.50	628.15	0.7978	1.4493	369.23	53.37	306.45	12.98	0.1807
22	790.99	9.25	1248.50	640.37	0.8002	1.4505	385.65	54.30	310.95	13.03	0.1756
23	802.59	8.73	1304.50	652.04	0.8023	1.4516	402.13	55.23	314.75	13.07	0.1707
24	814.08	8.26	1360.50	663.15	0.8045	1.4527	418.44	56.16	318.45	13.11	0.1660
25	826.31	7.82	1416.50	674.26	0.8063	1.4536	434.93	57.12	321.85	13.16	0.1613
26	837.82	7.42	1472.50	684.26	0.8082	1.4545	451.25	58.10	324.95	13.19	0.1568
27	850.06	7.04	1528.50	694.26	0.8098	1.4552	467.68	59.14	327.85	13.23	0.1523
28	861.71	6.70	1584.50	703.15	0.8114	1.4560	484.04	60.24	330.65	13.26	0.1481
29	875.46	6.37	1640.50	713.15	0.8127	1.4567	500.54	61.40	333.15	13.30	0.1436
30	887.36	6.08	1696.50	720.93	0.8141	1.4573	516.88	62.66	335.55	13.32	0.1398

N	l	ω	Ts (dyne/cm)	Hc (kJ/mol)	V ^{100°F} (mm ² /s)	V ^{210°F} (mm ² /s)	PA (K)	H ^{°298} (kJ/mol)	S ^{°298} (J/mol.K)	Cp ^{°298} (J/mol.K)	H ^{°298} -H ^{°0} (j/mol)
6	0.2359	0.2848	17.90	4003.85	0.223	0.160	295.95	-41.67	384.64	132.34	26058.58
7	0.2423	0.3580	19.80	4657.70	0.300	0.190	300.35	-62.30	423.60	155.23	30212.97
8	0.2471	0.3858	21.28	5311.51	0.390	0.236	305.65	-82.93	462.55	178.08	34367.36
9	0.2508	0.4299	22.54	5965.31	0.503	0.284	311.15	-103.51	501.51	200.96	38521.76
10	0.2538	0.4912	23.54	6619.12	0.636	0.340	317.15	-124.14	540.46	223.81	42676.15
11	0.2563	0.5180	24.41	7272.97	0.798	0.403	322.15	-144.77	579.41	246.69	46830.54
12	0.2583	0.5575	25.15	7926.78	0.989	0.472	327.15	-165.36	618.33	269.58	50984.94
13	0.2601	0.5981	25.80	8580.59	1.209	0.554	329.65	-185.98	657.28	292.43	55139.33
14	0.2616	0.6441	26.36	9234.44	1.454	0.638	335.15	-206.53	696.23	315.31	59293.72
15	0.2629	0.6822	26.87	9888.24	1.753	0.733	338.15	-227.24	735.19	338.16	63448.12
16	0.2642	0.7157	27.32	10542.05	2.094	0.835	342.15	-247.82	774.14	361.05	67602.51
17	0.2652	0.7571	27.71	11195.90	2.475	0.946	345.15	-268.41	813.10	383.93	71756.90
18	0.2661	0.7980	28.10	11849.71	2.913	1.074	348.15	-289.04	852.05	406.78	75911.30
19	0.2669	0.8385	28.90	12503.51	3.399	1.210	352.65	-309.62	891.00	429.67	80065.69
20	0.2677	0.8786	29.22	13157.32	3.935	1.339	354.65	-330.25	929.96	452.51	84220.08
21	0.2684	0.9182	29.51	13836.08	4.268	1.484	357.65	-350.86	968.91	475.38	88374.48
22	0.2690	0.9574	29.78	14491.05	4.850	1.650	360.15	-371.47	1007.86	498.25	92528.87
23	0.2696	0.9961	30.03	15146.02	5.512	1.834	363.15	-392.08	1046.81	521.12	96683.26
24	0.2701	1.0343	30.26	15800.99	6.267	2.039	365.65	-412.69	1085.76	543.99	100837.66
25	0.2706	1.0722	30.48	16455.96	7.128	2.268	368.15	-433.31	1124.71	566.86	104992.05
26	0.2711	1.1096	30.68	17110.93	8.108	2.523	370.15	-453.92	1163.66	589.73	109146.44
27	0.2714	1.1466	30.87	17765.90	9.225	2.807	372.15	-474.53	1202.61	612.60	113300.84
28	0.2718	1.1831	31.04	18420.86	10.499	3.124	374.15	-495.14	1241.56	635.47	117455.23
29	0.2722	1.2192	31.20	19075.83	11.952	3.478	376.15	-515.75	1280.51	658.34	121609.62
30	0.2725	1.2550	31.36	19730.80	13.608	3.873	378.15	-536.36	1319.46	681.21	125764.02

Tableau C5 Propriétés physico-chimiques des n-alkylcyclohexanes.

N	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (dm ³ /mole)	Tb (K)	d ₂₀	n ₂₀	V _M (dm ³ /kmole)	Hv (kJ/mol)	kuop	Tcg (K)	Zc
6	553.40	40.73	308.00	353.89	0.7786	1.4262	108.09	29.96	10.98	279.71	272.674
7	572.12	34.71	368.00	374.08	0.7694	1.4231	127.61	31.13	11.32	146.56	268.568
8	609.00	29.99	416.00	404.93	0.7880	1.4330	142.41	34.31	11.35	161.83	0.260
9	639.00	28.00	472.50	429.87	0.7937	1.4371	159.06	36.07	11.50	178.25	0.254
10	667.00	25.69	528.50	454.09	0.7992	1.4408	175.50	39.31	11.63	198.43	0.249
11	674.00	23.40	584.50	476.82	0.8037	1.4437	191.98	40.48	11.76	215.59	244.036
12	691.80	21.30	640.50	497.87	0.8077	1.4462	208.39	42.20	11.87	230.09	237.179
13	708.60	19.60	696.50	518.04	0.8109	1.4484	224.87	43.77	11.98	242.59	231.676
14	723.60	18.00	752.50	536.76	0.8138	1.4504	241.31	45.18	12.08	253.48	225.090
15	737.80	15.80	808.50	554.65	0.8164	1.4520	257.73	46.47	12.17	262.98	0.219
16	750.00	15.40	864.50	570.74	0.8186	1.4534	274.15	47.63	12.26	271.41	213.527
17	761.70	14.30	920.50	586.37	0.8205	1.4547	290.61	48.66	12.34	278.93	207.813
18	772.80	13.30	976.50	601.04	0.8225	1.4559	306.99	49.60	12.41	285.65	202.197
19	783.40	12.40	1032.50	615.04	0.8241	1.4570	323.41	50.45	12.48	291.71	196.604
20	792.80	11.60	1088.50	628.15	0.8254	1.4579	339.90	51.15	12.55	297.15	191.591
21	803.50	10.90	1144.50	640.93	0.8266	1.4588	356.35	51.94	12.62	302.21	186.787
22	813.40	10.20	1200.50	653.15	0.8279	1.4596	372.74	52.60	12.68	306.76	181.131
23	824.08	9.64	1256.50	664.26	0.8290	1.4603	389.15	53.45	12.73	310.93	176.717
24	834.22	9.09	1312.50	675.37	0.8300	1.4610	405.60	54.13	12.79	313.65	171.995
25	843.56	8.58	1368.50	685.37	0.8310	1.4616	422.01	54.82	12.84	318.37	167.463
26	853.64	8.12	1424.50	695.37	0.8319	1.4622	438.39	55.53	12.88	321.65	162.902
27	864.43	7.69	1480.50	705.37	0.8327	1.4627	454.81	56.29	12.93	324.65	158.425
28	874.55	7.30	1536.50	714.26	0.8334	1.4632	471.29	57.09	12.98	327.34	154.165
29	884.08	6.93	1592.50	722.04	0.8340	1.4637	487.75	57.95	13.01	330.15	150.159
30	895.75	6.60	1648.50	730.93	0.8348	1.4641	504.08	58.89	13.05	332.65	146.012

N	l	PA (K)	H ^o ₂₉₈ (kJ/mol)	S ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	Ts (dyne/cm)	Hc (kJ/mol)	v _{100°F} (mm ² /s)	v _{210°F} (mm ² /s)	Cp ^o ₂₉₈ (J/mol.K)	ω	H ^o ₂₉₈ -H ^o ₀ (j/mol)
6	0.256	304.15	-123.14	298.24	24.38	3919.92	0.728	0.297	106.28	0.214	17728.03
7	0.255	314.15	-154.77	343.35	24.93	4565.40	0.579	0.304	135.02	0.233	21895.40
8	0.260	316.95	-171.76	382.59	25.12	5222.72	0.666	0.370	158.83	0.243	25510.46
9	0.262	322.95	-193.31	419.54	26.08	5875.90	0.779	0.424	184.23	0.274	28866.11
10	0.264	327.55	-213.18	458.49	26.59	6530.46	0.982	0.508	207.11	0.317	33020.92
11	0.265	332.65	-233.81	497.45	27.04	7184.27	1.230	0.573	229.96	0.361	37175.73
12	0.267	339.15	-254.39	536.40	27.44	7838.12	1.541	0.671	252.85	0.404	41330.54
13	0.268	346.65	-275.02	575.36	27.80	8491.92	1.898	0.774	275.69	0.448	45485.36
14	0.269	349.15	-295.61	614.31	28.12	9145.73	2.321	0.883	298.58	0.492	49639.75
15	0.270	354.15	-316.23	653.22	28.41	9799.58	2.795	1.000	321.46	0.535	53794.98
16	0.270	357.15	-336.86	692.18	28.67	10453.39	3.334	1.132	344.31	0.578	57945.61
17	0.271	361.15	-357.45	731.13	28.91	11107.20	3.931	1.264	367.20	0.621	62100.00
18	0.272	365.15	-378.08	770.08	29.12	11761.00	4.588	1.397	390.04	0.663	66254.39
19	0.272	369.15	-398.66	809.04	29.31	12414.85	5.335	1.553	412.93	0.705	70408.79
20	0.273	371.15	-419.29	847.99	29.48	13068.66	6.155	1.709	435.82	0.746	74563.18
21	0.273	373.15	-439.92	886.95	29.63	13722.47	7.051	1.880	458.66	0.787	78717.57
22	0.274	375.15	-460.50	925.90	29.77	14376.32	8.040	2.053	481.55	0.828	82871.97
23	0.274	377.15	-481.11	964.85	29.90	15045.24	8.853	2.253	504.42	0.868	87026.36
24	0.274	378.65	-501.72	1003.80	30.01	15699.61	10.131	2.496	527.29	0.908	91180.75
25	0.275	380.15	-522.33	1042.75	30.11	16353.98	11.611	2.769	550.16	0.947	95335.15
26	0.275	381.15	-542.95	1081.70	30.20	17008.35	13.330	3.077	573.03	0.986	99489.54
27	0.275	382.15	-563.56	1120.65	30.28	17662.72	15.326	3.425	595.90	1.024	103643.93
28	0.276	382.65	-584.17	1159.60	30.35	18317.09	17.646	3.817	618.77	1.062	107798.33
29	0.276	383.15	-604.78	1198.55	30.42	18971.46	20.346	4.260	641.64	1.100	111952.72
30	0.276	383.65	-625.39	1237.50	30.48	19625.83	23.492	4.762	664.51	1.137	116107.11

Tableau C6 Propriétés physico-chimiques des n-alkylbenzènes.

N	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (dm ³ /kmole)	Tb (K)	d ₂₀	n ₂₀	V _M (dm ³ /kmole)	Hv (kJ/mol)	kuop	Tcg (K)	Zc
6	562.09	48.98	259.00	353.25	0.8790	1.5011	88.87	30.76	9.74	278.68	0.271
7	591.72	41.09	316.00	384.78	0.8670	1.4969	105.16	33.18	10.16	178.16	0.264
8	617.09	36.09	374.00	409.34	0.8670	1.4959	121.22	35.56	10.37	178.18	0.263
9	638.30	32.00	440.00	432.37	0.8620	1.4920	139.44	38.24	10.62	173.65	0.261
10	660.40	28.87	497.00	456.42	0.8601	1.4898	156.05	39.25	10.84	185.18	0.258
11	679.90	26.04	550.00	478.61	0.8585	1.4878	172.68	41.21	11.03	198.15	253.371
12	697.50	23.81	620.00	499.25	0.8575	1.4864	189.24	43.10	11.20	212.15	0.245
13	713.50	21.99	660.00	519.25	0.8567	1.4854	205.79	45.19	11.36	225.15	244.633
14	728.00	20.37	720.00	537.55	0.8562	1.4845	222.30	47.04	11.50	237.15	0.240
15	741.00	18.95	790.00	555.15	0.8558	1.4838	238.79	48.39	11.63	249.15	0.235
16	753.00	17.03	823.50	571.04	0.8555	1.4832	255.27	49.67	11.74	258.77	0.231
17	764.00	15.76	879.50	586.35	0.8553	1.4828	271.73	50.78	11.85	268.15	218.162
18	774.00	14.62	935.50	600.75	0.8551	1.4824	288.20	51.75	11.95	276.15	212.557
19	783.00	13.61	991.50	614.45	0.8550	1.4821	304.64	52.56	12.04	283.15	207.259
20	792.00	12.69	1047.50	627.15	0.8548	1.4818	321.12	53.36	12.12	289.15	201.808
21	800.00	11.87	1103.50	639.15	0.8547	1.4815	337.57	54.02	12.20	295.15	196.854
22	808.00	11.12	1159.50	651.15	0.8547	1.4813	353.98	54.53	12.28	300.15	191.854
23	822.99	10.44	1215.50	662.15	0.8546	1.4811	370.43	56.01	12.35	305.15	185.398
24	832.69	9.82	1271.50	673.15	0.8546	1.4809	386.85	56.72	12.42	309.15	180.328
25	841.85	9.25	1327.50	683.15	0.8545	1.4807	403.31	57.44	12.48	313.15	175.460
26	851.67	8.73	1383.50	693.15	0.8545	1.4805	419.72	58.18	12.54	317.15	170.655
27	860.91	8.26	1439.50	702.15	0.8545	1.4804	436.14	58.93	12.59	321.15	166.081
28	870.95	7.82	1495.50	711.15	0.8544	1.4802	452.61	59.75	12.65	324.15	161.554
29	880.46	7.42	1551.50	719.15	0.8544	1.4801	469.03	60.61	12.70	327.15	157.203
30	890.74	7.04	1607.50	727.15	0.8544	1.4800	485.44	61.55	12.74	330.15	152.858

N	I	H° ₂₉₈ (kJ/mol)	S° ₂₉₈ (J/mol.K)	Ts (dyne/cm)	PCS (kJ/mol)	v _{100°F} (mm ² /s)	v _{210°F} (mm ² /s)	Cp° ₂₉₈ (J/mol.K)	ω	PA (K)	H° ₂₉₈ -H° ₀ (J/mol)
6	0.295	82.93	269.21	28.18	3267.70	0.509	0.226	81.67	0.210	243.15	14230.13
7	0.293	50.00	319.75	28.44	3910.04	0.478	0.278	103.77	0.257	244.15	18016.74
8	0.292	29.79	360.46	28.48	4564.98	0.550	0.318	128.41	0.301	-	22322.18
9	0.290	7.82	400.67	29.08	5218.37	0.676	0.369	152.34	0.344	-	27058.58
10	0.289	-13.81	439.50	29.32	5872.22	0.804	0.419	175.10	0.392	-	31175.73
11	0.288	-34.44	478.95	29.52	6526.03	1.006	0.501	197.99	0.431	-	35330.54
12	0.287	-55.05	517.90	29.67	7179.87	1.237	0.585	220.88	0.474	258.15	39484.94
13	0.287	-75.66	556.85	29.81	7833.68	1.503	0.674	243.68	0.518	-	43639.33
14	0.286	-96.27	595.80	29.91	8487.49	1.808	0.773	266.61	0.561	264.15	47793.72
15	0.286	-116.88	634.75	30.00	9141.34	2.161	0.879	289.46	0.604	-	51948.12
16	0.286	-137.49	673.70	30.07	9795.15	2.566	0.992	312.34	0.646	282.15	56102.51
17	0.285	-158.10	712.65	30.13	10448.95	3.021	1.114	335.23	0.688	-	60256.90
18	0.285	-178.71	751.60	30.18	11102.76	3.534	1.244	358.08	0.730	292.65	64411.30
19	0.285	-199.32	790.55	30.22	11756.61	4.108	1.383	380.96	0.771	-	68565.69
20	0.285	-219.93	829.50	30.25	12410.42	4.739	1.530	403.81	0.812	309.65	72720.08
21	0.285	-240.54	868.45	30.28	13064.23	5.455	1.679	426.69	0.852	315.15	76874.48
22	0.285	-261.15	907.40	30.30	13718.08	6.256	1.848	449.58	0.892	321.15	81028.87
23	0.285	-281.77	946.35	30.32	14386.58	7.043	2.067	472.45	0.932	327.65	85183.26
24	0.285	-302.38	985.30	30.33	15040.95	8.061	2.301	495.32	0.971	334.65	89337.66
25	0.284	-322.99	1024.25	30.35	15695.32	9.238	2.563	518.19	1.009	342.15	93492.05
26	0.284	-343.60	1063.20	30.36	16349.69	10.598	2.859	541.06	1.047	350.15	97646.44
27	0.284	-364.21	1102.15	30.36	17004.06	12.171	3.192	563.93	1.085	359.15	101800.84
28	0.284	-384.82	1141.10	30.37	17658.43	13.992	3.567	586.80	1.122	368.15	105955.23
29	0.284	-405.43	1180.05	30.38	18312.80	16.100	3.991	609.67	1.159	378.15	110109.62
30	0.284	-426.04	1219.00	30.38	18967.17	18.542	4.468	632.54	1.196	389.15	114264.02

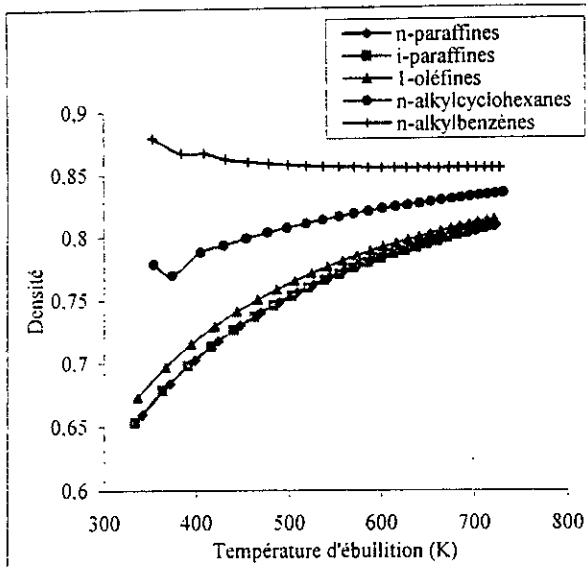


Figure C.1 Evolution de la densité en fonction de la température d'ébullition

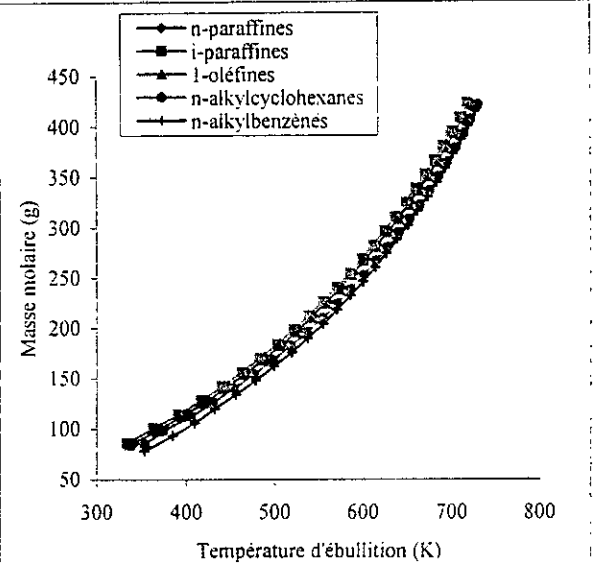


Figure C.2 Evolution de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition

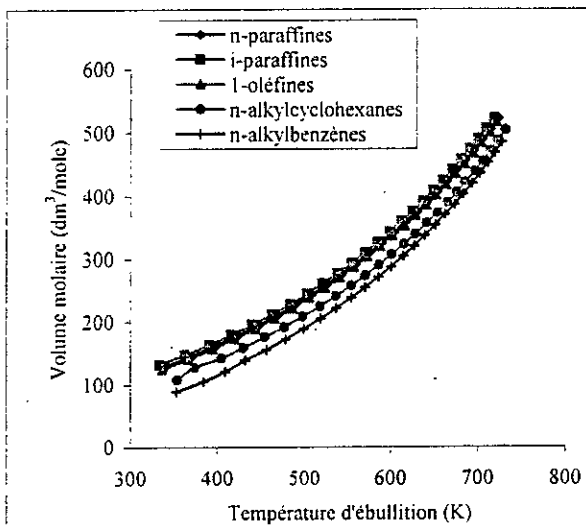


Figure C.3 Evolution du volume molaire en fonction de la température d'ébullition

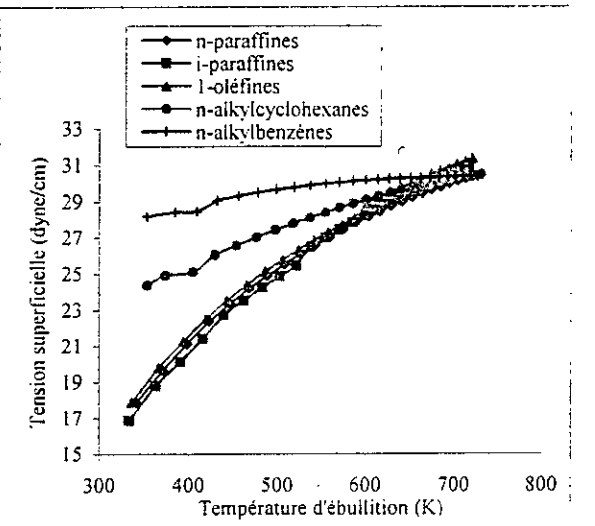


Figure C.4 Evolution de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition

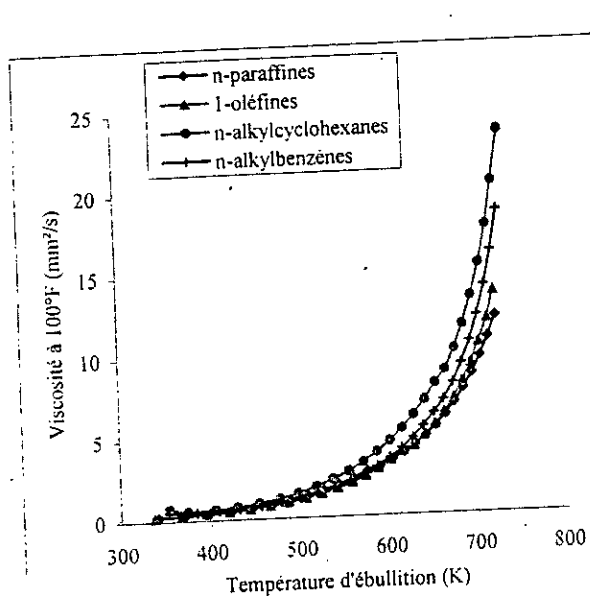


Figure C.5 Evolution de la viscosité à 100°F en fonction de la température d'ébullition

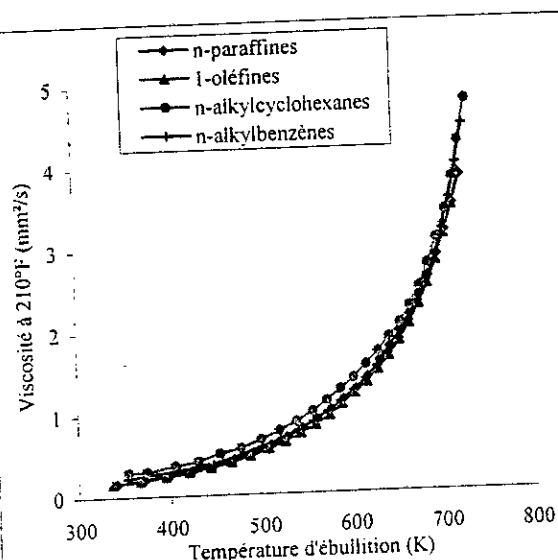


Figure C.6 Evolution de la viscosité à 210°F en fonction de la température d'ébullition

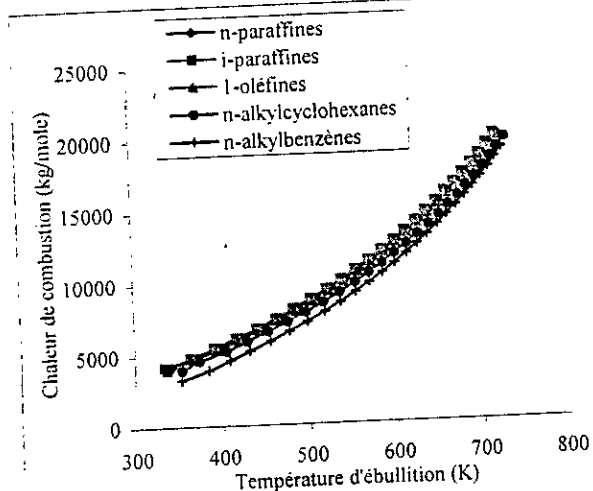


Figure C.7 Evolution de la chaleur de combustion en fonction de la température d'ébullition

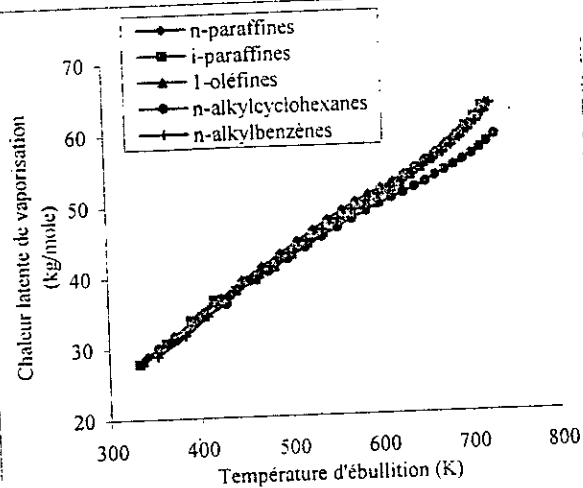


Figure C.8 Evolution de la chaleur latente de vaporisation en fonction de la température d'ébullition

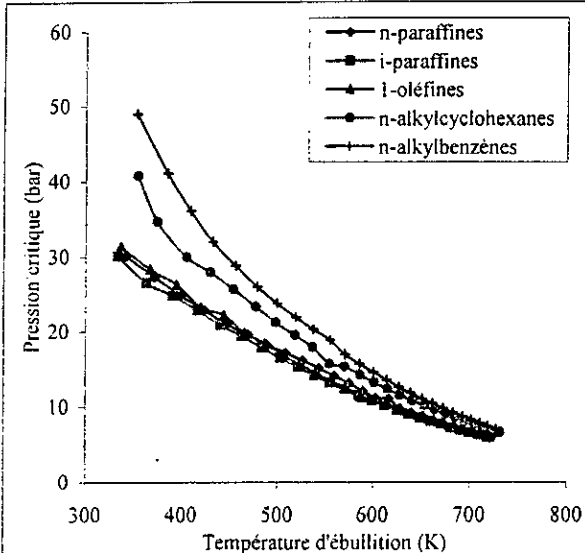


Figure C.9 Evolution de la pression critique en fonction de la température d'ébullition

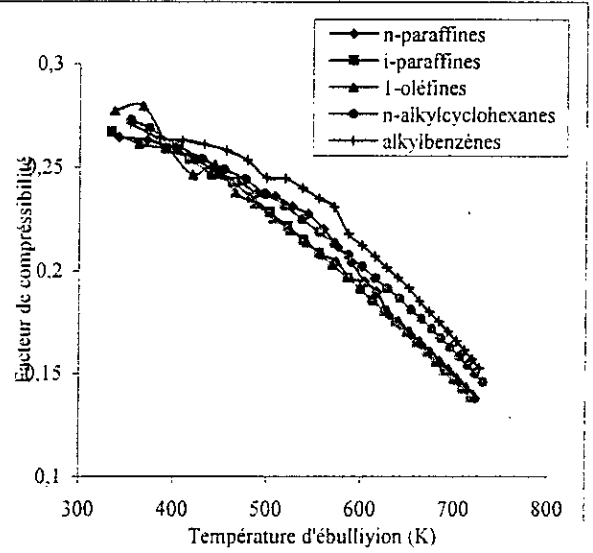


Figure C.10 Evolution du facteur de compressibilité en fonction de la température d'ébullition

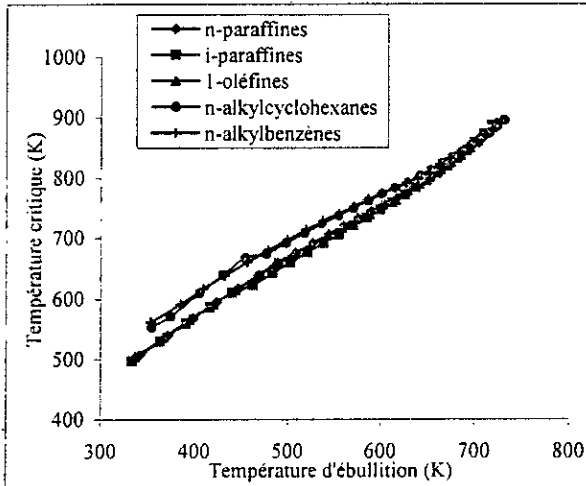


Figure C.11 Evolution de la température critique en fonction de la température d'ébullition

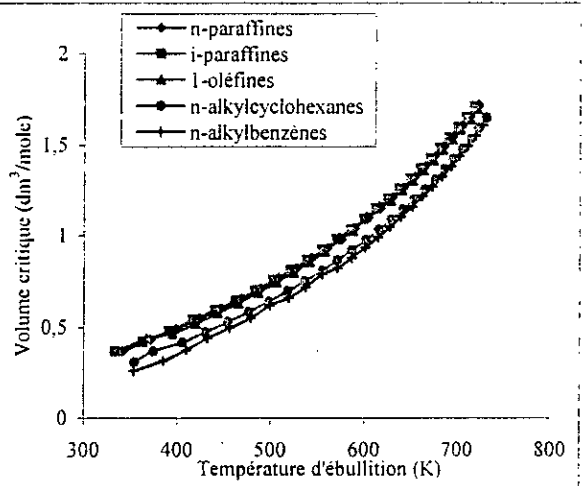


Figure C.12 Evolution du volume critique en fonction de la température d'ébullition

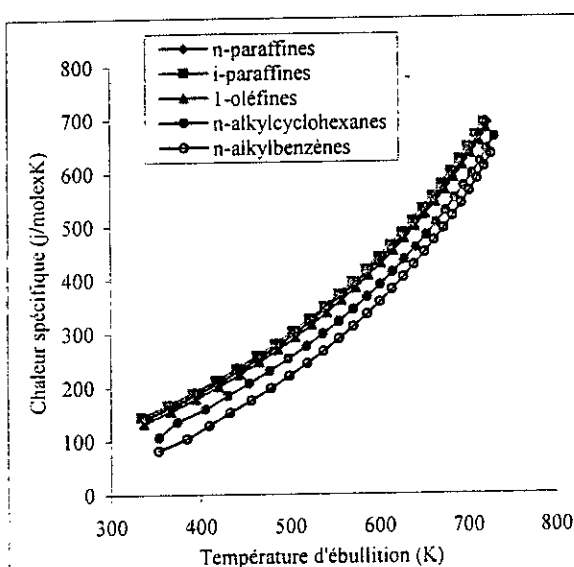


Figure C.13 Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température d'ébullition

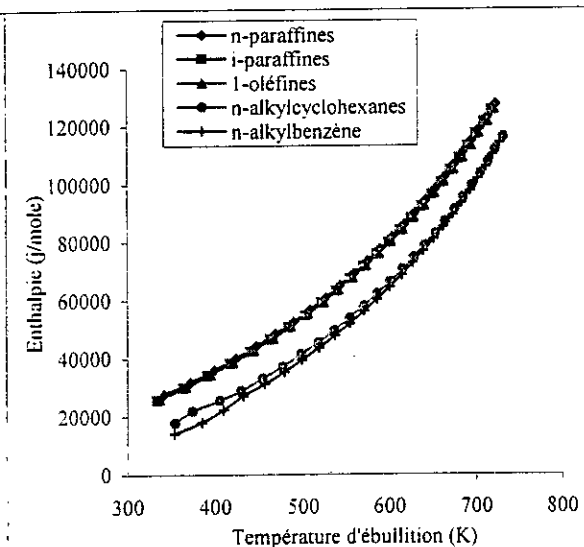


Figure C.14 Evolution de l'enthalpie en fonction de la température d'ébullition

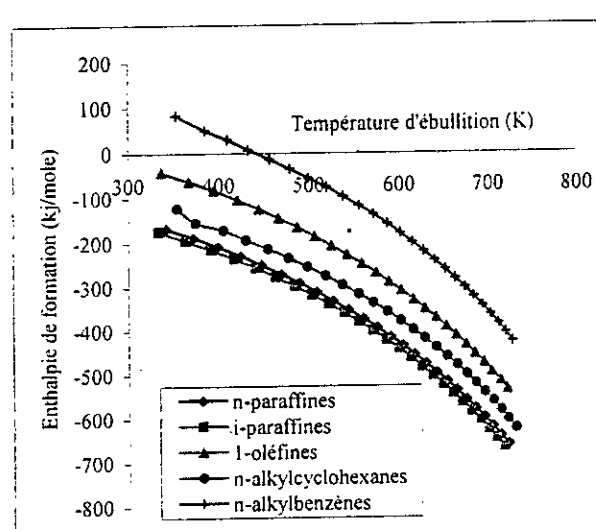


Figure C.15 Evolution de l'enthalpie de formation en fonction de la température d'ébullition

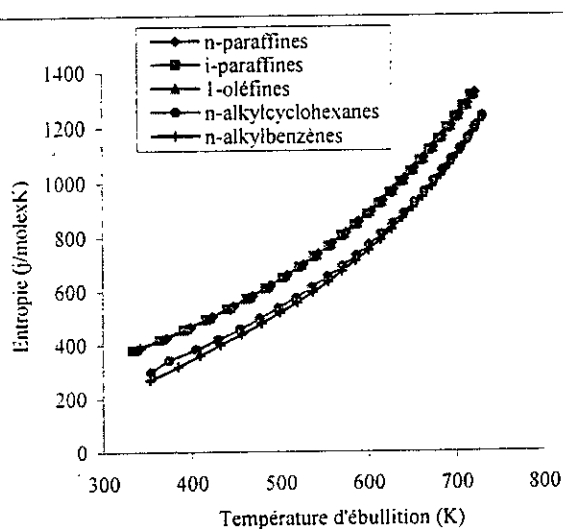


Figure C.16 Evolution de l'entropie en fonction de la température d'ébullition

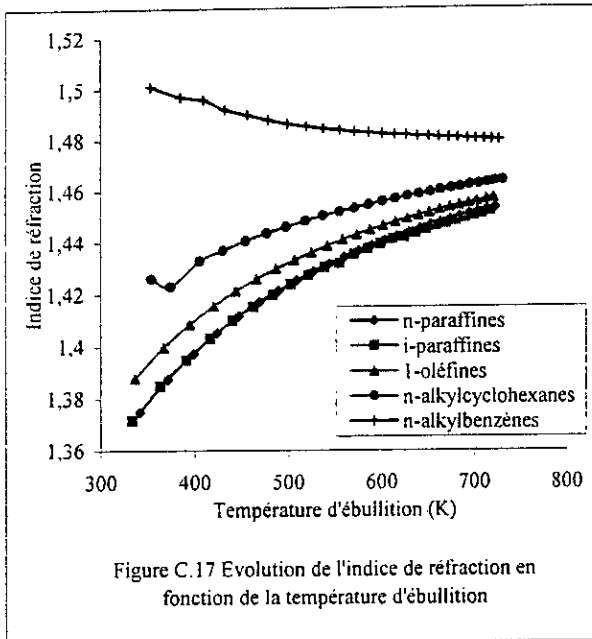


Figure C.17 Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition

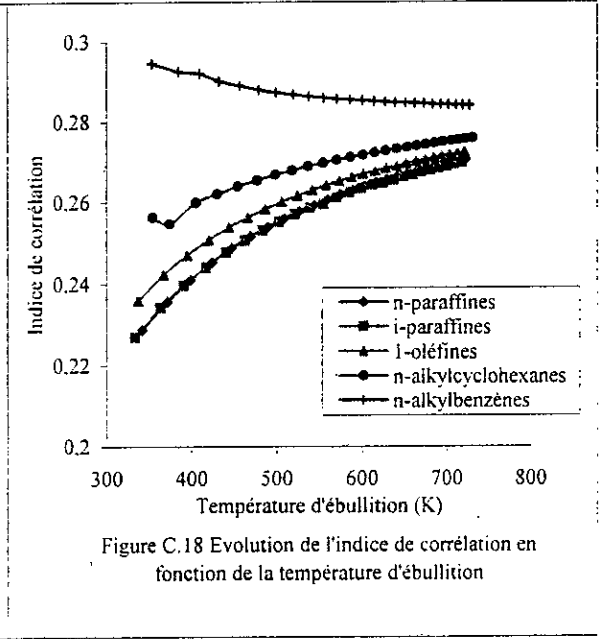


Figure C.18 Evolution de l'indice de corrélation en fonction de la température d'ébullition

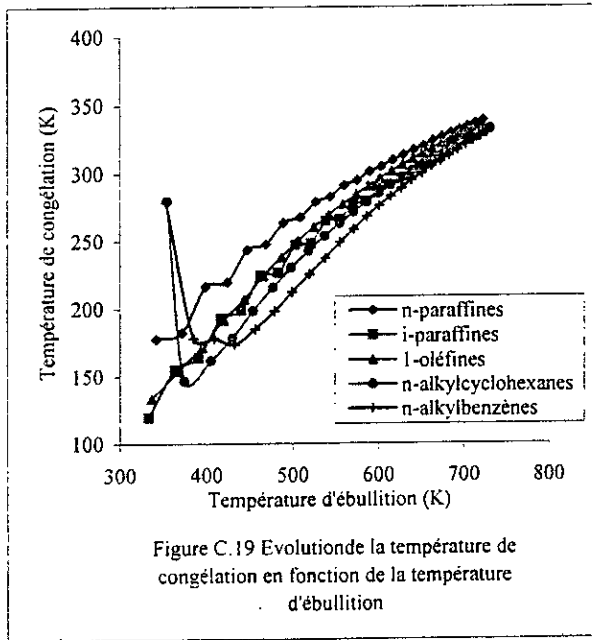


Figure C.19 Evolution de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition

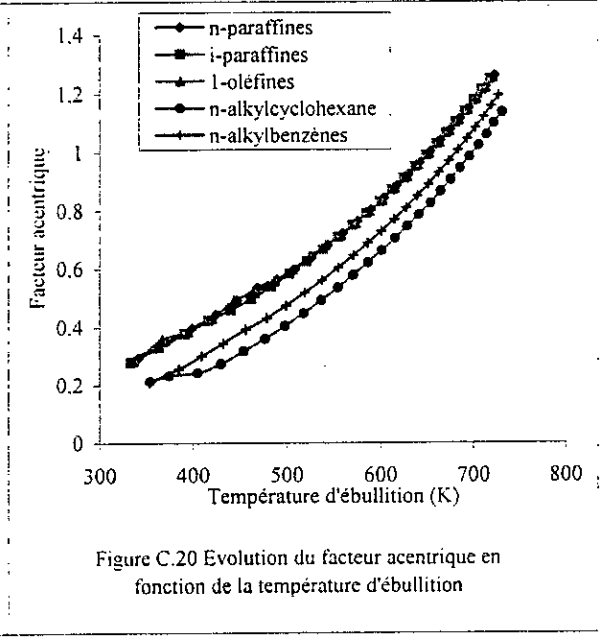
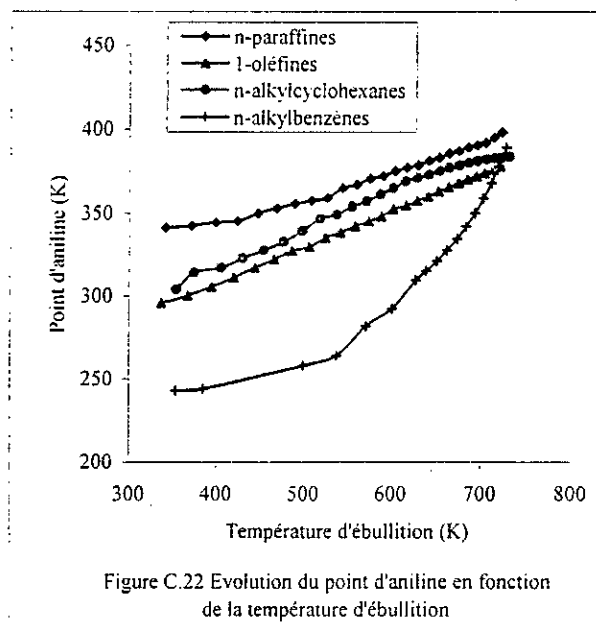
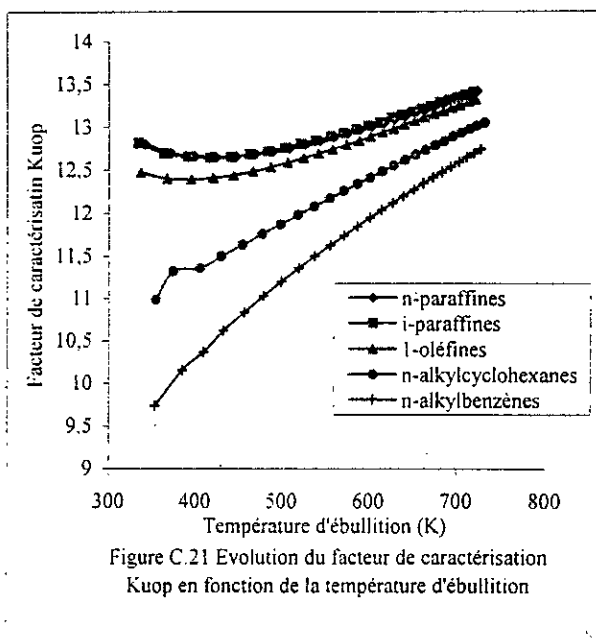


Figure C.20 Evolution du facteur acentrique en fonction de la température d'ébullition



BIBLIOGRAPHIE de l'Annexe C

- 1 American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, New York, (1983)
- 2 Basarova P. and Svoboda V., Fluid Phase Equilibria, 105, (1995)
- 3 Cardozo R.L., Aiche Journal, vol.32, N°05, (1986)
- 4 Constantinou L., Gani R. and O'Connell J.P., Fluid Phase Equilibria, 103, p.11-22 (1995)
- 5 Yaws L., Chen D., Yang H.C., Tan L. and Nico D., Hydrocarbon Processing, July, (1989)
- 6 Riazi M.R. and Al Sahhaf T.A., Ind. Eng. Chem. Res., 34, (1995)
- 7 Sugden S., J. Chem. Soc., p.32, (1924)
- 8 Van Velzen D., Cardoso R.L. and Langenkamp H., Ind. Eng. Fundam, Vol. 11 (1972)
- 9 Lipkin et Martin, cités par Bentamin T., Brooks S., Kutz J.R. and Boord Louis Sherling C.E., The chemistry of petroleum hydrocarbons, vol 11, Reinhold Publicashing Corporation
- 10 Joback K. G., thesis in Chemical Engineering, Massachuset Institute of Technology, Cambridge, Mass, June (1984)
- 11 Reid R.C., Prausnitz J.M. et Poling B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4^e Edition Mc Graw Hill (1987)
- 12 Edmister W.C. and Lee B.I., «Applied Hydrocarbon Thermodynamics», vol 1, Gulf Publishing Company, (1984)
- 13 DIPPR, Design Institute of Chemical Engineers, (1983)
- 14 Wuithier P., «le Pétrole : Raffinage et génie chimique», Tome 1, ed. Technip, (1972)
- 15 ASTM Data Series Publication DS4A, American Society for Testing and Materials (1972)
- 16 Dali K., "Etude des propriétés physiques par nomographie des fractions lourde ", Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990)
- 17 Bouamra F., "Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes", Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990)

ANNEXE D

Tableau D1 Principales caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures.

Numéro	Tb(K)	d	n-Paraffines		n-alkylcyclohexanes		n-Alkylbenzènes	
			Ni	Xi	Ni	Xi	Ni	Xi
M1	361.50	0.7266	6	0.3	7	0.3	6	0.1
			7	0.3				
M2	394.36	0.8036	8	0.2	7	0.2	7	0.2
					8	0.2	8	0.2
M3	358.88	0.7590	6	0.2	6	0.2	6	0.2
			7	0.2	7	0.2		
M4	366.15	0.7820	7	0.3	6	0.2	6	0.2
					7	0.2	7	0.1
M5	381.60	0.7690	7	0.2	6	0.1	6	0.1
			8	0.2	7	0.1	7	0.1
					8	0.2		
M6	390.30	0.7766	7	0.2	7	0.1	7	0.2
			8	0.2	8	0.2	8	0.1
M7	444.37	0.7873	9	0.1	9	0.2	9	0.1
			10	0.2	10	0.2	10	0.1
			11	0.1				
M8	548.23	0.8129	14	0.2	14	0.1	14	0.1
			15	0.1	15	0.1	15	0.1
			16	0.1	16	0.1	16	0.1
M9	460.85	0.7969	10	0.2	10	0.2	10	0.2
			11	0.2	11	0.1	11	0.1
M10	466.41	0.7927	10	0.2	10	0.1	10	0.2
			11	0.1	11	0.1	11	0.1
			12	0.2				
M11	476.69	0.8065	11	0.2	10	0.1	10	0.1
			12	0.1	11	0.2	11	0.1
					12	0.1	12	0.1
M12	486.27	0.7972	11	0.2	11	0.2	11	0.1
			12	0.1	12	0.2	12	0.1
			13	0.1				
M13	508.33	0.8058	12	0.2	12	0.2	12	0.1
			13	0.1	13	0.1	13	0.1
			14	0.1			14	0.1
M14	515.00	0.8131	13	0.2	12	0.2	12	0.1
			14	0.1	13	0.1	13	0.1
					14	0.1	14	0.1
M15	526.42	0.8152	13	0.1	13	0.2	13	0.2
			14	0.1	14	0.2	14	0.1
				0.1				
M16	539.49	0.8128	14	0.1	13	0.1	13	0.1
			15	0.2	14	0.1	14	0.1
			16	0.1	15	0.1	15	0.1
M17	497.47	0.8102	12	0.2	11	0.1	11	0.1
			13	0.1	12	0.2	12	0.1
					13	0.1	13	0.1
M18	598.93	0.8212	17	0.1	17	0.1	17	0.1
			18	0.1	18	0.1	18	0.1
			19	0.1	19	0.1	19	0.1
			20	0.1				
M19	645.63	0.8301	21	0.1	20	0.05	20	0.1
			22	0.1	21	0.1	21	0.1
			23	0.1	22	0.1	22	0.05
			24	0.05	23	0.05	23	0.05
M20	604.93	0.8242	18	0.1	17	0.1	17	0.1
			19	0.1	18	0.1	18	0.1
			20	0.1	19	0.1	19	0.05
			21	0.05	20	0.05	20	0.05
							24	0.05
M21	620.27	0.8263	19	0.05	18	0.1	18	0.1
			20	0.1	19	0.1	19	0.1
			21	0.1	20	0.1	20	0.05
			22	0.1	21	0.05	21	0.05
M22	633.17	0.8226	19	0.05	19	0.05	19	0.1
			20	0.1	20	0.05	20	0.05
			21	0.1	21	0.1	21	0.05
			22	0.1	22	0.1	22	0.05
			23	0.1				

Tableau D1 Principales caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures.
(suite)

Numéro	Tb(K)	d	n-Paraffines		n-alkylcyclohexanes		n-Alkylbenzènes	
			Ni	Xi	Ni	Xi	Ni	Xi
M23	640.14	0.8310	20	0.05	19	0.05	19	0.05
			21	0.05	20	0.1	20	0.05
			22	0.1	21	0.1	21	0.05
			23	0.1	22	0.1	22	0.1
M24	701.70	0.8367	25	0.05	24	0.05	24	0.05
			26	0.05	25	0.05	25	0.05
			27	0.05	26	0.05	26	0.05
			28	0.05	27	0.05	27	0.05
			29	0.05	28	0.05	28	0.05
			30	0.05	29	0.05	29	0.05
M25	658.17	0.8342	22	0.1	21	0.05	21	0.1
			23	0.1	22	0.05	22	0.1
			24	0.05	23	0.1	23	0.1
			25	0.05	24	0.1	24	0.05
					25	0.05	25	0.05
M26	674.04	0.8306	23	0.05	22	0.05	22	0.1
			24	0.05	23	0.05	23	0.05
			25	0.1	24	0.1	24	0.05
			26	0.1	25	0.1	25	0.05
			27	0.1			26	0.05
M27	679.80	0.8295	23	0.05	22	0.05	23	0.05
			24	0.05	23	0.05	24	0.05
			25	0.1	24	0.05	25	0.05
			26	0.1	25	0.1	26	0.05
			27	0.1	26	0.1	27	0.05
M28	685.28	0.8327	24	0.05	23	0.1	24	0.1
			25	0.05	24	0.1	25	0.05
			26	0.1	25	0.05	26	0.05
			27	0.1	26	0.05	27	0.05
			28	0.05	27	0.05	28	0.05
M29	379.08	0.7745	6	0.1	6	0.1	6	0.1
			7	0.1	7	0.1	7	0.1
			8	0.2	8	0.1	8	0.1
M30	479.13	0.7981	9	0.05	9	0.05	9	0.05
			10	0.05	10	0.05	10	0.05
			11	0.1	11	0.05	11	0.05
			12	0.1	12	0.1	12	0.05
			13	0.1	13	0.1	13	0.05
M31	523.38	0.8090	12	0.1	11	0.05	11	0.05
			13	0.1	12	0.05	12	0.05
			14	0.1	13	0.05	13	0.05
			15	0.05	14	0.05	14	0.05
			16	0.05	15	0.05	15	0.05
					16	0.05	16	0.05
M32	628.52	0.8260	17	0.05	17	0.025	17	0.05
			18	0.05	18	0.025	18	0.025
			19	0.05	19	0.025	19	0.05
			20	0.05	20	0.025	20	0.05
			21	0.05	21	0.05	21	0.05
			22	0.05	22	0.05	22	0.05
			23	0.05	23	0.05	23	0.025
			24	0.05			24	0.05
M33	678.43	0.8283	21	0.05	20	0.025	20	0.025
			22	0.05	21	0.025	21	0.025
			23	0.05	22	0.025	22	0.025
			24	0.05	23	0.025	23	0.025
			25	0.05	24	0.025	24	0.025
			26	0.05	25	0.025	25	0.025
			27	0.05	26	0.025	26	0.025
			28	0.05	27	0.025	27	0.025
			29	0.025	28	0.025	28	0.025
			30	0.025	29	0.025	29	0.025
					30	0.025	30	0.025

Tableau D2 Principales caractéristiques des fractions pétrolières.

Pétrole brut	Numéro fraction	T _{max} (K)	d	X _P	X _N	X _A
RHOURE ROM-1 TEST 1-E	FP1	335.15	0.6246	91.10	2.50	1.40
	FP2	367.15	0.7307	53.70	40.50	5.80
	FP3	415.15	0.7590	64.00	23.30	14.70
	FP4	455.15	0.7816	52.60	19.70	27.60
RAIK	FP5	343.15	0.6719	85.97	11.46	2.38
	FP6	358.15	0.6977	76.79	20.53	2.67
	FP7	383.15	0.7266	60.75	26.29	12.20
	FP8	403.15	0.7466	57.69	25.90	16.40
	FP9	423.15	0.7657	65.83	22.51	11.65
	FP10	433.15	0.7710	54.89	27.29	17.83
	FP11	448.15	0.7762	55.54	17.09	26.29
	FP12	453.15	0.77934	53.29	25.70	20.43
	FP13	473.15	0.7902	47.85	22.72	24.25
	Hassi Messaoud (CRD, 1988)	FP14	340.65	0.6816	74.02	22.72
FP15		365.65	0.7055	68.21	24.86	6.93
FP16		385.65	0.7277	62.40	26.74	10.86
FP17		395.65	0.7373	60.09	27.35	12.56
FP18		400.65	0.7404	59.58	27.44	12.98
FP19		415.65	0.7519	57.19	27.93	14.88
FP20		425.65	0.7631	54.30	28.53	17.17
FP21		440.65	0.7769	51.08	29.01	19.91
FP22		470.65	0.7948	47.97	29.07	22.96
FP23		480.65	0.8030	41.32	35.27	23.41
FP24		485.65	0.8177	37.19	38.43	24.38
FP25		539.65	0.8369	54.18	34.04	11.78
FP26		587.15	0.8528	58.62	29.87	11.51
FP27		598.15	0.8618	58.21	31.18	10.61
FP28		638.15	0.8761	61.63	28.72	9.65
FP29		648.15	0.8801	62.39	28.37	9.24
HRS 162 (Goual-Skander, Projet de Fin d'Etudes, ENP 1993)	FP30	335.15	0.6832	72.45	23.53	4.02
	FP31	339.15	0.7032	65.08	26.68	8.24
	FP32	391.15	0.7304	62.11	26.76	11.13
	FP33	419.15	0.7539	56.88	27.96	15.16
	FP34	459.15	0.7760	53.39	28.33	18.28
	FP35	483.15	0.7874	47.31	29.62	23.07
	FP36	498.15	0.7978	46.20	30.19	23.61
	FP37	518.15	0.8072	46.27	29.29	24.44
	FP38	538.15	0.8157	60.29	25.89	13.82
	FP39	558.15	0.8230	61.78	23.97	14.25
	FP40	628.15	0.8478	66.71	17.56	15.73
	FP41	648.15	0.8520	68.47	13.67	17.86
GUELLELA (CRD, 1995)	FP42	350.65	0.6887	72.70	23.18	4.12
	FP43	365.65	0.7077	67.34	25.21	7.45
	FP44	385.65	0.7309	61.18	27.15	11.67
	FP45	400.73	0.7404	59.59	27.44	12.97
	FP46	405.65	0.7625	52.15	29.47	18.38
	FP47	450.65	0.7839	49.70	29.11	21.19
	FP48	490.65	0.8018	43.46	33.07	23.47
	FP49	498.15	0.8121	41.15	34.90	23.95
	FP50	538.15	0.8323	55.27	32.65	12.08
	FP51	548.15	0.8419	54.38	34.07	11.55
	FP52	618.15	0.8612	61.83	26.47	11.70
	FP53	648.15	0.8701	62.67	17.74	19.59

Tableau D2 Principales caractéristiques des fractions pétrolières.
(suite)

Pétrole brut	Numéro fraction	T_{nav} (K)	d	X_P	X_N	X_A
GASSI-TOUIL (CRD, 1987)	FP54	648.15	0.8453	70.55	11.66	17.79
	FP55	668.15	0.8527	71.67	10.11	18.22
Fractions pétrolières (Riazi-Daubert, 1986)	FP56	352.15	0.6935	70.98	23.90	5.12
	FP57	373.15	0.7160	65.17	25.93	8.90
	FP58	385.15	0.7440	56.24	28.77	14.99
	FP59	421.15	0.7725	50.45	29.53	20.02
	FP60	426.15	0.7667	53.07	28.82	18.11
	FP61	469.15	0.7896	49.62	28.85	21.53
	FP62	473.15	0.7970	42.09	34.80	23.11
	FP63	552.59	0.8475	53.61	35.19	11.20

ANNEXE E

Tableau E.1 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés principales.

		Coefficients						
Famille	Propriété	a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	d	-4,841193	3,014578	2,54404878	-0,676974	4,1063568	0,0567217	-4,348413
	T _b	-178,05	80,8621	313,09115	71,9571	272,974	-7,9251	-403,54
	T _s	260,6795	-162,8725	-66,908366	48,32858	-194,7702	-5,151637	124,0927
	V _m	-11,3051	7,2761	3,4542945	-1,98571	9,44436	0,21465	-7,650754
Naphtènes	d	0,667736	0,054309					
	T _b	21412,1	-10658	-11641,2	2416,04	-17591	-201,7	19666,7
	T _s	60,95241	-3,769757	-58,722912				
	V _m	3,30617	-0,82444	-3,157229	-0,01878	-2,92202	0,0325	4,8047051
Aromatique	d	7,260088	-3,210074	-3,25916231	0,6878791	-5,78359	-0,054535	6,271946
	T _b	-15189	7552,87	8396,7874	-1530,6	12637,4	120,019	-13747
	T _s	2044,398	-1116,714	-890,72907	267,4944	-1685,206	-23,94662	1643,533
	V _m	-14,6105	8,54998	5,8450569	-2,16614	19,9255	0,21894	-10,93885

Tableau E.2 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés thermiques.

		Coefficients						
Famille	Propriété	a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	H _c	-152,77	95,7243	57,916625	-26,13	119,659	3,13198	-107,081
	H _v	$-1,31 \times 10^{10}$	$4,32 \times 10^9$	$5,65 \times 10^9$	$-1,76 \times 10^9$	$1,09 \times 10^{10}$	$1,62 \times 10^8$	$-1,04 \times 10^{10}$
	T _{cg}	46956	-23501,8	-25132,499	5183,138	-39299,5	-430,69	42774,38
Naphtènes	H _c	-174,29	105,705	75,092459	-28,382	128,342	3,33839	-123,518
	H _v	$-3,7 \times 10^8$	$1,16 \times 10^8$	$3,47 \times 10^8$				
	T _{cg}	230602,8	-110707	-135460,51	23375,02	-192963	1865,48	226818,8
Aromatique	H _c	-434,89	259,643	166,67807	-67,023	352,349	6,85756	-315,357
	H _v	6×10^{10}	$-3,3 \times 10^{10}$	$-2,64 \times 10^{10}$	$7,80 \times 10^9$	$-4,99 \times 10^{10}$	$-6,88 \times 10^8$	$4,79 \times 10^{10}$
	T _{cg}	129348	-65762,6	-68800,142	14756,86	-110870	-1256,24	123926,6

Tableau E.3 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés critiques.

Famille	Propriété	Coefficients						
		a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	Z _c	35.09415	-18,43121	-16.593772	4.18865	-28,61198	-0,356855	28.618844
	P _c	176,279	-94,783	-75,3329	21,6157	-139,7	-1,839	134,124
	T _c	-6977,3	3626,34	3868,28	-686,14	5978,11	49,1337	-6405,8
	V _c	16.7255	-7,3417	-9.730371	1.25657	-14,309	-0,0218	15,9858
Naphtènes	Z _c	-59,98658	18,0127	88.82101	-2,008736	-48,59879		
	P _c	576,686	-284,87	-314,6518	61,136	-472,61	-4,9387	534,267
	T _c	99495,9	-49645	-53246,8	10878	-81898	-892,97	88876,2
	V _c	222.7255	-7,3417	-9,730371	1,25657	-14,309	-0,0218	15,9858
Aromatique	Z _c	97.23226	-51,93077	-44,77345	11,97611	-81,53815	-1,037121	80,460115
	P _c	254.884	-131,62	-124,8474	29,1683	-200,71	-2,4214	220,491
	T _c	29044	-15772	-12992,64	3825,11	-22915	-344,5	22249,5
	V _c	-240,99	135,59	105,75626	-33,018	190,088	3,06544	-181,57

Tableau E.4 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés thermodynamiques.

Famille	Propriété	Coefficients						
		a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	C _{p,298K}	-7,9827 x 10 ⁷	43,821 x 10 ⁶	37,1693 x 10 ⁶	-10,454 x 10 ⁶	62,8024 x 10 ⁶	962929,35	
	H ^o _{298K} -H ^o ₀	10 ⁶	653241	375825	-181330	773563	21934	-676135
	H _{f,298K}	923,788	-526,96	-443,2	133,51435	-691,92	-14,444	709,463
	S ^o _{298K}	-86,8129	58,8071	28,7823	16,80567	66,8915	2,07664	-54,99108
Naphtènes	C _{p,298K}	-22,91 x 10 ⁵	714309,53	21113700				
	H ^o _{298K} -H ^o ₀	-4 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	-527987	3 x 10 ⁶	50281	-4 x 10 ⁶
	H _{f,298K}	4342,94	-2269,2	-2215,6	518,72156	-3537,2	-46,415	3741,93
	S ^o _{298K}	-420,045	222,974	219,57	-52,24439	322,03	4,95131	-345,911
Aromatique	C _{p,298K}	5179490	-2918400	-22.777 x 10 ⁵	707007,276	-4231100	-43971,024	4360240
	H ^o _{298K} -H ^o ₀	10 ⁶	-498541	-913715	67155	-10 ⁶	1750,2	10 ⁶
	H _{f,298K}	1934,49	-1001,8	-1012,8	233,08188	-1554,5	-22,304	1715,56
	S ^o _{298K}	-247,129	131,257	129,437	-31,05283	199,558	3,10954	-218,3096

Tableau E.5 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés optiques.

		Coefficients						
Famille	Propriété	a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	n	1,42809	-0,1734	0,3760363	0,08429	-0,4781	-0,0109	-0,0798
	I	-0,7666	0,59208	0,3943326	-0,13924	0,655474	0,01215	-0,64634
Naphtènes	n	24,3124	-11,297	-12,65232	2,44099	-19,285	-0,1988	21,4434
	I	10,4092	-4,978	-5,71489	1,070201	-8,42571	-0,0867	9,50103
Aromatique	n	3,11972	-1,0503	-0,24917	0,26556	-1,6574	-0,0243	1,16344
	I	1,0965	-0,5594	-0,107676	0,150081	-0,65036	-0,00144	0,37195

Tableau E.6 Coefficients de l'équation 2.54 pour le calcul des propriétés spécifiques.

		Coefficients						
Famille	Propriété	a	b	c	d	e	f	g
n-paraffine	ω	107,907	-54,795	-54,96428	11,9432	-89,604	-0,9365	93,2153
	K_{uop}	100,631	-44,1515	-41,0519	11,4035	-74,8698	-0,98359	79,8968
	PA	-8870,375	4717,755	4724,385	-1042,712	7337,401	87,776	-7600,261
Naphtènes	ω	-637,64	333,031	316,22024	-75,143	517,869	6,38102	-529,94
	K_{uop}	2,09572	2,657	8,08717				
	PA	-15962,325	7663,482	9460,696	-1533,25	13400,502	113,491	-15238,556
ω K_{uop} PA	ω	-767,28	414,674	361,13249	-96,994	613,982	8,55652	-610,55
	K_{uop}	-266,871	141,781	137,95	-30,7552	231,476	2,51221	-242,302
	PA	107529,137	-53621,992	--58163,141	11567,227	-85390,061	-926,141	92282,33

ANNEXE F

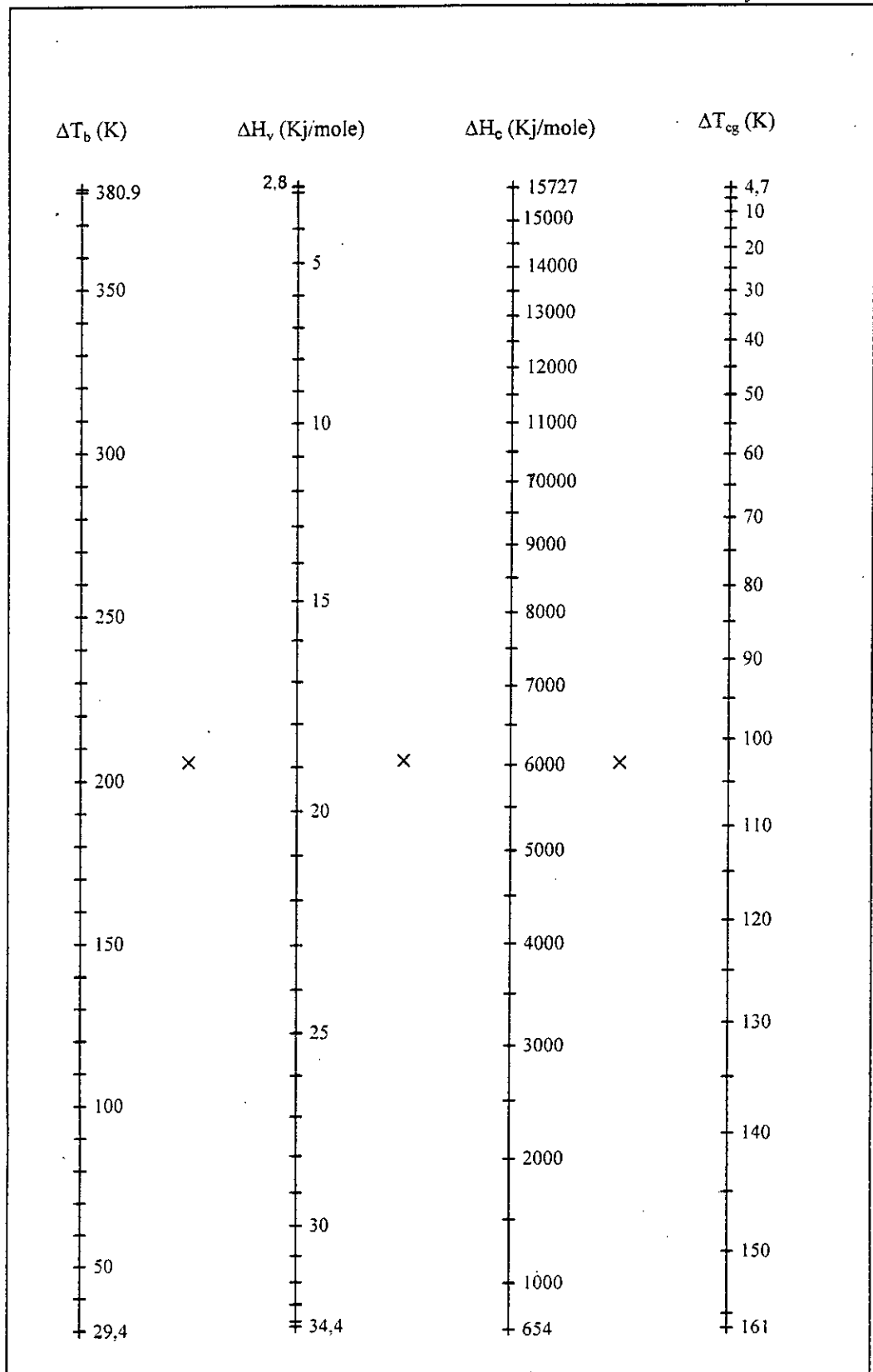


Figure F.1 Nomogramme des propriétés thermiques des n-paraffines

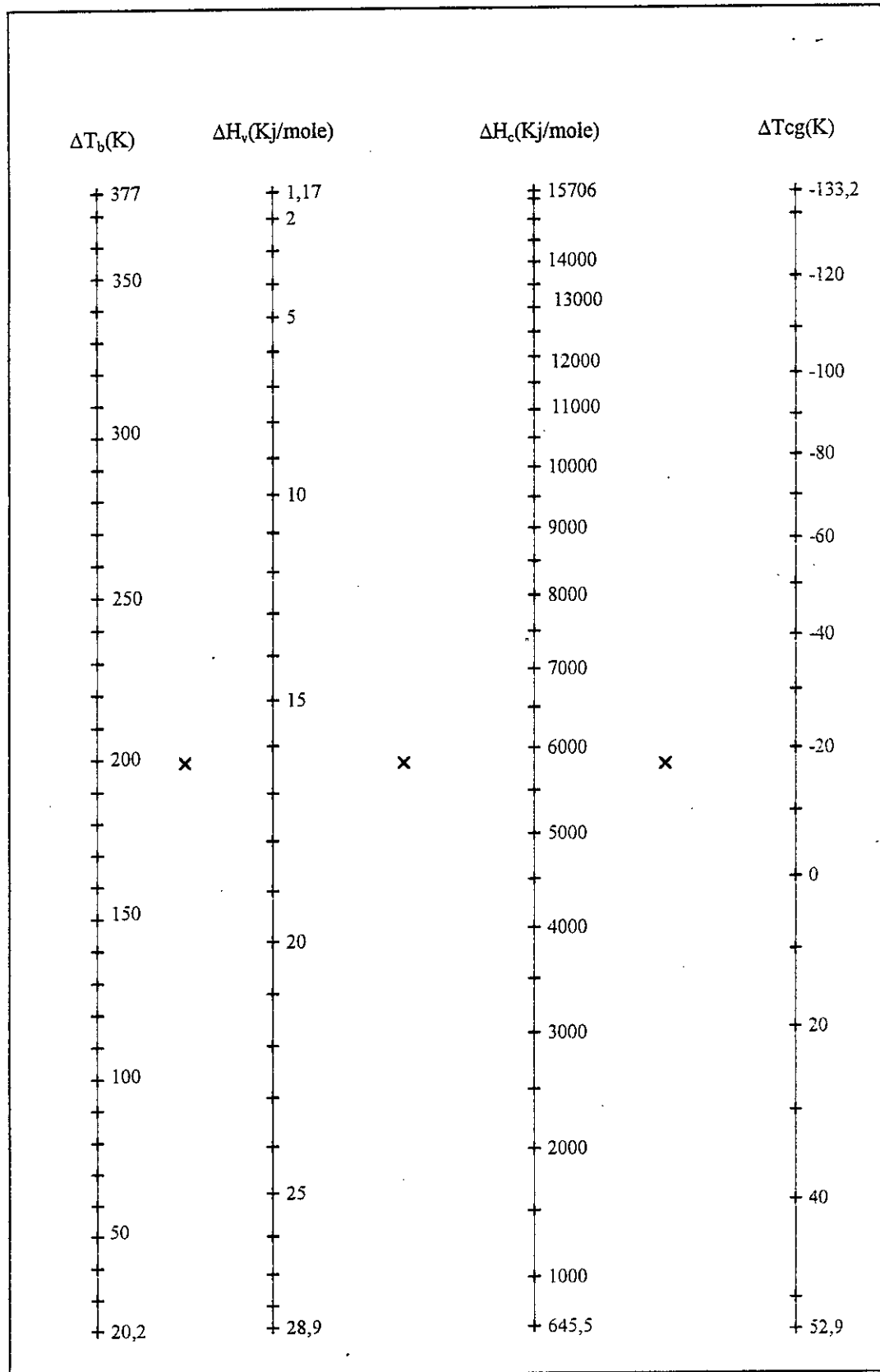


Figure F.2 Nomogramme des propriétés thermiques des n-alkylcyclohexanes

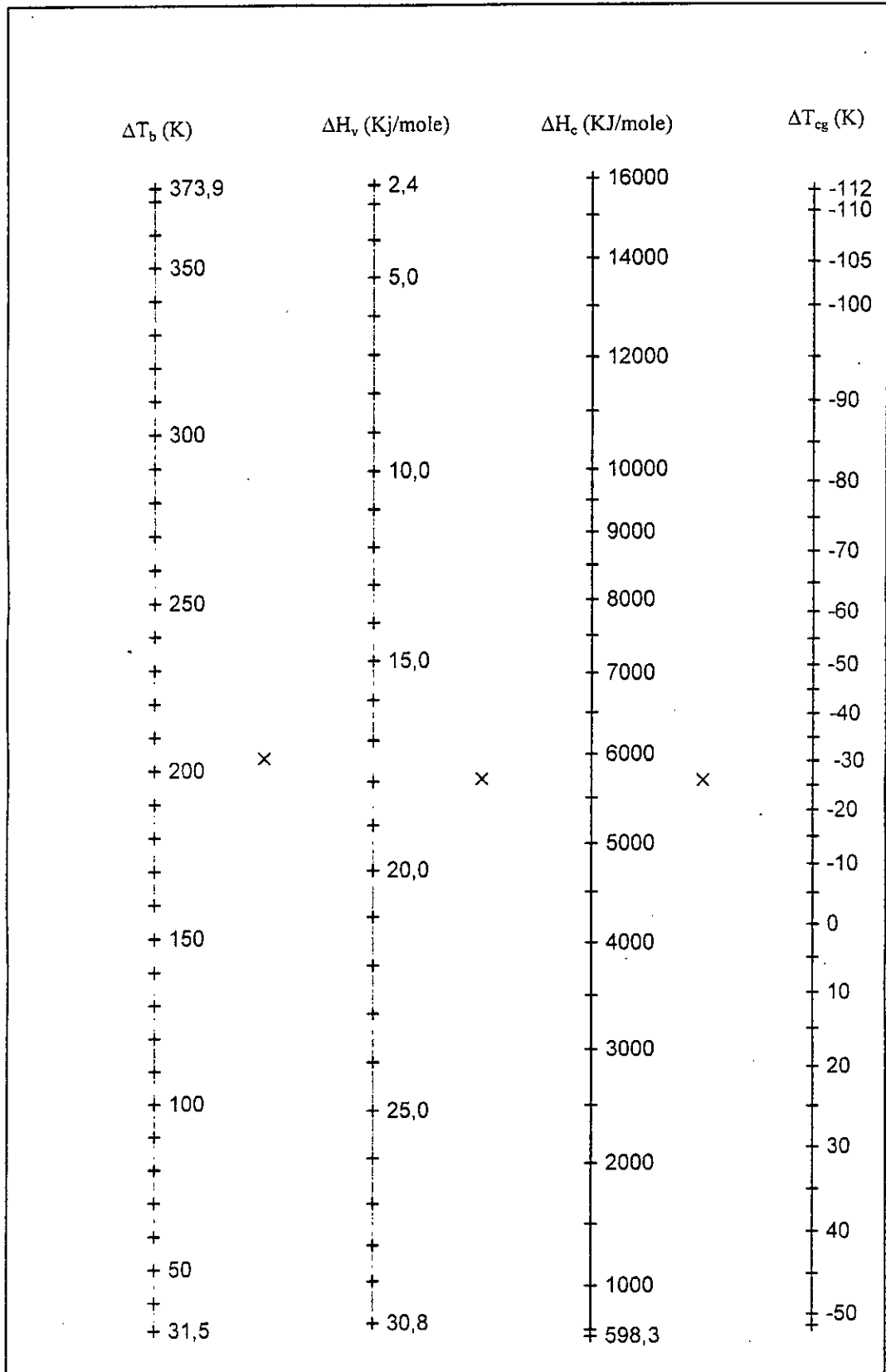


Figure F.3 Nomogramme des propriétés thermiques des n-alkylbenzènes

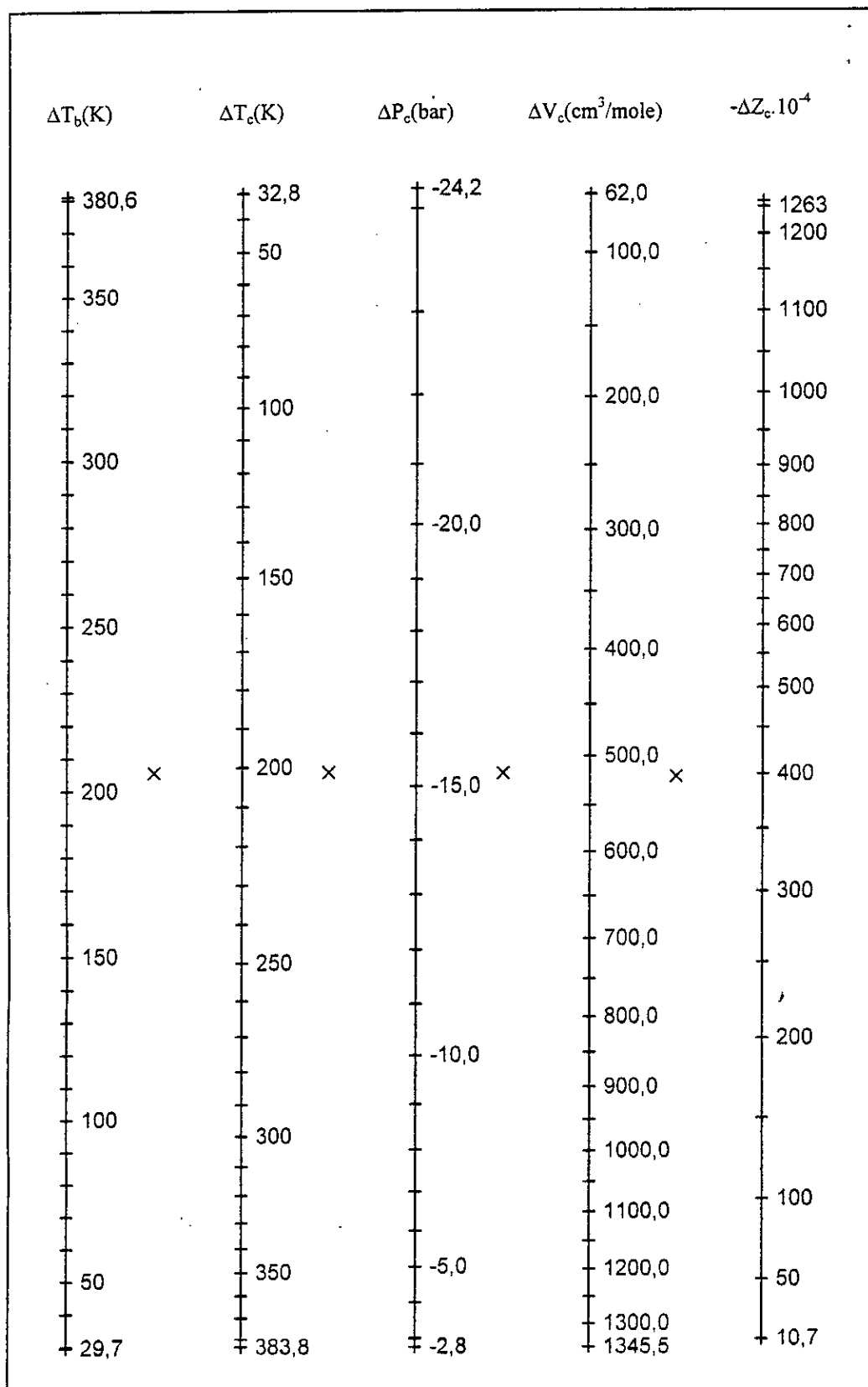


Figure F.4 Nomogramme des propriétés critiques des n-paraffines

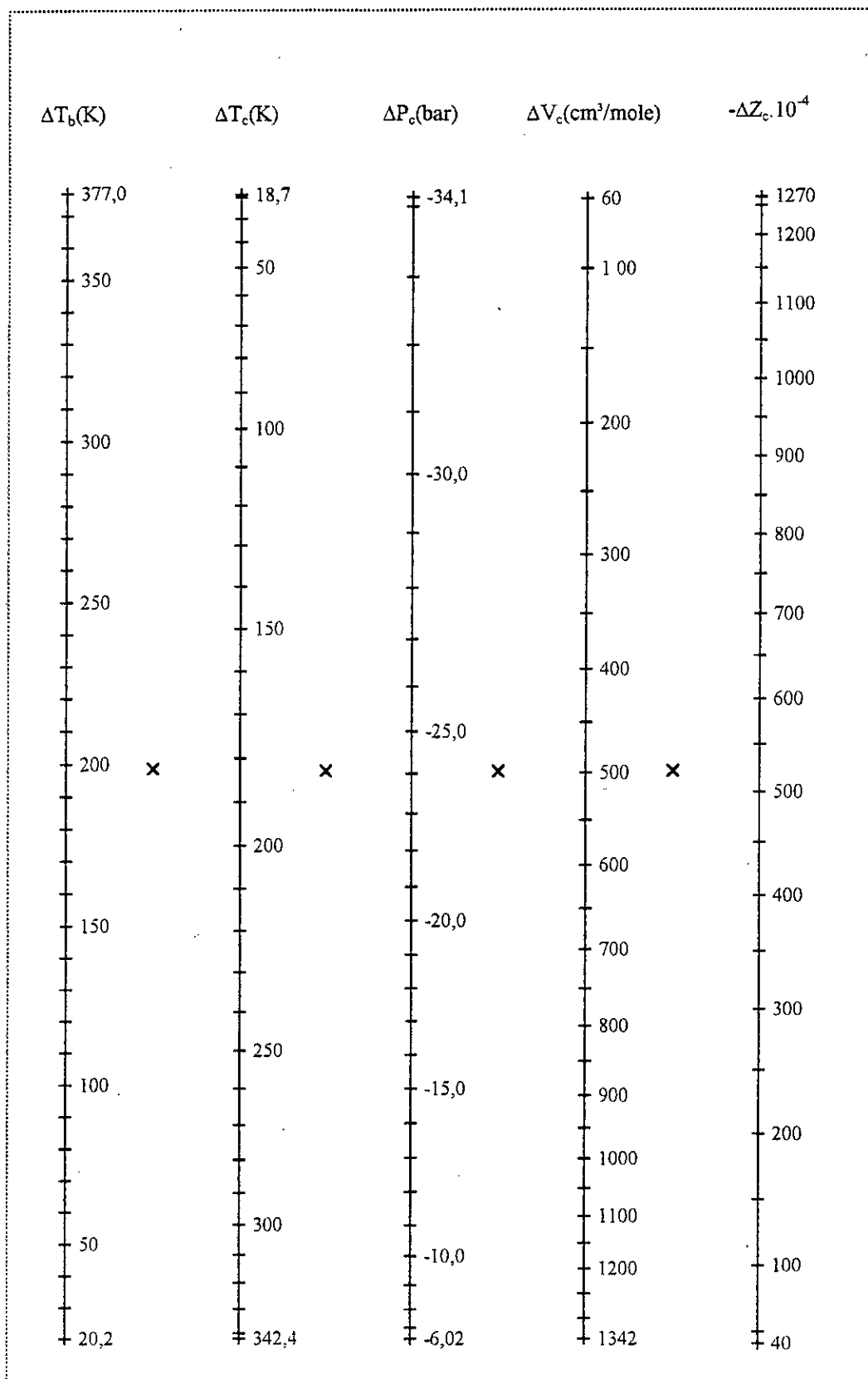


Figure F.5 Nomogramme des propriétés critiques des n-alkylcyclohexanes

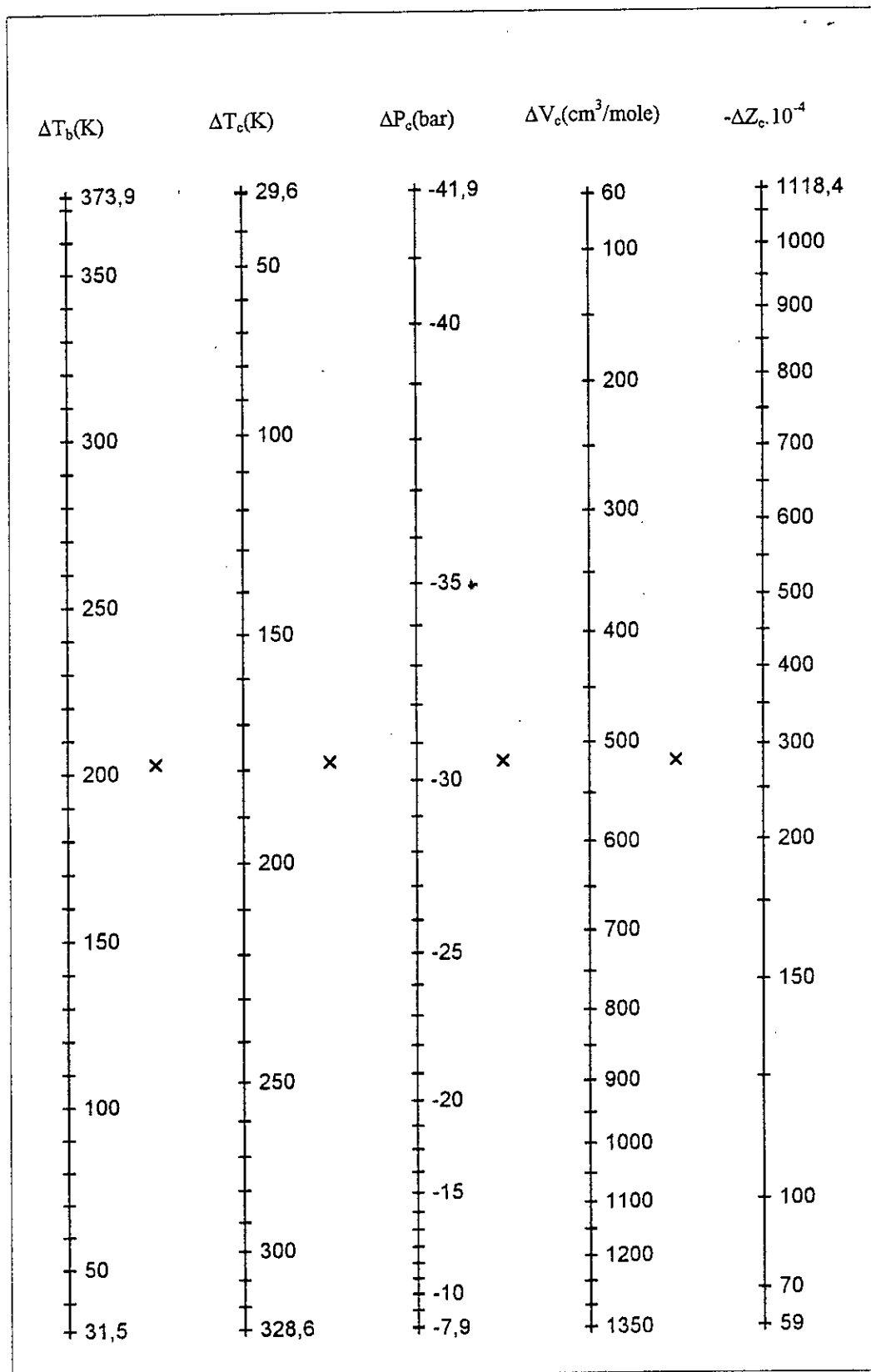


Figure F.6 Nomogramme des propriétés critiques des n-alkylbenzènes

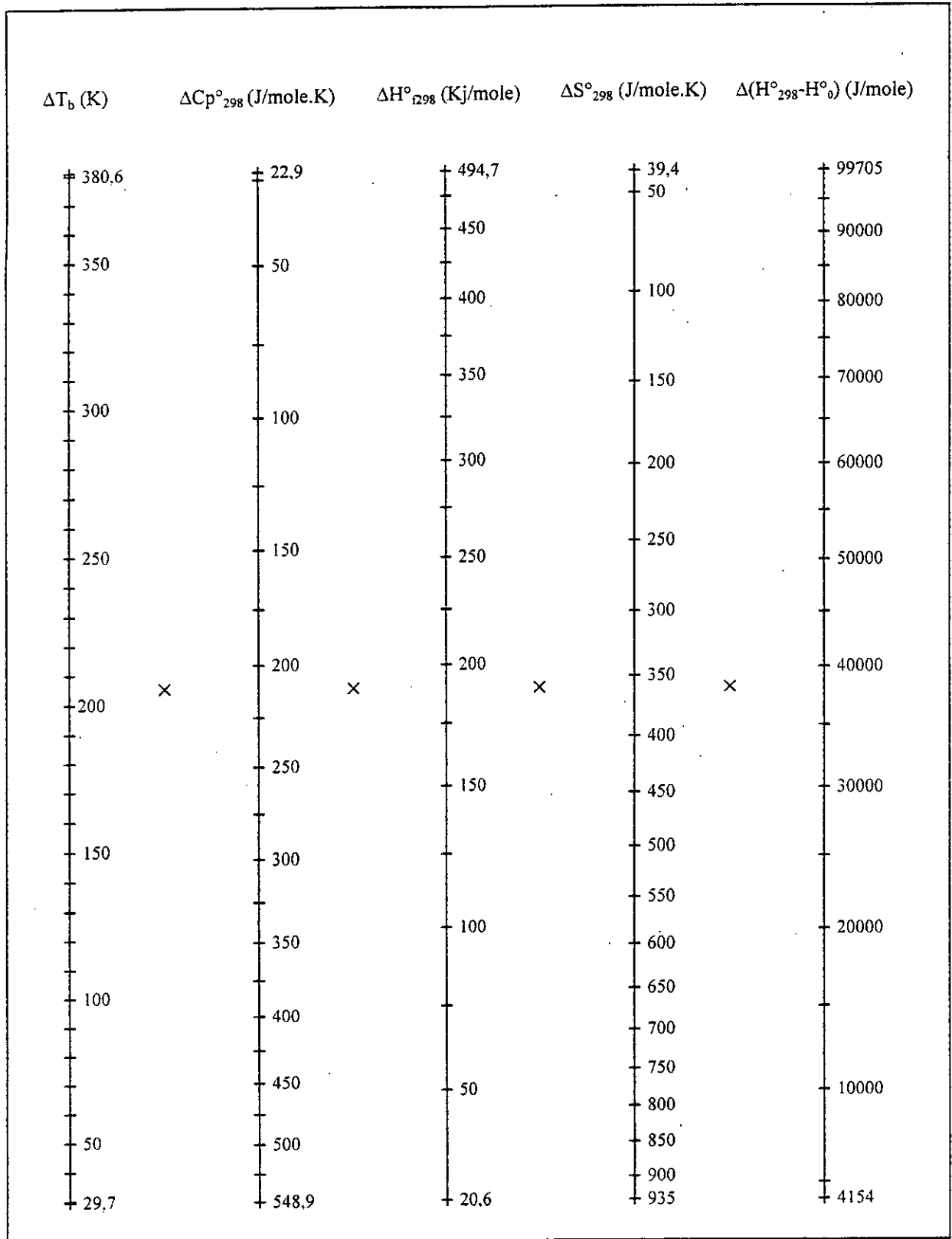


Figure F.7 Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-paraffines

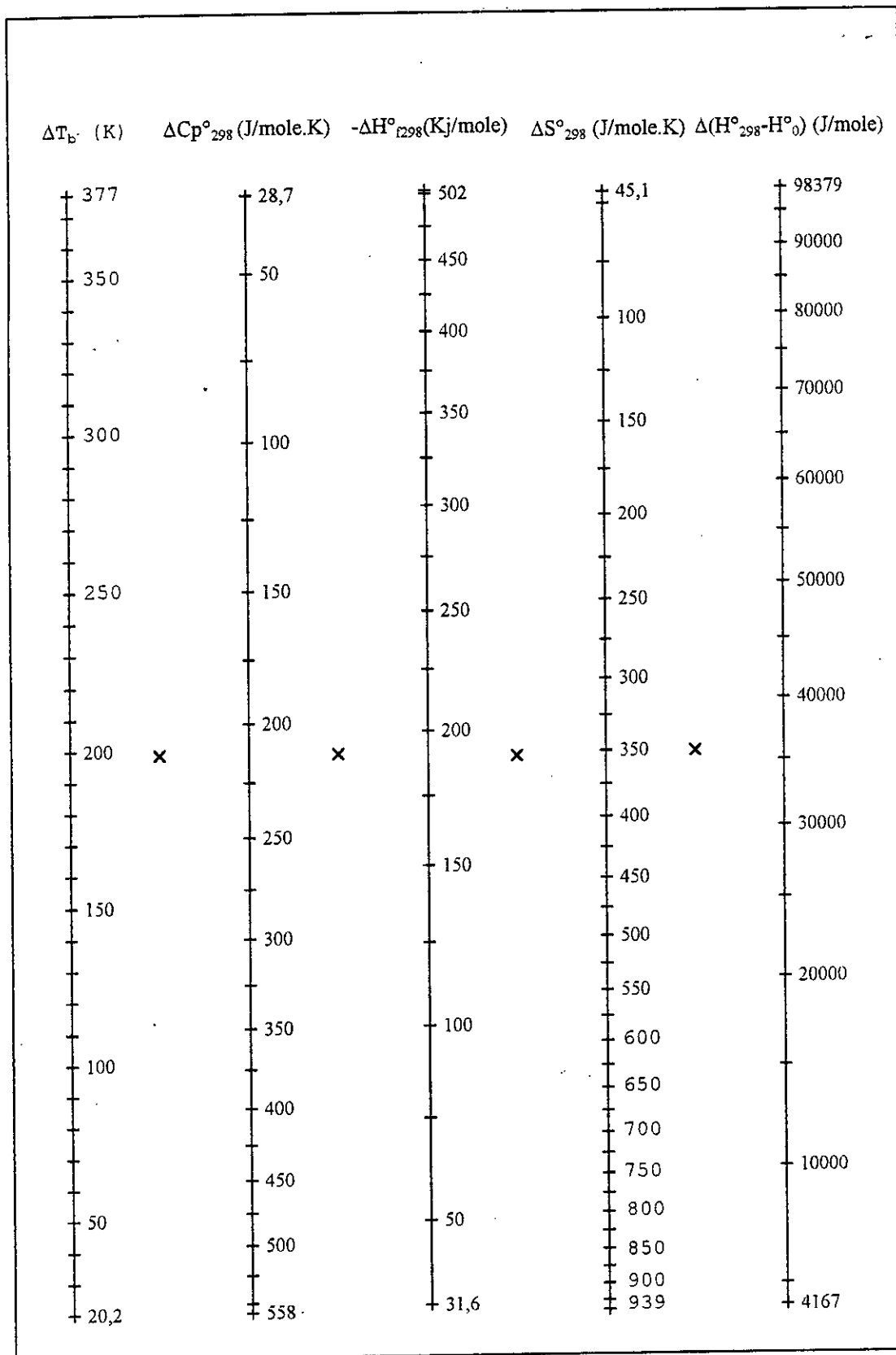


Figure F.8 Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-alkylcyclohexanes

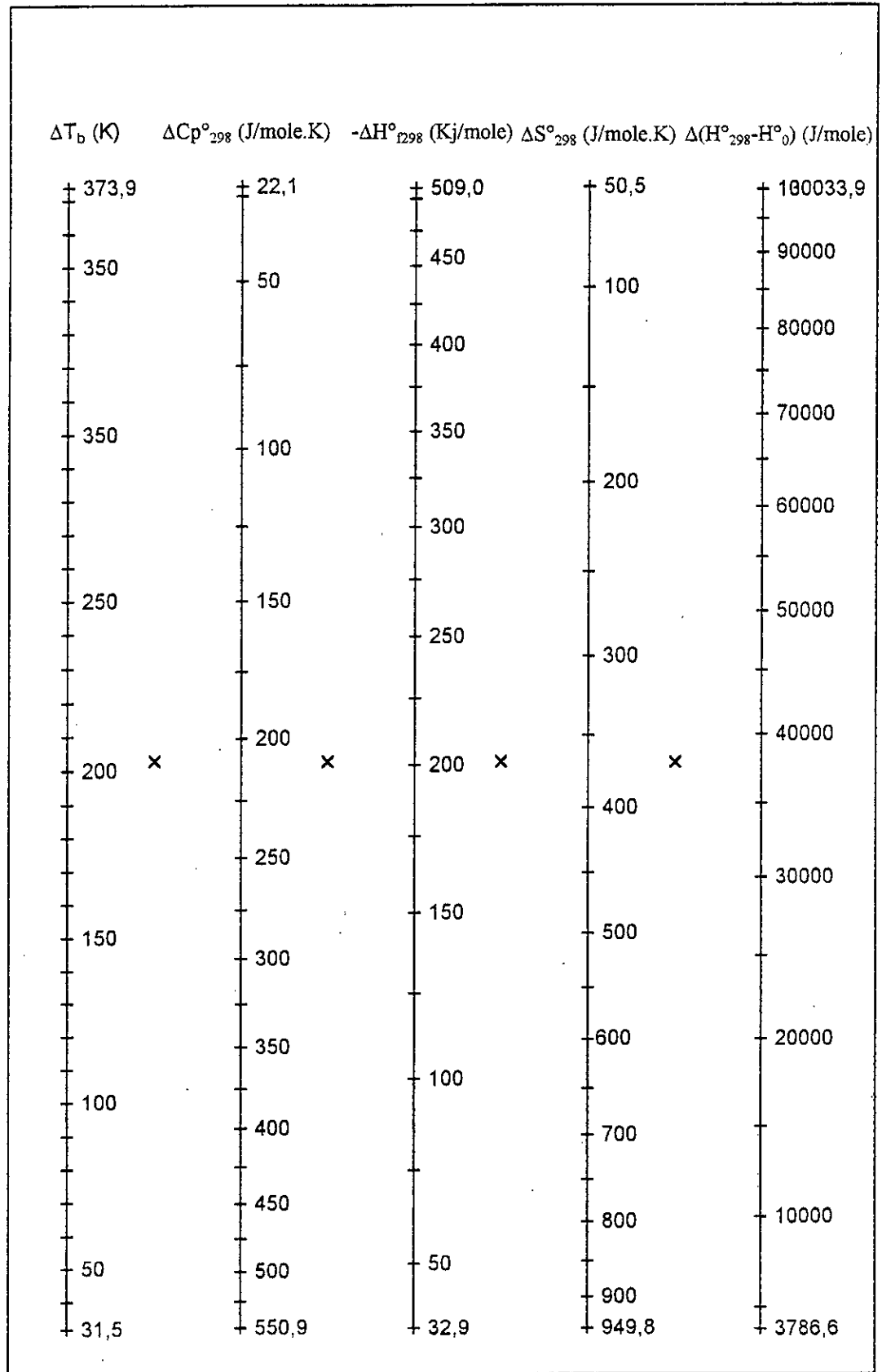


Figure F.9 Nomogramme des propriétés thermodynamiques des n-alkylbenzènes

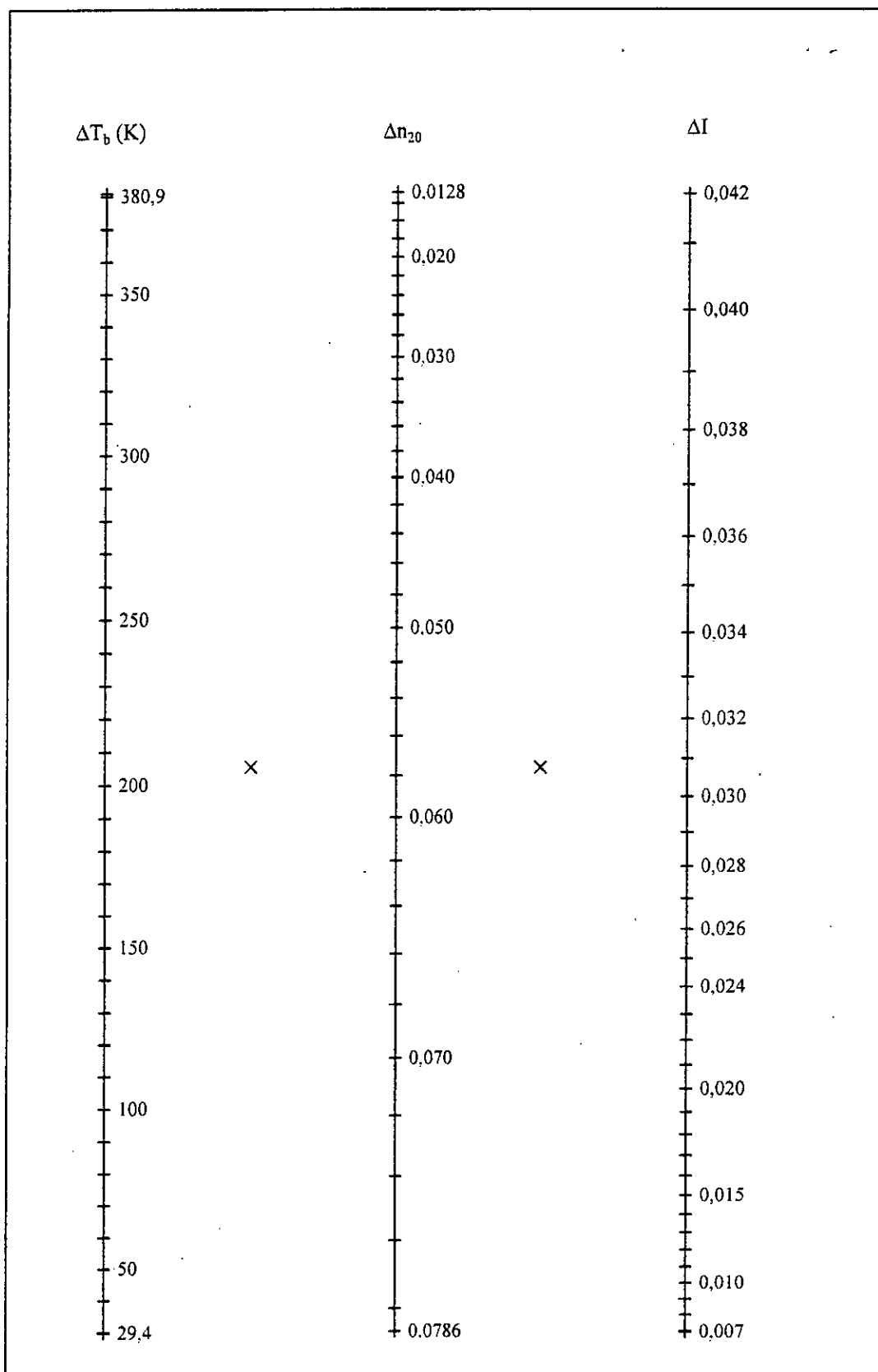


Figure F.10 Nomogramme des propriétés optiques
des n-paraffines

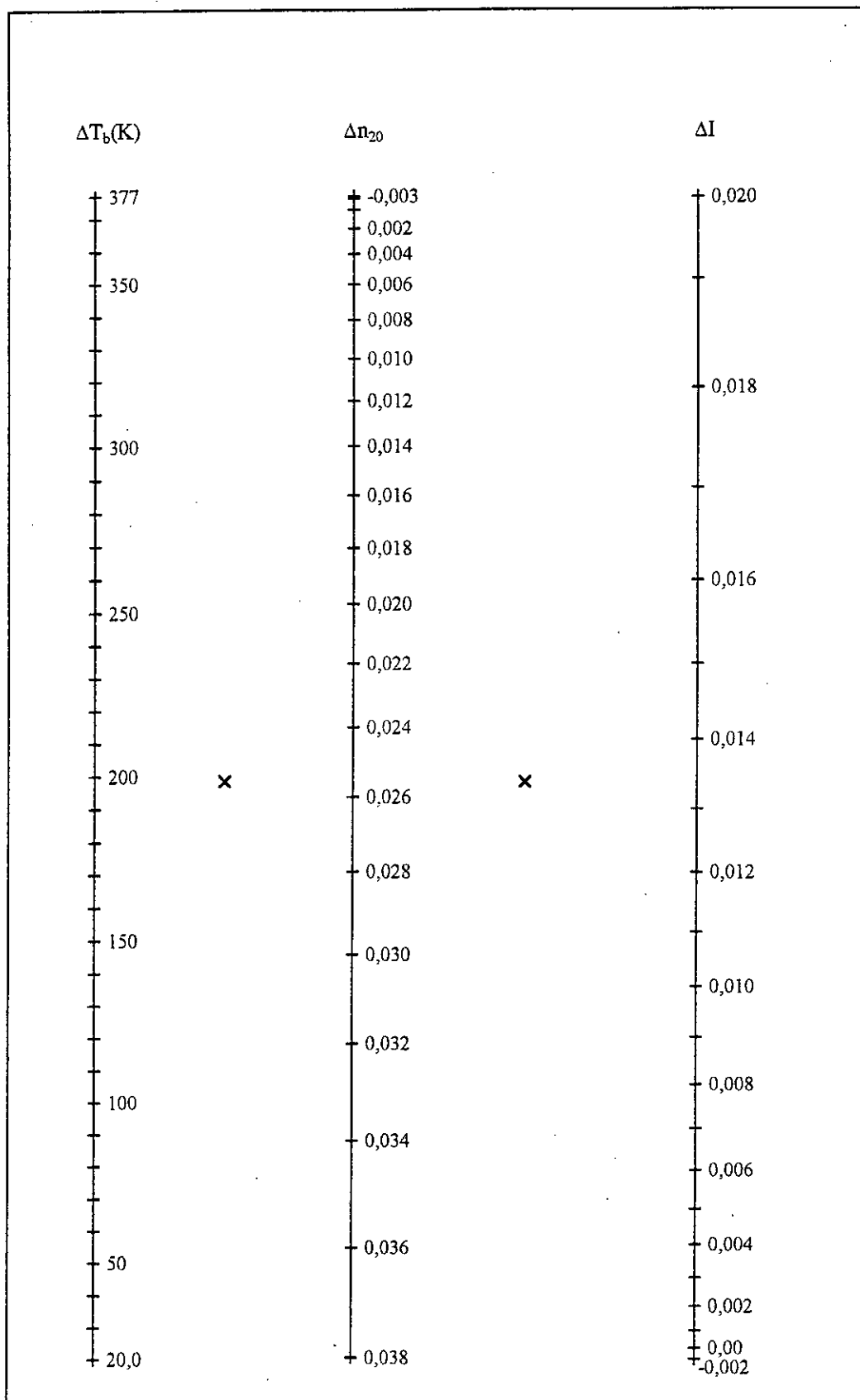


Figure F.11 Nomogramme des propriétés optiques des n-alkylcyclohexanes

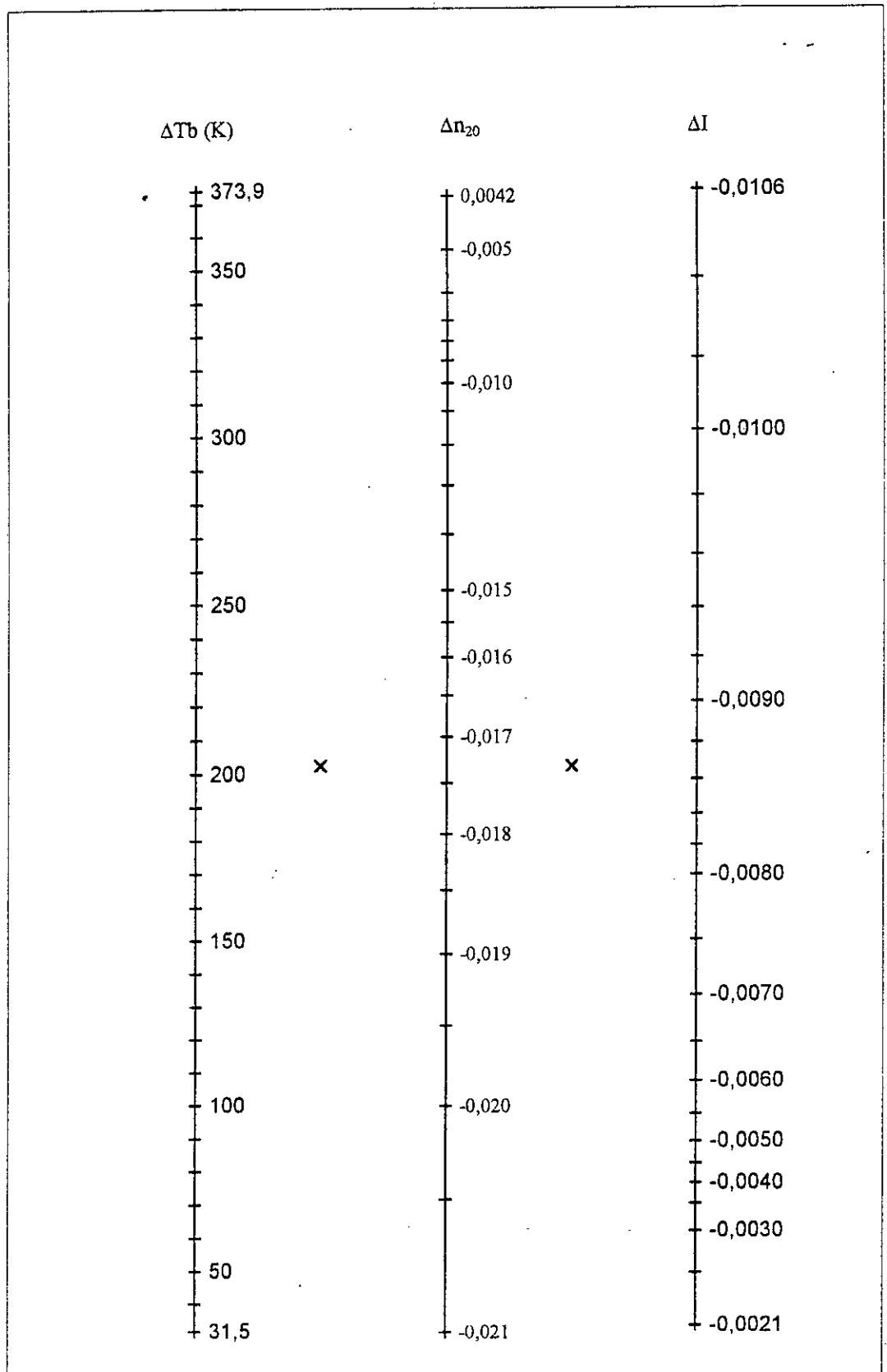


Figure F.12 Nomogramme des propriétés optiques des n-alkylbenzènes

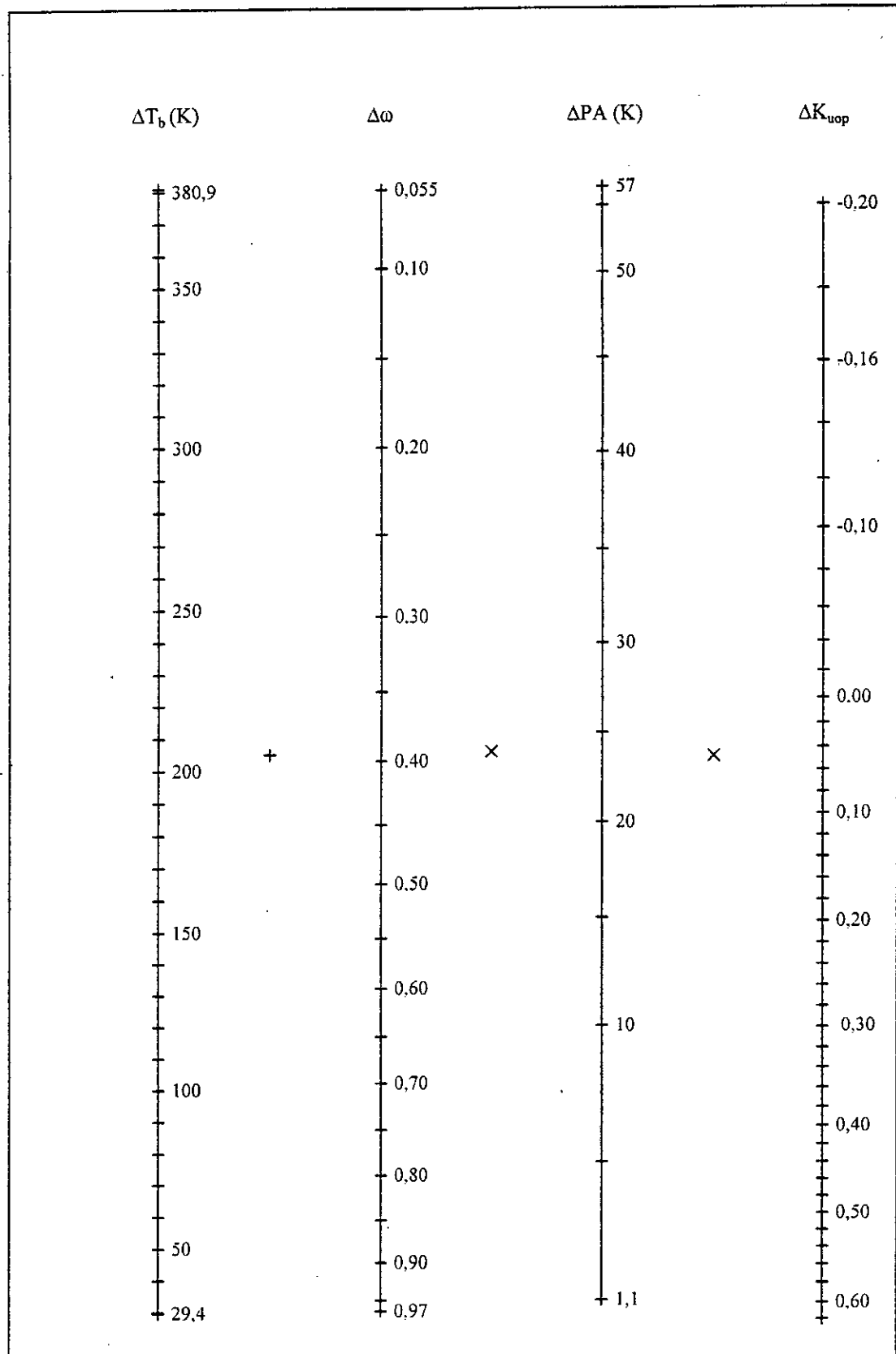


Figure F.13 Nomogramme des propriétés spécifiques des n-paraffines

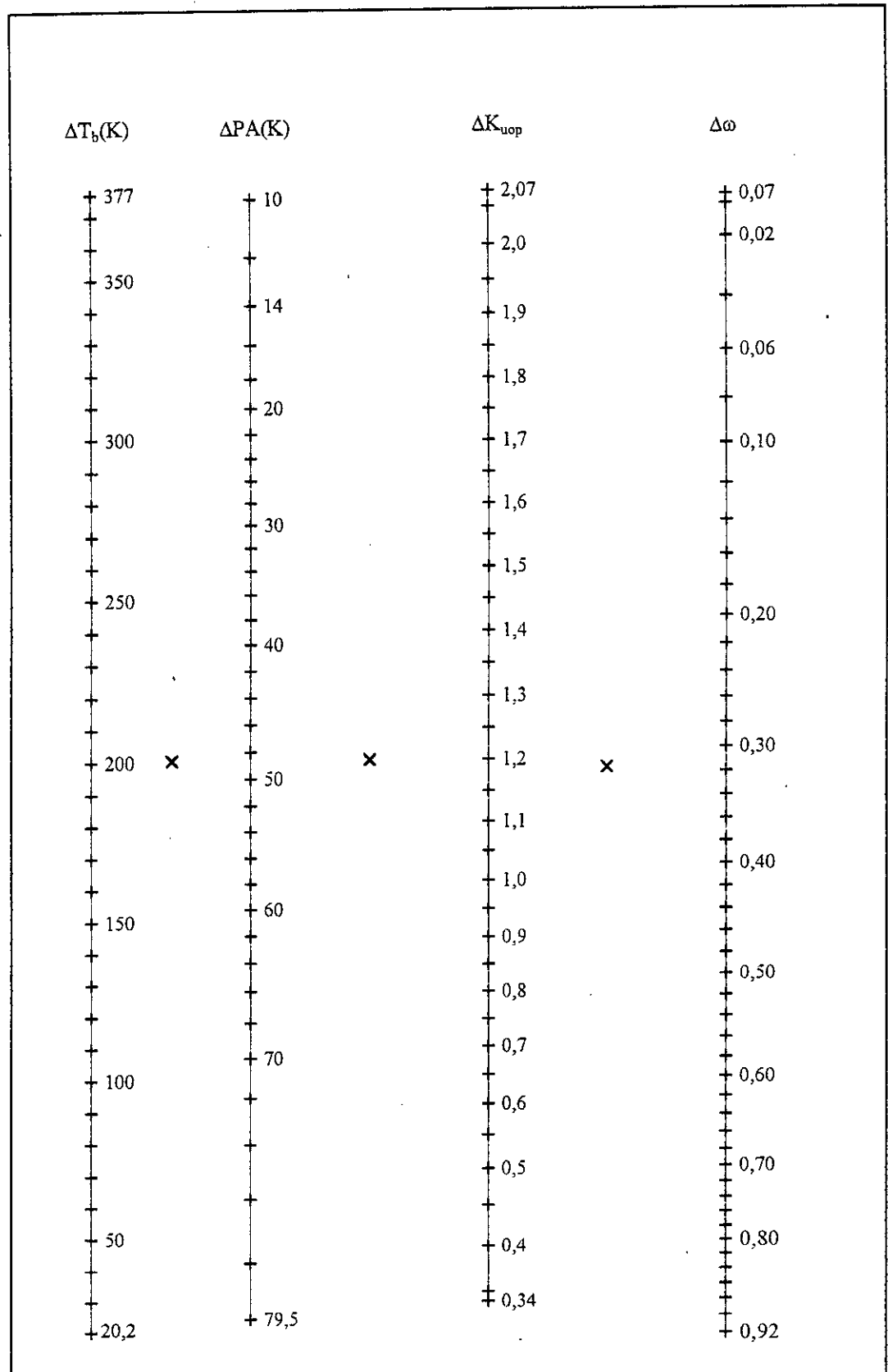


Figure F.14 Nomogramme des propriétés spécifiques des n-alkylcyclohexanes

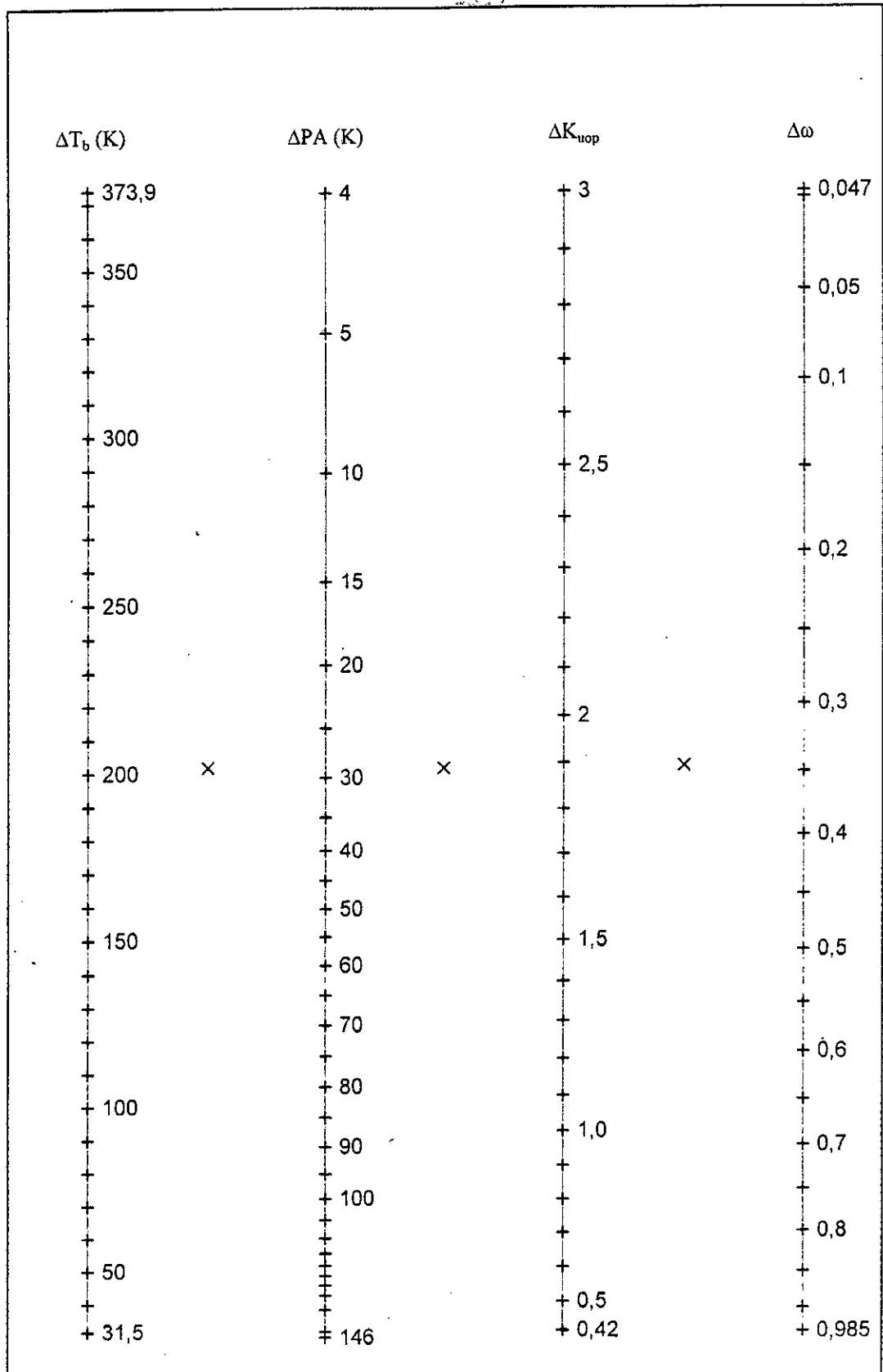


Figure F.15 Nomogramme des propriétés spécifiques
des n-alkylbenzènes

ANNEXE G

EQUATIONS DEVELOPPEES DANS L'ETUDE DE LA SIMULATION DES TBP

Notations:

d : densité du pétrole
 d_{sim} : densité simulée

 T_{mav} : température moyenne d'ébullition en °CDensité :

$$d = A + B \times \alpha + C \times \alpha^2 + D \times \alpha^3 + E \times \alpha^4 + F \times \alpha^5, \text{ avec } \alpha = d_{sim} / d$$

$$\begin{array}{lll} A = 64,0284383 & B = -330,003303 & C = 678,35512 \\ D = 690,104896 & E = 348,376213 & F = -69,8494408 \end{array}$$

Masse molaire :

$$M = A + B \times \alpha + C \times \alpha^2 + D \times \alpha^{2.5} + E \times \alpha^{3.3} \text{ avec } \alpha = T_{mav} \times d$$

$$\begin{array}{lll} A = 70,5769927 & B = 0,4280886 & C = 6,4704 \times 10^{-4} \\ D = 4,69 \times 10^{-5} & E = -1,91 \times 10^{-6} & \end{array}$$

$$\Delta M = A + B \times \alpha + C \times \alpha^3 + D \times \exp(\alpha) + E \times \ln(\alpha) \quad \alpha = d$$

$$\begin{array}{lll} A = -6416157,95 & B = -12746983,9 & C = -3613469,5 \\ D = 8379497,86 & E = 829239,221 & \end{array}$$

Tension superficielle :

$$T_s = A + B \times \alpha + C \times \alpha^{2.5} + D \times \alpha^3 + E / \alpha$$

$$\begin{array}{lll} A = 7,69868433 & B = 0,06541919 & C = -3,39 \times 10^{-5} \\ D = 1,65 \times 10^{-6} & E = -33 & \end{array}$$

$$\Delta T_s = A + B \times T_{mav} + C / T_{mav}^{0.5} + D / T_{mav} + E \times \exp(-T_{mav})$$

$$\begin{array}{lll} A = -21,013024 & B = 0,02394994 & C = 303,732863 \\ D = -1102,27661 & E = 8,9 \times 10^{15} & \end{array}$$

Viscosité :

$$v = \exp(A + B \times T_{mav} + C \times T_{mav}^3)$$

$$\begin{array}{lll} A = -1,32995 & B = 7,015 \times 10^{-3} & C = 2,19 \times 10^{-8} \quad \text{pour } v_{100^\circ F} \\ A = -1,43509 & B = 4,7311 \times 10^{-3} & C = 1,18 \times 10^{-8} \quad \text{pour } v_{210^\circ F} \end{array}$$

$$\Delta v_{100^\circ F} = 1421,776 \times D + 37,40437$$

$$\Delta v_{210^\circ F} = 2336,739 + 3572,032 \times d + 880,9586 \times d^3 - 2078,96 \times \exp(d) + 1138,84 \times d^{0.5}$$

Volume molaire :

$$V_m = 1 / (1,871851918 - 10,01453815 \times d + 20,10991747 \times d^2 - 17,86801761 \times d^3 + 5915273178 \times d^4)$$

$$\Delta V_m = 126,932948 - 8,76116139 \times T_{mav} + 1,24778306 \times T_{mav}^{0.5} - 0,05322528 \times T_{mav}^2 + 3,11 \times 10^{-5} \times T_{mav}^3$$

Chaleur latente de vaporisation :

$$H_v = A + B \times T_{\text{mav}} + C / T_{\text{mav}} + D / T_{\text{mav}}^{1.5} + E \times T_{\text{mav}}^2$$

A = 4,933102995	B = 0,01952533	C = 279,26690
D = - 2558,55681	E = 6642,72369	

$$\Delta H_v = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^2 + D \times T_{\text{mav}}^{2.5} + E \times T_{\text{mav}}^3$$

A = 0,062729104	B = - 0,002934257	C = 5,78 × 10 ⁻⁵
D = - 4,75 × 10 ⁻⁶	E = 1,13 × 10 ⁻⁷	

Conductivité thermique :

$$\lambda = A + B \times \alpha + C \times \alpha^2 + D \times \alpha^{2.5} + E \times \alpha^3 \quad \text{avec } \alpha = T_{\text{mav}} \times d$$

A = 0,130684945	B = - 2,974 × 10 ⁻⁴	C = 2,41 × 10 ⁻⁶
D = - 1,29 × 10 ⁻⁷	E = 1,31 × 10 ⁻⁹	

$$\Delta \lambda = A + B \times d + C \times d^3 + D \times \exp(d) + E \times \ln(d)$$

A = - 2090,460905	B = - 4143,604145	C = - 1176,762816
D = 2726,430809	E = 268,16159	

Facteur de compressibilité :

$$Z_c = 0,292584156 - 3,603207 \times T_{\text{mav}}^{0.5}$$

$$\Delta Z_c = A + B \times d + C \times d^3 + D \times \exp(d) + E / d$$

A = 520,22117962	B = 870,8436038	C = 275,493178
D = - 618,509535	E = 14,8543874	

Pression pseudo-critique :

$$P_{pc} = A + B \times \alpha + C \times \alpha^3 + D / \alpha^{0.5} + E \times \ln(\alpha) / \alpha$$

A = - 7,562953226	B = - 0,038655128	C = 3,47 × 10 ⁻⁷
D = 708,5257562	E = - 2575723278	

$$\Delta P_{pc} = A + B / \alpha + C / \alpha^{2.5} + D / \alpha^3 + E / \alpha$$

A = 9024,572357	B = - 25767,23278	C = 27458,54448
D = - 12945,00474	E = 2278,5815	

Température pseudo-critique :

$$T_{pc} = A + B \times \alpha + C \times \alpha^{2.5} + D \times \alpha^3 + E / \alpha^2 \quad \text{avec } \alpha = T_{\text{mav}} \times d$$

A = 762,13565	B = 3,0838840	C = - 1,0287 × 10 ⁻³
D = 5,34 × 10 ⁻⁵	E = - 6,11 × 10 ³	

$$\Delta T_{pc} = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^{2.5} + D \times T_{\text{mav}}^3 + E \times T_{\text{mav}}^2$$

A = - 4,695271318	B = 0,14376006	C = - 1,501466 × 10 ⁻⁴
D = 7,42 × 10 ⁻⁶	E = - 8287,246615	

Volume critique :

$$V_c = A + B \times d + C \times d^3 + D \times \exp(d) + E / d^{0,5}$$

$$\begin{array}{lll} A = 26589271,91 & B = 52573494,96 & C = 15868178 \\ D = -36228429,93 & E = 3448665,445 & \end{array}$$

$$\Delta V_c = A + B \times T_{\text{mav}} + C / T_{\text{mav}} + D / T_{\text{mav}}^{1,5} + E / T_{\text{mav}}^2$$

$$\begin{array}{lll} A = 595,5328375 & B = -0,566500537 & C = -186240,7056 \\ D = 1819325,275 & E = -5067748,431 & \end{array}$$

Chaleur spécifique :

$$C_p = A + B \times T_{\text{mav}}^c$$

$$\begin{array}{lll} A = 176,2390697 & B = 0,0265573 & C = 1,621626457 \end{array}$$

$$\Delta C_p = A + B \times \alpha^{2,5} + C \alpha^3 + D / \alpha^2 \quad \text{avec } \alpha = T_{\text{mav}} \times d$$

$$\begin{array}{lll} A = 3,42 & B = 5,78601 \times 10^{-4} & C = -2,87 \times 10^{-5} \\ D = 216539,596 & & \end{array}$$

Indice de réfraction :

$$n = A + B \times d + C \times d^2 + D \times d^3 + E / d$$

$$\begin{array}{lll} A = -10,01187816 & B = 21,9876933 & C = -18,57407479 \\ D = 6,0417042042 & E = 2,131565446 & \end{array}$$

Indice de corrélation :

$$I = A + B \times d^3$$

$$\begin{array}{ll} A = 0,205698038 & B = 0,173588542 \end{array}$$

$$\Delta I = A + B \times \ln(T_{\text{mav}}) / T_{\text{mav}}$$

$$\begin{array}{ll} A = 2,14788 \times 10^{-3} & B = -0,1114954 \end{array}$$

Facteur acentrique :

$$\omega = A + B \times d / \ln(d)$$

$$\begin{array}{ll} A = 3,593545 \times 10^{-2} & B = -0,17388492 \end{array}$$

$$\Delta \omega = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^{2,5} + D \times T_{\text{mav}}^3 + E \times T_{\text{mav}}^{0,5}$$

$$\begin{array}{lll} A = 1,25834699 & B = 2,538034 \times 10^{-2} & C = -5,15 \times 10^{-6} \\ D = 1,9 \times 10^{-7} & E = -0,360905 & \end{array}$$

Facteur de caractérisation :

$$K_{\text{uop}} = A + B / T_{\text{mav}}^{1,5}$$

$$\begin{array}{ll} A = 11,85450654 & B = 379,899 \end{array}$$

 ΔK_{uop}

Fractions légères :

$$\Delta K_{\text{uop}} = A + B / T_{\text{mav}}$$

$$\begin{array}{ll} A = 0,500764525 & B = -28,3684458 \end{array}$$

Fractions lourdes du pétrole :

$$\Delta K_{\text{uop}} = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^2 + D \times T_{\text{mav}}^{2,5} + E \times T_{\text{mav}}^3$$

$$\begin{array}{lll} A = 66,9523593 & B = -1,18888782 & C = 0,01251495 \\ D = -7,8881 \times 10^{-4} & E = 1,45 \times 10^{-5} & \end{array}$$

Point d'aniline :

Fractions légères

$$PA = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^2 + D \times T_{\text{mav}}^3 + E \times T_{\text{mav}}^{0.5}$$

$$A = 141,7586152 \quad B = 0,140109639 \quad C = 9,3347 \times 10^{-4}$$

$$D = -1,38 \times 10^{-6} \quad E = -9,180221147$$

Fractions lourdes du pétrole

$$PA = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^{2.5} + D \times T_{\text{mav}}^3$$

$$A = 73,8580879 \quad B = -0,100593829 \quad C = 4,96 \times 10^{-5}$$

$$D = -1,58 \times 10^{-6}$$

$$\Delta PA = A + B \times T_{\text{mav}} + C \times T_{\text{mav}}^{2.5} + D \times T_{\text{mav}}^3$$

$$A = 73,8580879 \quad B = -0,100593829 \quad C = 4,96 \times 10^{-5}$$

$$D = -1,58 \times 10^{-6}$$

NOTATIONS

Les principales notations sont :

API :	densité défini par l'American Petroleum Institute
C_p :	chaleur spécifique à pression constante
d :	densité
ECN :	nombre d'atomes de carbone équivalent
H :	enthalpie
H_c :	chaleur de combustion
H_v :	chaleur latente de vaporisation
I :	indice de corrélation
K_{uop} :	facteur de caractérisation de Nelson, Watson et Murphy
M :	masse molaire
m :	paramètre des équations d'état
N :	nombre d'atomes de carbone
n_{20} :	indice de réfraction à 20°C
P :	pression
PA :	point d'aniline
PCI :	pouvoir calorifique inférieur
PCS :	pouvoir calorifique supérieur
R :	constante universelle des gaz parfaits
S :	entropie
SpGr :	specific-gravity à 60°F/60°F
T :	température
V :	volume
X :	pourcentage molaire
Z :	facteur de compressibilité
α :	paramètre des équations d'état
θ :	propriété donnée
$\Delta\theta$:	incrément cumulé des groupements -CH ₂ -
λ :	conductivité thermique
ν :	viscosité cinématique
ω :	facteur acentrique

TRAVAUX PERSONNELS

1 - Articles :

«Contribution to the study of the thermodynamical properties of algerian crude oil with the use of different numerical methods»

The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 15, Number 2A, 175-182, Avril 1990

«Approche à la détermination des propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes»

The Algerian Journal of Technology, Série D, Volume 11, Numéro 1, 75-101, 1995.

«A new two equation of state group contribution»

The Algerian Journal of Technology, Série D, Volume 12, Numéro 1, 1-6, 1996

«Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes»

The Algerian Journal of Technology, Série D, Volume 12, Numéro 1, 13-24, 1996.

«Application des équations d'état pour la détermination des courbes de phase enveloppe de pétroles bruts algériens»

The Algerian Journal of Technology, Série D, Volume 12, Numéro 1, 25-29, 1996.

«Détermination des propriétés critiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières par nomographie»

The Algerian Journal of Technology, Série D, Volume 12, Numéro 1, 41-51, 1996.

«Etude des propriétés d'un nouveau pétrole algérien (Le RA1K). Calcul des propriétés par des corrélations»

The Algerian Journal of Technology, Série C, Volume 13, Numéro 1, 1997.

«Development of a new form for the alpha function of the Redlich-Kwong cubic equation of state»

Fluid Phase Equilibria, 153, 73-80, Août 1998.

«Application des méthodes de contribution de groupes au calcul du facteur acentrique des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières»

Entropie, 216, 46-51, 1999

«Estimation of physical properties of hydrocarbons by group contribution method: Application to petroleum fraction»

Acceptée pour publication (Revue : Arabian Journal for Science and Technology)

2 - Communications :

«Détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières légères par nomographie»
1^{er} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Oran, 13-16 Mai 1991

- «Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés physiques des fractions pétrolières»
2^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Zéralda, 26-28 Avril 1993
- «Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés physiques d'hydrocarbures et des fractions pétrolières»
1^{er} Séminaire National de Génie des Procédés, Alger, 8-10 Février 1994
- «Développement des corrélations permettant de calculer la composition massique des fractions pétrolières légères»
1^{ère} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Marrakech (Maroc), 4-6 Mai 1994
- «Calcul de quelques propriétés physiques des hydrocarbures par une corrélation basée sur les contributions de groupes et donnée sous forme de nomogramme»
3^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Annaba, 2-4 Mai 1995
- «Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières»
3^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Annaba, 2-4 Mai 1995
- «Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières»
1^{er} Congrès National de la Physique et ses Applications, Alger, Sidi Fredj, 13-15 Juin 1995
- «Essais de normalisation des méthodes de contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières»
2^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach, Alger, 21-24 Avril 1996
- «Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières»
2^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Gabès et Djerba (Tunisie), 22-25 Avril 1996
- «Calcul des propriétés d'hydrocarbures et de leurs mélanges par des corrélations basées sur les contributions de groupes»
1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996
- «Logiciel pour la prédiction de la composition des fractions pétrolières»
1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996
- «Application des équations d'état pour la détermination des équilibres de phases des fractions pétrolières d'un pétrole brut algérien»
1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996
- «Application des méthodes de contribution de groupes aux équations d'état cubiques»
1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996
- «Application des méthodes de contribution de groupe au calcul du facteur acentrique des mélanges et des fractions pétrolières»
1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996
- «Le pétrole énergie omnipotente»
1^{ère} Journée Scientifique sur l'Energie, Alger, 23 Mars 1997

«Application de la méthode de contribution de groupes aux équations d'état de Redlich-Kwong et Peng-Robinson»

4^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Tlemcen, 12-15 Mai 1997

«Etablissement d'une nouvelle forme pour la fonction alpha de l'équation de Redlich-Kwong»

4^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Tlemcen, 12-15 Mai 1997

«Elaboration d'un logiciel de calcul des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes»

1^{er} Congrès Arabe de Mécanique, Damas (Syrie), 1-3 Juin 1997

«L'OPAEP»

2^{ème} Journée Scientifique sur l'Energie, Alger, 3 Mars 1998

«Calcul des propriétés thermodynamiques à l'aide d'équations d'état cubiques modifiées»

3^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach, Alger, 19-22 Avril 1998

«Logiciel de calcul des propriétés physiques des hydrocarbures, des mélanges et des fractions pétrolières»

3^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach, Alger, 19-22 Avril 1998

«Estimation de la densité liquide par utilisation d'une nouvelle équation d'état cubique»

3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tamanrasset, 10-13 Mai 1998

«Application de la méthode de contribution de groupe à l'équation d'état de Redlich-Kwong»

3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tamanrasset, 10-13 Mai 1998

«Corrélations des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes»

3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tamanrasset, 10-13 Mai 1998

«Etude analytique complète d'un nouveau pétrole brut algérien»

3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tamanrasset, 10-13 Mai 1998

«Prédiction des propriétés physiques des fractions pétrolières par utilisation d'équations d'état valables dans le domaine supercritique»

Envoyée pour évaluation aux 6^{èmes} Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaine, JETC6, Carry le Rouet, 13-15 Septembre 1999

«Méthode de contribution de groupe pour la caractérisation des fractions pétrolières»

2^{ème} Séminaire National de Génie des Procédés, Alger, 5-6 Décembre 1999

«Détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières étroites par la méthode de l'Equivalent Carbon Number»

2^{ème} Séminaire National de Génie des Procédés, Alger, 5-6 Décembre 1999

«Caractérisation des fractions pétrolières par la méthode de contribution de groupes»

Acceptée pour les 4^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach, Alger, 16-19 Avril 2000

«Modification of the equations of state for a good prediction of thermodynamical properties of crude oils and oil products»

Acceptée pour World Petroleum Congresses, Canada, 11-15 Juin 2000

«Modelisation of crude oil TBP, contribution to the determination of physical properties used in the material and thermal balance»

Envoyée pour évaluation à World Petroleum Congresses, Canada, 11-15 Juin 2000

ملخص:

إن الخصائص الفيزيائية - الكيميائية للمنتجات النفطية تتطلب عدة تقنيات لتعيينها. ومع هذا ففي الغالب الطرق المستعملة طويلة و تعتمد على أجهزة غالية الثمن. لهذا فالتقنيات التي تسمح بتعيين هذه المقاسات تعوض غالباً بمناهج حسابية وبعلاقات خاصة و حتى بواسطة تقريبات رسومية.

الأعمال المنجزة تتألف من مجموعة دراسات تهدف كلها إلى تمييز كل الأجزاء النفطية التي هي عبارة عن خللاط. معتسدة نتيجة لمكوناتها المتعددة.

لقد أجريت بعض التجارب على عدة أنواع من النفط الخام من أجل تمييزها و تكوين بنك للمعطيات. و لقد تم تطوير نموذج رقمية لتحديد المكونات و الخصائص الفيزيائية و الترمودينامية للأجزاء النفطية.

إن ضبط المنهج الرسومي قد سمح بتقييم الخصائص الأساسية بسهولة و سرعة.

و في الختام فإن إنجاز "الوجيسيال" حسابي جامع لمختلف العلاقات المقترحة يسمح بإعطاء المميزات الأساسية دون الرجوع إلى التجارب المخيرة المكلفة.

إن المناهج المختلفة المقترحة في هذه الدراسة قد أعطت نتائج جد هامة و سمحت بتعيين معتبر للعينات النفطية زيادة على ربح الوقت و المال المعتبرين جدا في كل عمل إنتاجي.

ABSTRACT

Different characterization techniques must be used in order to determine physical and thermodynamical properties of hydrocarbon products. However, in most cases these techniques are lengthy and require costly equipment. Thus, other methods based on numerical and graphical approaches are favored.

This study consists of several parts in order to identify petroleum fractions which are multicomponent mixtures.

Experimental results dealing with some crude oils have been achieved, ordered and finalized so that to constitute a data bank.

On the other hand, numerical models have been proposed to obtain composition and physico-chemical properties of petroleum fractions.

Main properties could be estimated using a simple and rapid graphical method developed in this work.

The use of a computer program based on correlations avoids experiments set up by giving the most important properties.

The proposed methods allowed us to obtain interesting results with cost and experimental time which have been significantly reduced.

RESUME

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers fait appel à différentes techniques de caractérisation. Cependant, dans la majeure partie des cas, les méthodes utilisées sont longues et dépendent d'un matériel coûteux. C'est pourquoi les techniques permettant la détermination de ces grandeurs sont souvent remplacées par des méthodes de calcul, par des corrélations et même par des approches graphiques.

Les travaux réalisés sont constitués de plusieurs études dans le but d'identifier les fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes du fait de la multiplicité de leurs constituants.

Une partie expérimentale sur quelques pétroles bruts a été effectuée pour les caractériser et constituer une banque de données.

Des modèles numériques ont été développés pour déterminer les compositions et les propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières.

La mise au point d'une méthode graphique a permis une évaluation rapide et facile des principales propriétés.

Enfin, l'élaboration d'un logiciel de calcul, regroupant les différentes corrélations proposées, évite le recours à l'expérience en donnant les caractéristiques les plus importantes.

Les différentes méthodes proposées ont donné des résultats intéressants et permettent une valorisation complète des échantillons du pétrole avec un gain appréciable de temps et d'argent.

MOTS CLES: Pétrole, Hydrocarbure, Fraction pétrolière, Propriété, Méthode empirique, Thermodynamique