

P0006/05A

RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'étude

Thème :

Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Présenté par : **CHERIF Balhadj**
ARAR Salim.

Dirigée par : **Pr .C.E.CHITOUR**
Dr .N.SKANDER

Promotion : juin 2005

10, Avenue Hassen Badi El-Harach, Alger



REMERCIEMENT

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour nous avoir donné l'esprit et les moyennes pour arriver à ce stade de connaissance, nous prions pour que nous restions fidèles à lui.

Nous remercions nos parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier leurs temps pour nous permettre de gagner le notre, nos frères et sœurs qui ont été toujours à nos cotés durant tout notre parcours et nos amis pour leur aide et leurs encouragements.

Nous tenons à exprimer toute nos gratitude à Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR, pour nous avoir permis d'entreprendre cette recherche au sein de son équipe. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils ont permis de conduire cette étude avec succès qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il nous a apporté.

Nous adressons nos remerciement particulières et sincères à Dr Nachida SKANDER de nous avoir prodigué ses connaissances, nous avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

Nous exprimons toute nos gratitude aux membre de jury pour avoir accepté d juger ce modeste travail et pour l'honneur qu'il nous ont fait en président cette soutenance.

Nos remerciements vont aussi, à M^{lle} Wardia, qui n'a économisé aucun effort pour nous soutenir et nous aider.

Que tout les enseignants du département du génie chimique de l'école national polytechnique trouvent ici l'expression de nos sincères gratitudes pour le efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour notre bonne formation.

Enfin, notre profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Salim&Balhadj

العنوان: إنشاء علاقة تجريبية جديدة بمبدأ مساهمة المجموعات من أجل تقدير لزوجة الأجسام النقية و كذا تطبيقها على الخلائط و الأجزاء البترولية

الملخص

إن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إنشاء علاقة تجريبية تسمح بتقدير الخاصية الفيزيائية "اللزوجة" و هذا باستعمال مبدأ مساهمة المجموعات.

لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم ترشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة.

في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلة عملنا على تطبيقها على الخلائط الهيدروكربونية ذات تركيبات معلومة و أيضا على بعض الأجزاء البترولية.
الكلمات المفتاحية: التكرير, الأجزاء البترولية, مساهمة المجموعات, الاجسام الصافية, الخلائط, اللزوجة.

Titre : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Résumé

Le but principal de cette étude est l'établissement d'une nouvelle corrélation pour prédire la viscosité des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières, en utilisant le principe de contribution de groupes.

Dans la première partie, nous avons établi une corrélation permettant le calcul de la viscosité des hydrocarbures purs, de type n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques. Cette opération a nécessité le recueil des données des viscosités en fonction de la température à partir des banques de données TRC et DIPPR.

Une fois la corrélation établie, nous avons procédé dans une deuxième partie à son application aux mélanges de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions pétrolières.

Mots clés : Raffinage, fraction pétrolières, contribution de groupes, corps purs, mélanges, viscosité.

Title: Establishment of new correlation of groups' contribution to predict the viscosity of pure hydrocarbons and its application for mixtures and oil fractions.

Summary:

The main objective of this study is to establish a new correlation to predict the viscosity of pure hydrocarbons and simple mixtures as well as oil fractions.

In first step, we have established the correlation which allows us to calculate the pure hydrocarbons' viscosity that belong to: n-paraffines, iso-paraffines, olefins, naphthenes and aromatic families.

In second step, we have applied the correlation to calculate the viscosity of mixtures with known compositions and oil fractions.

Key words: Refining, petroleum fraction, group contribution, corps pure, mixture, viscosity

Nomenclature

- η : La viscosité dynamique.
 ν : La viscosité cinématique.
 ρ : La masse volumique.
 v : La vitesse.
 q : Débit volumique.
 M : Masse moléculaire.
 I : Facteur de contribution (Equation de Souders).
 T : Température.
 n : Nombre d'atomes de carbone.
 CG : Contribution de groupes (équation d'Errick-Erbar).
 N : Longueur de la chaîne équivalente.
 N^* : Nombre de carbone (Equation de velzen et al).
 n_i : Nombre de fois le groupement fonctionnel apparaît dans la molécule.
 ΔN_i : Contribution du groupe (Equation de velzen et al).
 ΔB_i : Contribution du groupe (Equation de velzen et al).
 X_i : Fraction molaire ou volumique.
 T_{eb} : Température d'ébullition.
 K_{uop} : Facteur de caractérisation.
 $^{\circ}API$: La densité.
 ECN : Equivalent Carbon Number (Equation de mohetra).
 n_d : : Indice de réfraction.
 TS : Tension superficielle.
 d_l, d_v : masses volumiques de liquide et de vapeur.
 T_c, P_c : température et pression critique.
 I : Indice de corrélation.
 $AAD \%$: L'erreur moyen e valeur absolue.



Chapitre I : Pétrole, Fractions pétrolières Mesures Expérimentales.

I. Définition.....	3
I.1. Formation de pétrole brut	3
II. Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières.....	3
II.1. Hydrocarbures saturés.....	3
II.2. Hydrocarbures insaturés	4
II.3. Hydrocarbures aromatiques.....	5
II.4. Hydrocarbures mixtes.....	5
II.5. Composés hétéroatomiques.....	5
III. Propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures.....	5
III.1. Les propriétés thermiques.....	5
III.2. Les propriétés critiques.....	6
III.3. Les propriétés de transport.....	7
III.4. Les propriétés optiques.....	10
III.5. Les propriétés spécifiques.....	11
IV. Méthodes d'analyse du pétrole brut	12
IV.1. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières.....	12
IV.1.1. Distillation ASTM	12
III.1.2. Distillation TBP (True Boiling Point).....	13
IV.2. Fractions pétrolières.....	15
IV.3. Caractéristiques générales des pétroles bruts	16
IV.4. Méthodes physico-chimiques de séparation.....	16
VI.4.1. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures.....	16
VI.4.2. Méthodes physiques.....	17
VI.4.3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles.....	18

Chapitre II : Estimation des propriétés physiques et thermodynamiques

I. Estimation des propriétés physique et thermodynamique par corrélations.....	20
I. 1. Les propriétés de transport	20
I. 2. Les propriétés optiques	24
I.3. Les propriétés spécifiques	26
II. Règles des mélanges	27
IV. Conclusion.....	29

Chapitre III : Viscosité

I. Introduction	30
II. Définition.....	30
II.1. viscosité dynamique.....	30
II.2. Viscosité cinématique	31
III. Méthodes de mesure de la viscosité.....	32
III.1. Expérimentalement	32

III.1.1. Viscosimètre d'Oswald	32
III.1.2. Viscosimètre de Zimm-Crothers.....	32
III.1.3. Viscosimètre de Couette.....	33
III.1.4. Viscosimètre de Höppler.....	34
III.2. Estimation de la viscosité	34
III.2.1. Viscosité des corps purs.....	34
III.2.2. Viscosité des mélanges de corps purs	37
III.2.3. viscosité des fractions pétrolières.....	37

Chapitre IV : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes.

I. Introduction.....	41
II. Démarche suivie.....	41
II.1 1 ^{er} étape :Collecte des données	41
II.2. 2 ^{ème} étape : Définition des groupements structuraux.....	42
II.3. 3 ^{ème} étape : Etablissement d'une corrélation.....	43
III. Application aux corps purs	45
III.1. Résultats obtenus.....	45
IV. Application de la corrélation au calcul des propriétés des mélanges Simple et Fractions pétrolières.....	50
IV.1. Introduction	50
IV.2. application aux mélanges simples	50
IV.2.1. Mélanges binaires	51
IV.2.2. Mélanges ternaires	52
IV.2.3. mélanges complexes	54
IV.3. Application aux fractions pétrolières	55
IV.3.1. En utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire	57
IV.3.2. En utilisant la caractéristique basée sur la température d'ébullition	58
Conclusion générale.....	60

**Cette étude a été réalisée dans le
cadre des activités du laboratoire de
valorisation des énergies fossiles
sous la direction de professeur
C.E.Chitour**

INTRODUCTION GENERALE

Les sources d'énergies conventionnelles ou commerciales les plus utilisées dans le monde sont le charbon, le pétrole brut, le gaz naturel, l'hydro-électricité et le nucléaire.

Il existe d'autres sources dites non commerciales ou encore traditionnelles telles que le bois et le charbon de bois, qui continuent encore aujourd'hui d'assurer plus de la moitié de la consommation d'énergie dans certains pays du tiers-monde.

Il y a enfin les sources d'énergie dites nouvelles ou renouvelables qui font encore l'objet de recherche, ou pour certaines, des premières applications à grande échelle ; ce sont l'énergie solaire, l'énergie éolienne et la biomasse.

Les hydrocarbures, pétrole et gaz, demeurent néanmoins la source d'énergie la plus utilisée. Ils couvrent plus de 60% de la consommation mondiale.

Combustibles, mais aussi matières premières d'une grande importance, les hydrocarbures servent à la fabrication d'une multitude de produits d'usage courant tels que les plastiques, les fibres textiles, les peintures et les détergents. Par conséquent, leur caractérisation est nécessaire et ce pour une meilleure mise en œuvre de ces matières premières. Il devient alors de plus en plus nécessaire de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

Leur connaissance demande de nombreuses expériences qui nécessitent un temps de manipulation important et un appareillage complexe et onéreux. Pour palier à ces inconvénients, l'ingénieur a souvent recours à des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à ces paramètres et à moindre coût.

Parmi les méthodes existantes, celles qui ont connu une grande application sont les méthodes basées sur le principe des états correspondant et celles utilisant la relation propriété - structure dite " contribution de groupes ".

En effet, ce travail a pour objectif de mettre au point un nouveau modèle numérique pour la prédiction de la viscosité des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières.

Pour atteindre ce but, nous avons adopté la démarche suivante :

Dans le chapitre I, nous avons fait une description du pétrole brut au point de vue composition chimique, suivie des méthodes d'analyses physiques et chimiques auxquelles le raffineur fait appel pour la mise en œuvre optimale des bruts qu'il a à traiter.

Chapitre II, on donne l'estimation par corrélation de la littérature des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures.

Chapitre III, a été consacré à la propriété étudiée, soit " **la viscosité** " nous avons alors donnée une définition de cette propriété, les méthode de mesure expérimentales ainsi que les méthodes de prédiction ``corrélation``.

Chapitre IV, concerne en première partie l'établissement de la nouvelle corrélation de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité des hydrocarbures purs et la deuxième partie a porté sur l'application de cette nouvelle méthode à des mélanges binaires, ternaires et complexes telle que les fractions pétrolières.

Chapitre I :

Pétrole, Fractions pétrolières

PETROLE, FRACTIONS PETROLIERS

I- Définition:

I.1. Formation de pétrole brut :

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

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

II- Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières :

Introduction :

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de divers hydrocarbures. Un hydrocarbure est une molécule résultante de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents. On y trouve surtout les trois familles à savoir les paraffines, les naphènes et les aromatiques.

II-1 Hydrocarbures saturés :

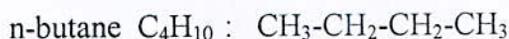
II -1-1 Alcanes " C_nH_{2n+2} " :

Les alcanes, ou hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone, et entrent dans la composition des gaz associés et naturels. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbone sont des liquides. A partir de l'hexadécane $C_{16}H_{34}$, les alcanes normaux sont des solides qui, à la température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières à haut point d'ébullition, à l'état dissous ou cristallin.

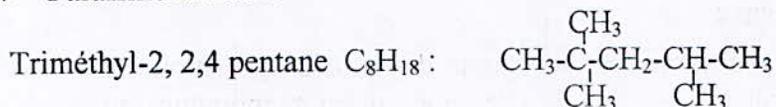
Parmi les alcanes du pétrole, on trouve les isomères normaux ou molécules à chaînes dentées et les isomères ramifiés (iso-paraffines).

Exemples :

➤ Normale paraffine



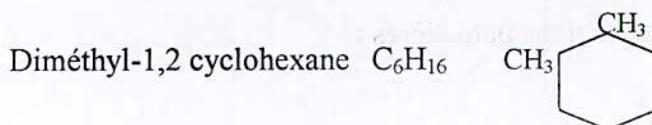
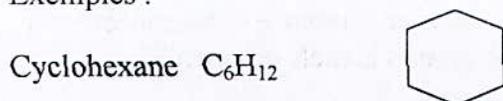
➤ Paraffine ramifiée

**II-1-2 Cyclo -alcanes :**

Quand les chaînes des hydrocarbures saturés se referment sur elles mêmes, elles forment des cycles. Ce sont des cycloalcanes appelés aussi hydrocarbures naphéniques ou simplement naphènes. Ils ont une formule générale du type $C_n H_{2n}$.

Ils bouillent à une température supérieure de 10 à 20 degrés à celle des alcanes linéaires de même nombre d'atomes de carbone. Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75% (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C_5 .

Exemples :

**II-2- Hydrocarbures insaturés :**

Leurs formules générales sont du type $C_n H_{2n}$ lorsqu'ils sont en chaîne ouverte et $C_n H_{2n-2}$ lorsqu'ils sont cycliques. La création d'une double liaison dans la chaîne permet le passage des alcanes aux alcènes qui sont également appelés hydrocarbures oléfiniques. Dans la même conjugaison, nous avons des cycloalcanes (cyclanes) et cyclènes.

Les composés non saturés (alcènes ou oléfines) sont absents dans le pétrole et le gaz naturel. Ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes.

Exemples :

➤ Chaîne ouverte : éthylène.

➤ Cycle : cyclo pentène.

II-3- Hydrocarbures aromatiques:

Ce sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule. En règle générale, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants dans le pétrole que les alcanes et les cyclo-alcanes.

Cette classe d'hydrocarbures est représentée dans les pétroles par le benzène et ses homologues. Leurs teneurs varient considérablement suivant les pétroles ; la moyenne étant de 10 à 20 % (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins.

Exemples :

➤ Benzène, toluène, naphthalène

II- 4- Hydrocarbures mixtes:

Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes de la structure, ainsi par exemple, le toluène ou le méthyle benzène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyl substituée est courte, par contre si l'on substitue un noyau benzénique sur la chaîne droite à 26 atomes de carbone ou de phényl hexasosane, la molécule résultante aura un caractère paraffinique. Ces composés se distribueront régulièrement entre les composés des paraffines et des naphthènes, ou paraffines et aromatiques.

II-5- Composés hétéroatomiques :

Le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote, essentiellement sous forme de composés tels que l'hydrogène sulfuré et les mercaptans R-SH. La teneur en ces éléments est en fonction de l'âge et de l'origine du pétrole.

III. Propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures:

III.1. Les propriétés thermiques :

III.1.1. Température d'ébullition :

a- Définition :

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide qui se produit à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression constante.

b- Mesure expérimentale :

Au laboratoire, la température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres. Des couples thermoélectriques sont utilisés pour la mesure des

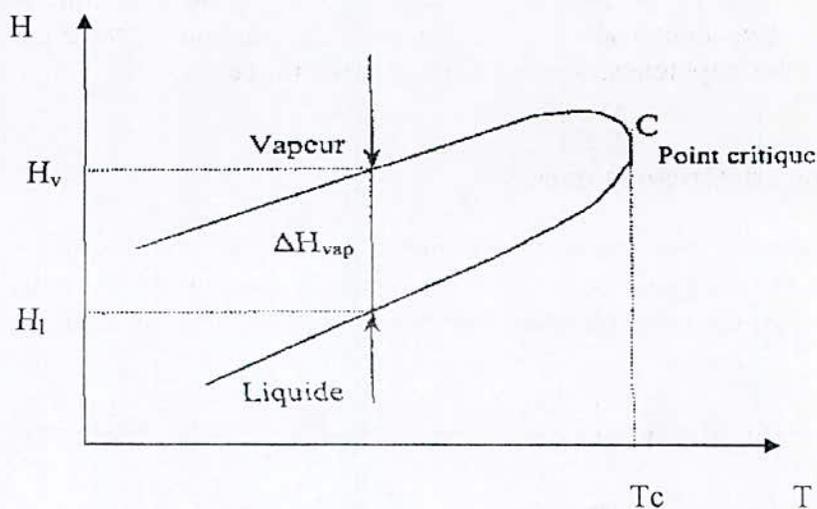
températures d'ébullitions supérieures à 500 °C. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation. Pour les fractions étroites, elles peuvent être assimilées à la température du point 50 % de distillation.

III.2 Les propriétés critiques :

a- Fondement thermodynamique :

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

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée **figure(1.1)**.



Fig(1.1) Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

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

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

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

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

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

b- Mesures expérimentales :

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

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

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

III.3. Les propriétés de transport :

III.3.1. Densité :

a- Définition :

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

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

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

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

$$SpGr_{60°F/60°F} = \frac{d_4^{15}}{0,99904}$$

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

$$API = \frac{141,5}{SpGr_{60°F}^{60°F}} - 131,5$$

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative les pétroles bruts. On distingue :

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

b- Mesures expérimentales :

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

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

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

III.3.2 Masse Molaire :

a- Définition :

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La connaissance de la masse molaire est importante Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction.

b- Mesures expérimentales :

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

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

Sachant que x_i présente la fraction molaire du constituants i .

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

On peut déterminer la masse molaire des 20 premières fractions par chromatographie en phase gazeuse (CPG) que nous allons définir plus loin.

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

III.3.3. Tension superficiel :

a. Définition :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δG_s . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface.

Cette grandeur est appelée «tension superficielle» que nous avons notée TS et est exprimée en erg/cm^2 ou en dyne/cm . Elle s'écrit alors :

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

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

b. Méthodes expérimentales :

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire, l'essai fait l'objet de la norme ASTM D971-50.

De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination expérimentale, parmi lesquelles nous citons les méthodes suivantes :

o METHODE DE LA GOUTTE PENDANTE :

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte (figure 1.2). A l'aide de tables numériques, on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre d_e et du diamètre d_s mesuré à une distance du sommet égale à D_e .

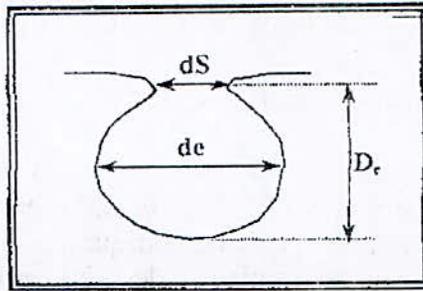


Fig. 1.2 : La méthode de la goutte pendante

Les méthodes expérimentales pour la mesure de la tension superficielle sont très variées, la plus fréquemment utilisée est celle de l'arrachement de l'anneau, que nous traiterons dans les paragraphes prochains.

III.4. Les propriétés optiques :

III.4.1. Indice de réfraction :

a - Définition :

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction "r" est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné.

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

Avec :

n : indice de réfraction.

b- Mesure expérimentale :

On peut facilement mesurer l'indice de réfraction au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'ABBE. L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle on fait la détermination de la longueur d'onde de la lumière. En général, elle est faite par rapport à la raie jaune du sodium $D = 589.3 \text{ nm}$ à 20°C . Pour cela, l'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule :

$$n_d^t = n_d^{t_0} - 4 \times 10^{-4} \times (t - t_0)$$

Avec :

$t_0 = 20^\circ\text{C}$.

t : température de mesure.

III.4.2. Indice de corrélation :**a- Définition :**

L'indice de corrélation est défini par l'équation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

Il permet de situer les différentes familles de fractions pétrolières, mais moins bien que le Kuop:

Paraffines :	$0.267 < I < 0.273$
Naphtènes :	$0.278 < I < 0.308$
Aromatiques:	$0.298 < I < 0.362$

III.5. Les propriétés spécifiques :**III.5.1. Facteur de caractérisation Kuop :****a- Définition :**

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

Il s'exprime pour un corps pur comme suit :

$$\text{Kuop} = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{\text{SpGr } 60/60 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

La température d'ébullition est exprimée en degrés Rankine ($^{\circ}\text{R}$). Pour les mélanges complexes d'hydrocarbures, tels que les fractions pétrolières, T_{eb} est remplacée par la température moyenne d'ébullition notée T_{mav} de la coupe, la formule devient :

$$\text{Kuop} = \frac{(T_{mav})^{1/3}}{\text{SpGr } 60/60 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

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

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

III.5.2. Point d'aniline :

a. Définition :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles.

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit étudié. Il entre dans des formules de caractérisation de différentes propriétés.

Pour les corps purs, les paraffines ont les points d'aniline les plus grands, les aromatiques les plus faibles et les naphthènes ont les points d'aniline intermédiaires.

La mesure du point d'aniline avant et après l'élimination des aromatiques peut servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière.

b. Mesures expérimentales :

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes telles la norme ASTM D61164.

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10cm³ d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce jusqu'à l'obtention d'une seule phase. Le refroidissement à une vitesse constante du mélange homogène entraînera l'apparition d'un trouble net à une température donnée correspondante au point d'aniline.

IV. Méthodes d'analyse du pétrole brut :

IV.1. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières :

La distillation sous ses différentes formes garde son importance en tant que procédé physique de séparation des composés du pétrole et des produits dérivés suivant leurs températures d'ébullition. Parmi les différentes types de distillations ; nous pouvons en citer:

IV.1.1. Distillation ASTM :

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée (figure 1.3).

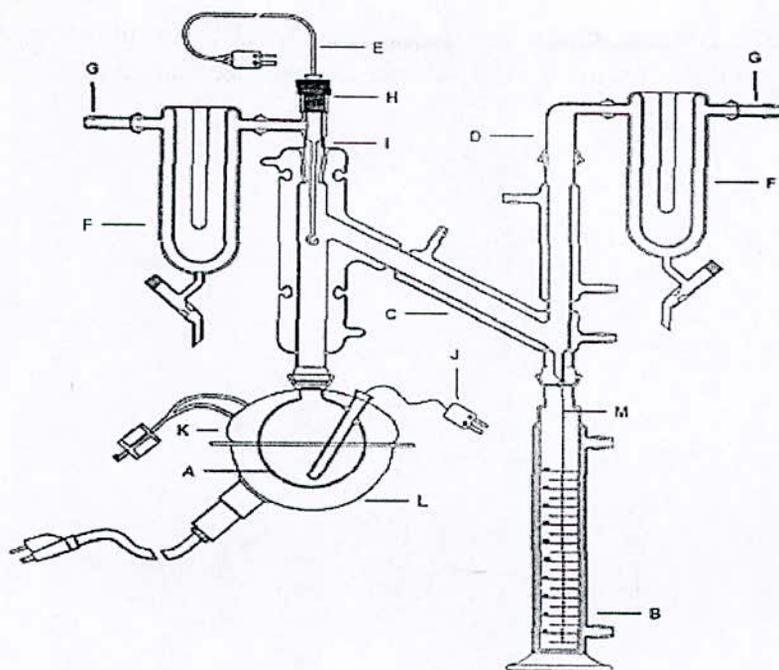


Fig (1.3) : Appareil de distillation ASTM.

On note la température dans le ballon dès l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est augmentée régulièrement. En fin de distillation, la température décroît par la suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. Ensuite, on présente la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette méthode est plus rapide mais elle ne se fait qu'à pression atmosphérique et nous devons arrêter à 300°C.

IV.1.2. Distillation TBP (True Boiling Point) :

a- Définition :

La TBP est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition.

b- Principe :

C'est une distillation qui est menée dans une colonne à nombre de plateaux élevé, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité des constituants les plus volatils et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, et abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et

constituent le reflux. Les fractions sont recueillies tous les 5°C. En notant le pourcentage volumique ou massique de chacune d'elles, on peut alors tracer la courbe TBP du pétrole brut (figure 1.4).

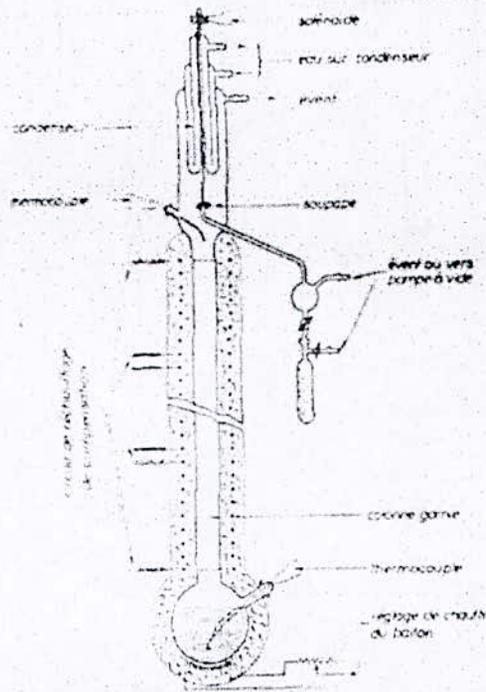


Fig (1.4) : Appareil de distillation TBP

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

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

	Gaz combustible	C_1-C_2
	Propane	C_3
	Butane	C_4
0°C		
140 – 180°C	Essence légère 2 à 4 coupes lourde	C_5-C_{10}
180 – 250°C	Kérosène	$C_{10}-C_{14}$
250 – 440°C	Gas-oil léger 2 à 3 coupes moyen lourd	$C_{14}-C_{20}$
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes	C_{20}^+
	Résidu sous vide	

↓
T_{eb} normal

Fig (1.5) : découpage de pétrole

IV.2. Fractions pétrolières :

Comme il a été déjà évoqué, le premier traitement subi par le pétrole brut en raffinerie est une distillation sous pression atmosphérique qui classe les hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition et permet ainsi d'obtenir une série de coupes ou fractions : gaz, essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil et résidu.

Ces produits sont sélectionnés pour satisfaire essentiellement les spécifications de distillation. Les caractéristiques des coupes obtenues par ce fractionnement, ou bien satisfont les autres spécifications et le produit peut être considéré comme commercial, ou bien ne les satisfont pas et la fraction n'est qu'un produit intermédiaire qui devra subir des transformations ultérieures qui, elles-mêmes, exigent souvent des spécifications de composition.

Quelle que soit la destination de ces coupes, les analyses du pétrole brut et leurs traductions graphiques permettent d'en estimer directement les rendements avec une excellente précision, c'est-à-dire que la distillation T.B.P. du laboratoire fournit des renseignements qui sont extrapolables aux unités industrielles.

La complexité de la composition des fractions pétrolières n'en permet pas l'analyse, il est difficile de connaître les propriétés physiques et thermodynamiques, si ce n'est certaine fois par des méthodes expérimentales élaborées. Seules seront connues, en général, la densité et la courbe de distillation ASTM, qui permettent, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation, de se faire une idée de la structure moléculaire moyenne (figure 1.6).

Dans ce domaine, la règle générale consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction. Cette équivalence portera, soit sur le poids moléculaire, soit sur la température d'ébullition, soit sur les coordonnées critiques, etc.

Température°C

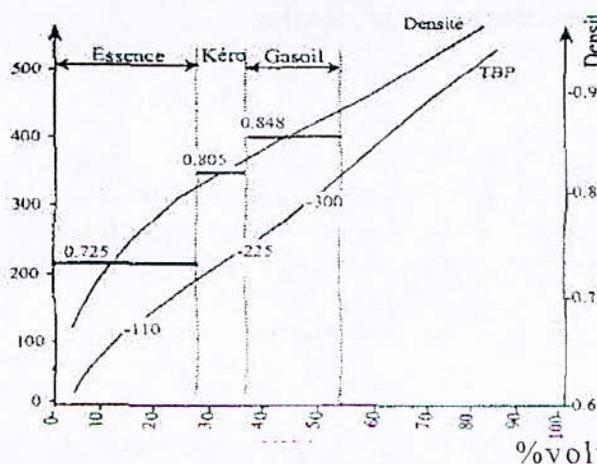


Figure (1.5) : Estimation des densités des fractions pétrolières à partir de la courbe des densités instantanées.

IV.3. Caractéristiques générales des pétroles bruts :

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous, les principales caractéristiques de différents pétroles, afin d'avoir une idée sur les gammes de variations de chacune des propriétés, selon que l'on passe d'un pétrole à un autre.

Nom du brut	Densité d_4^{15}	Viscosité (mm ³ /s)	Point d'écoulement (°C)	Teneur en Soufre (%)	Rendements (%vol)			Teneur en soufre du résidu (350°) (%mass)
					Gaz et essence	kérosène et gazole	Résidu atmosphérique	
Arabian light (Arabie saoudite)	0.858	10 (à 21 °c)	-35	1.79	20	35	45	3.1
Salaniya (Arabie saoudite)	0.888	37 (à 21°c)	-29	2.85	18	27	55	4.3
Zakum (Abu Dhabi)	0.822	4.3 (à 20°c)	-21	1.05	28	37	35	2.2
Zarzattine (Algérie)	0,816	4.2 (à 20°c)	-20	0,08	29	38	33	2.1
Koweït (Irak)	0.869	10 (à 38°c)	-15	2.52	20	33	47	4.1
Kirkuk (Irak)	0.849	13 (à 10°c)	-22	1.97	23	32	45	3.8
Iran léger (Iran)	0.856	11 (à 21 °c)	-29	1.35	20	35	45	2.4
Iran lourd (Iran)	0.871	17 (à 21 °c)	-21	1.65	18	34	48	2.55
Brent (Grande-Bretagne)	0.834	31 (à 5°c)	-6	0.26	27	36	37	2.1
Maya (Mexique)	0.922	70 (à 38°c)	-18	3.32	20		58	5.0
Bonny Medium (Nigeria)	0.903	12 (à 38°c)	-27	0.23	5	49	46	0.37
Lucina Marine (Gabon)	0.827	16 (à 20°c)	+15	0.05	21	38	41	0.06
Handil (Indonésie)	0.861	4 (à 38°c)	-27	0.08	18	42	40	0.13
Bombay Light (Inde)	0.829	3 (à 38°c)	+7	0.15	32	34	34	0.23
shengli (chine)	0.909	100 (à 50°c)	+21	1.0	8	19	73	1.23
Expert Blend (Russie)	0.863	11.5 (à 20°c)	-23	1.38	19	24	57	2.6
Château Renard (France)	0.892	62 (à 20°c)	-39	0.35	5	35	60	0.5

IV.4. Méthodes physico-chimiques de séparation :

Introduction :

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption : par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate diméthyle, par l'aniline, etc. ; elles font aussi l'objet de normes d'analyse, à titre d'exemple la norme Américaine A.S.T.M : D936-55 (*Aromatic Hydrocarbons in Olefin-Free Gasolines by Silica Gel Adsorption*).

IV.4.1. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures:

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits.

Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente ; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle.

Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures ; par suite, des méthodes chimiques : sulfonation, nitration..., permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée, pour la réaliser, différentes techniques ont été proposées.

VI.4.2. Méthodes physiques:

Introduction :

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

VI.4.2.1. Méthodes spectrographiques :

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

VI.4.2.2. Spectrographie infrarouge :

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

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH₃, CH₂, et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm⁻¹) soit des longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

VI.4.2.3. Spectrométrie ultraviolette :

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons.

Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde.

VI.4.2.4. Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse des gaz ou des fractions légères de l'essence, cependant ONEAL et WIER ont réussi en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds.

Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire, cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques de plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

VI.4.3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles:

VI.5.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

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

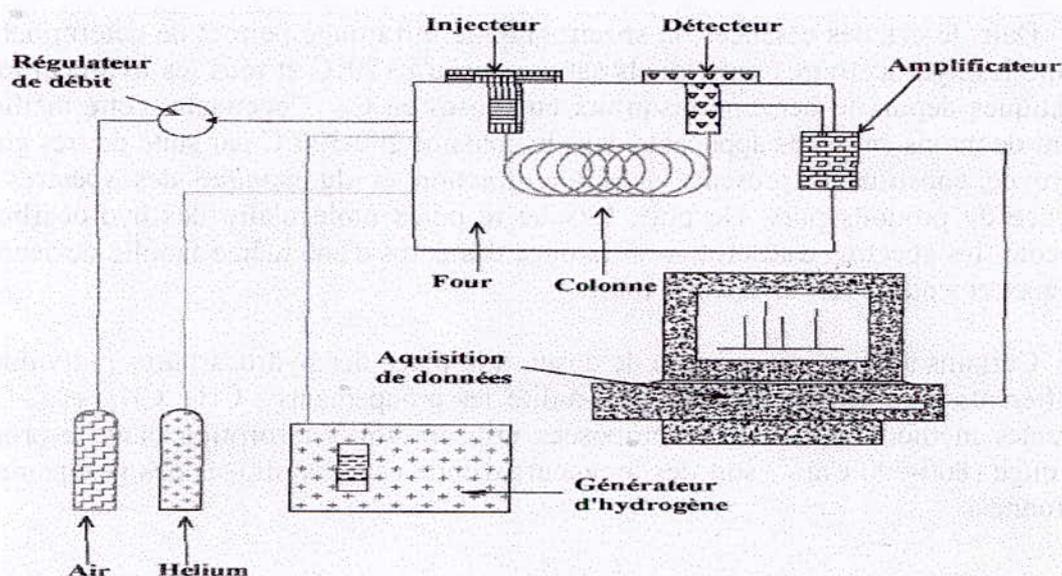


fig (1.8) :Schémas de principe d'un chromatographe.

Les succès remarquables réalisés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modification chimique préalable de l'échantillon (**figure 1.8**).

De ce fait, la chromatographie en phase gazeuse présente des limitations dans trois cas:

- ✓ Substances peu volatiles, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse moléculaire est supérieure à 300g/ mol.
- ✓ Substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui est le cas de nombreux composés d'intérêts biologiques).
- ✓ Substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles).

VI.4.3.2. Chromatographie en phase liquide :

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique. De plus, la chromatographie en phase liquide est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas de séparation difficile.

La chromatographie en phase gazeuse reste donc une méthode qui, pour nombre de séparations n'offrant pas de difficultés particulières, est plus simple, souvent plus rapide et plus sensible que la chromatographie en phase liquide. De ce fait ces deux méthodes ne sont pas concurrentes mais complémentaires.

VI.4.3.3. Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse:

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

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

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

Chapitre II :

Estimation des propriétés physiques et thermodynamiques

Estimation des propriétés physique et thermodynamiques

I. Estimation des propriétés physique et thermodynamique par corrélations

Introduction :

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

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

I-1 - Les propriétés de transport [4]:

I-1-1- Masse molaire:

➤ Huang

M < 200 g/mole :

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^{2.1197} \cdot I^{-2.089} \cdot d_4^{20}$$

M > 200 g/mole

$$M = 6.8654 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^{2.7359} \cdot I^{-2.510} \cdot d_4^{20}$$

avec :

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

➤ Hersh

$$\log M = 0.0019764 \cdot T_{eb} + 1.99936 + \log(2.1500 - n_p^{20}) \quad (2.2)$$

avec :

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

➤ Corrélations proposées dans le projet ASPEN

Projet ASPEN (1)

$$M = \exp(0.001423 \cdot T_{eb} + 3.6444) \quad (2.3)$$

avec :

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

Projet ASPEN (2) (2.3)

$$M = -48.16 + 0.1366 * T_{eb} + 0.6705 * 10^{-3} * T_{eb}^2 + 0.4827 * 10^{-2} * API * T_{eb} - 0.4906 * 10^{-6} * T_{eb}^3 - 0.7548 * 10^{-5} * API * T_{eb}^2 - 0.4252 * 10^{-4} * API^2 * T_{eb} + 0.8078 * 10^{-7} * API^2 * T_{eb}^2 - 0.1315 * 10^{-10} * API^2 * T_{eb}^3.$$

avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en K

➤ **Riazi – Daubert**

1^{er} modèle :

$$M = 4.5673 * 10^{-5} * T_{eb}^{2.1962} * SpGr^{-1.0164} \quad (2.4)$$

avec :

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

et

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

2^{ème} modèle

$$M = a * \exp (b * \theta_1 + c * \theta_2 + d * \theta_1 * \theta_2) * \theta_1^e * \theta_2^h \quad (2.5)$$

	θ_1	θ_2	a	b	C	d	e	h
M	Teb	SpGr	581.96	$5.43 * 10^{-4}$	-9.5338	$1.11 * 10^{-3}$	0.9748	6.5127
M	Teb	I	$2.61 * 10^{-6}$	$8.66 * 10^{-6}$	4.2376	0	2.0935	-1.9985
M	Teb	CH	$3.07 * 10^{-3}$	$5.33 * 10^{-4}$	$7.91 * 10^{-2}$	$-2.88 * 10^{-6}$	1.6736	0.6868

avec :

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

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

➤ **Pederson et al.**

$$M = (Kuop / 4.5579)^{6.588} * SpGr^{5.5721} \quad (2.6)$$

➤ **PENN - STATE**

$$M = 1.435 * 10^{-5} * [(T_{eb})^{2.3776} / SpGr^{0.9371}] \quad (2.7)$$

avec :

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

➤ **Sim, Daubert**

$$M = 5.805 * 10^{-5} * [(T_{eb})^{2.3776} / SpGr^{0.9371}] \quad (2.8)$$

avec :

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

➤ **Lee – Kesler**

$$M = -12272.6 + 9486.4 * SpGr + T_{eb} * (4.6523 - 3.3287 * SpGr) + (1 - 0.77084 * SpGr - 0.2058 * SpGr^2) * (1.3437 - 720.8 / T_{eb}) * (10^7 / T_{eb}) + (1 - 0.809 * SpGr + 0.022 * SpGr^2) * (1.8828 - (182 / T_{eb})) * (10^{12} / T_{eb}^3).$$

avec :

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

➤ **Kuppu - Bardon**

$$M = (T_{eb} / A)^B \quad (2.10)$$

$$A = 22.31 + 1.68 * Kuop.$$

$$B = 1.27 + 0.071 * Kuop.$$

avec :

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

I.1.2 Densité :

• **Corrélation de Holder**

$$SpGr = a*(T^*)^4 + b*(T^*)^2 + c*(T^*) + d / T^* + e / T^* + f. \quad (2.11)$$

avec :

$$T^* = (T_{eb} / 555,6).$$

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

➤ Quand 322 < T_{eb} < 476.7K

$$a = -34.13500 \quad b = 177.53590 \quad c = -251.30503.$$

$$d = -24.67120 \quad e = 0 \quad f = 133.14142.$$

➤ Quand 476.7 < T_{eb} < 794K

$$a = 0 \quad b = 0 \quad c = -0.572794.$$

$$d = -4.48665 \quad e = 1.759976 \quad f = 4.293929.$$

• **Corrélation de Riazi – Daubert**

$$d_4^{20} = 0.982554 * T_{eb}^{0.002016} * SpGr^{-1.0055} \quad (2.12)$$

avec :

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

T_{eb} [539.7 – 1119.7] °R

M = 70 – 300 g/mole.

Pour l'estimation de la densité des mélanges ou des fractions pétrolières on peut appliquer les règles d'additivité de fait que la densité est une propriété additive.

I.1.3. Composition des fractions pétrolières.[9]

❖ **Corrélation de Riazi – Daubert**

Pour M < 200 (Fraction légères)

$$X_p = 373.87 - 408.29 * SpGr - 1.47 * m.$$

$$X_n = -150.27 - 210.152 * X_p - 2.388 * m.$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_n). \quad (2.13)$$

Pour M > 200 (fraction lourde)

$$X_p = 198,42 - 27,722Ri - 15,643 C/H$$

$$X_n = 59,77 - 76,174 Ri + 6,80048 C/H$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_n).$$

avec :

$$m = M * (n - 1,4750)$$

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

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

Teb : Température d'ébullition en °R.

❖ **Corrélations de El Hadi-Chitour**

Fractions pétrolières légères (Teb < 200°C) (2.14)

(A)

$$Xp = -1851,93 + 27,21487 * T_{nf} + 1265,791 * RI$$

$$Xn = 1887,669 - 15,51166 * T_{nf} - 1458,581 * RI$$

$$Xa = -13,8938 - 11,23265 * T_{nf} + 275,006 * RI$$

(B)

$$Xp = -1644,78 - 30,44434 * SpGr - 4,112763 * M_{nf} + 25,3538 * T_{nf} + 1226,675 * RI$$

$$Xn = 2731,640 - 221,6668 * SpGr + 9,585018 * M_{nf} - 33,8914 * T_{nf} - 1959,842 * RI$$

$$Xa = -1063,99 + 247,8869 * SpGr - 5,467181 * M_{nf} + 8,68007 * T_{nf} + 806,8379 * RI$$

avec :

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

$$T_{nf} = [(10 * Teb)^{1/3} / (n_D^{20} - 1)]$$

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

$$CH = [100 / (2,55312 * Kuop - 0,00222 * Teb - 14,77326)] - 1$$

Teb : Température d'ébullition en °R.

❖ **Méthode n.d.PA**

$$X_A = 1039,4 * n_D^{20} - 470,4 * d - 0,315 * PA - 1094,3$$

$$X_N = -1573,3 * n_D^{20} - 840,15 * d - 0,4619 * PA - 1662,2 \tag{2.15}$$

$$X_P = 100 - (X_A + X_N)$$

Avec :

PA : point d'aniline °C

d : densité à 20°C.

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

I.1.4. Tension superficielle :

Nous citerons ci-dessous, quelques méthodes empiriques de calcul de la tension superficielle.

❖ **Corrélation de MACLEODSUDGEN :**

Mac Leod-Sudgen en 1923 ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du liquide et de la vapeur.

$$TS^{1/4} = [P] \times (d_L - d_v) \quad (2.28)$$

Avec :

TS : Tension superficielle en dyne/cm à une température donnée.

d_L, d_v : masses volumiques en g.mol/m³ du liquide et de la vapeur à une température donnée.

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

❖ **Corrélation de BOUNDI :**

$$TS = \frac{673.7 \times SpGr}{(1.8 \times T_{mav})^{1/3}} \times \left[1 - \frac{298.15}{T_c} \right]^{1.232} \quad (2.29)$$

Où T_{mav} et T_c sont exprimées en Kelvin.

❖ **Corrélation de BROKE et BIRD :**

Broke et Bird, en utilisant les lois des états correspondants, proposent pour les liquides non polaires, l'équation suivante :

$$TS = P_C^{2/3} \times T_C^{1/3} \times \Phi \times (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.30)$$

Avec :

$$\Phi = 0.1207 \times (1 + (T_{ebr} \times \ln Pc) / (1 - T_{ebr})) - 0.281$$

I-2 Les propriétés optiques :[4]

I-2-1 Indice de réfraction :

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction de fractions pétrolières données ci-dessous :

➤ **Lipkin et Martin (1954) :**

$$n_D^{20} = \frac{69.878.d - 0.4044.A.d - 0.797.A + 136.566}{5.543.d - 0.745.A + 126.683} \quad (2.16)$$

Avec :

$$A = 55.3 + \frac{3516}{M + 12}$$

➤ **Riazi-Daubert :**

A partir de la connaissance de l'indice de corrélation, Riazi et Daubert ont proposé la corrélation suivante :

$$n_D^{20} = \left[\frac{2I + 1}{1 - I} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

➤ **Skander-Chitour :**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{C} \right)^d} \quad (2.18)$$

Avec:

N : nombre d'atomes de carbone.

a, b et c : sont des constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures.

I-2-2- Indice de corrélation :

Les indices de corrélation des fractions pétrolières peuvent être obtenus à partir de la définition, si les indices de réfraction sont disponibles. D'autres corrélations ont été proposées, dont les plus connues sont données ci-après :

➤ **Huang (1977) :**

M < 200 :

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787 \quad (2.19)$$

M > 200 :

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.09} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984$$

➤ **Riazi et Daubert(1980) :**

$$I = 0.3824 \times T_{eb} - 0.02269 \times SpGr^{0.9182} \quad (2.20)$$

Teb : Température d'ébullition en °R

➤ **Riazi et Daubert (1987) :**

$$I = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2)\theta_1^e\theta_2^f \quad (2.21)$$

Avec :

	θ_1	θ_2	a	B	C	d	e	h
I₁	Teb	SpGr	0.023	3.91×10^{-4}	2.47	-5.70×10^{-4}	5.72×10^{-2}	-0.72
I₂	M	SpGr	0.42238	3.189×10^{-4}	-0.201	$-4,26 \times 10^{-4}$	-8.43×10^{-3}	1.118

Teb : Température d'ébullition en °R

I-3- Les propriétés spécifiques :[4]

I.3.1. Facteur de caractérisation Kuop :

Des abaques ont été établis par Whuithier (1972) et Maxwell (1961) donnant ce paramètre en fonction de la température moyenne d'ébullition, de la densité ou encore de la masse molaire. D'autres méthodes de calcul existent :

➤ **Watson :**

$$Kuop = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{SpGr} \quad (2.22)$$

Avec :

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

➤ **Whiston (1983) :**

$$Kuop = 4.5579 \times M^{0.15178} \times SpGr^{0.84573} \quad (2.23)$$

➤ **Skander-Chitour :**

$$Kuop = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (2.24)$$

Avec :

N : nombre d'atomes de carbone.

a, b et c : sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

I.3.2. Estimation du point d'aniline :

Il existe des méthodes de calcul du point l'aniline des fractions pétrolières, nous citerons quelques-unes d'entre-elles.

❖ **Additivité :**

$$PA = PA_p \times x_p + PA_N \times x_N + PA_A \times x_A \quad (2.25)$$

❖ **ROBERT :**

$$PA = \frac{(M - 1705.45 \times n + 792.93 \times d - 3287)}{4.553} \quad (2.26)$$

❖ **DERMOUNE-CHITOUR :**

$$PA_p = 5.2905462384 \times 10^{-9} \times T_{eb}^5 + 2.892684796 \times 10^{-6} \times T_{eb}^4 - 0.0006007896554 \times T_{eb}^3 + 0.0594427801177 \times T_{eb}^2 - 2.7726258365 \times T_{eb} + 116.988367606 \quad (2.27)$$

III. Règles des mélanges : [16]

La connaissance des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et d'une très grande importance pour l'ingénieur pétrolier, car elles constituent des données de base pour leur traitement et le dimensionnement des équipements et la simulation des procédés chimiques et physiques des mélanges d'hydrocarbures.

L'accès à ces propriétés est obtenu soit par des mesures expérimentales qui sont souvent régies par des normes, soit par des méthodes de calcul. Pour les mélanges dont la composition est connue, des règles de mélanges classiques sont souvent utilisées en effectuant des pondérations à partir des propriétés des corps purs qui les composent. Ces règles de mélanges constituent cependant qu'une approximation, car elle ne tiennent pas compte des grandeurs d'excès dues aux interactions entre les différents constituants d'un mélange.

Pour l'estimation des propriétés des mélanges de nombreuses études ont été faites soit par l'établissement de nouvelles règles de mélange, soit par l'introduction des termes correctifs dans les règles de mélanges classiques.

Règle de mélange établi par Berradj :

Elle consiste à améliorer les règles de mélanges classiques en introduisant des termes correctifs dans ces mêmes équations :

- * Cas de la moyenne arithmétique : $P_{mel} = C_P P_P X_P + C_N P_N X_N + C_A P_A X_A$
- * Cas de la moyenne géométrique : $P_{mel}^{1/2} = C_P P_P^{1/2} X_P + C_N P_N^{1/2} X_N + C_A P_A^{1/2} X_A$
- * Cas de la moyenne cubique : $P_{mel}^{1/3} = C_P P_P^{1/3} X_P + C_N P_N^{1/3} X_N + C_A P_A^{1/3} X_A$
- * Cas de la moyenne logarithmique : $\log P_{mel} = C_P \log P_P X_P + C_N \log P_N X_N + C_A \log P_A X_A$
- * Cas de la moyenne harmonique : $P_{mel}^{-1} = C_P P_P^{-1} X_P + C_N P_N^{-1} X_N + C_A P_A^{-1} X_A$

Où :

P_P : propriété moyenne de l'hydrocarbure paraffinique.

P_N : propriété moyenne de l'hydrocarbure naphthénique.

P_A : propriété moyenne de l'hydrocarbure aromatique.

X_P : % massique, molaire ou volumique de l'hydrocarbure paraffinique.

X_N : % massique, molaire ou volumique de l'hydrocarbure naphthénique.

X_A : % massique, molaire ou volumique de l'hydrocarbure aromatique.

C_P : coefficient caractéristique de la famille des paraffines.

C_N : coefficient caractéristique de la famille des naphthènes.

C_A : coefficient caractéristique de la famille des aromatiques.

Coefficients des nouvelles règles pour la viscosité.

	Coefficients	%massique	%molaire	%volumique
Moyenne arithmétique	C _P	0,949	1,083	0,949
	C _N	0,806	0,805	0,805
	C _A	0,921	0,905	0,905
Moyenne géométrique	C _P	1,014	1,068	1,017
	C _N	0,895	0,913	0,894
	C _A	0,959	0,98	0,947
Moyenne cubique	C _P	1,018	1,05	1,02
	C _N	0,929	0,943	0,928
	C _A	0,974	0,989	0,965
Moyenne logarithmique	C _P	1,122	1,165	1,107
	C _N	-0,670	-0,075	-0,656
	C _A	1,149	0,956	1,214
Moyenne harmonique	C _P	0,845	0,817	0,838
	C _N	1,185	1,111	1,19
	C _A	1,013	0,983	1,028

Règle de mélange établi par Benselama [17] :

✓ Mélanges binaires :

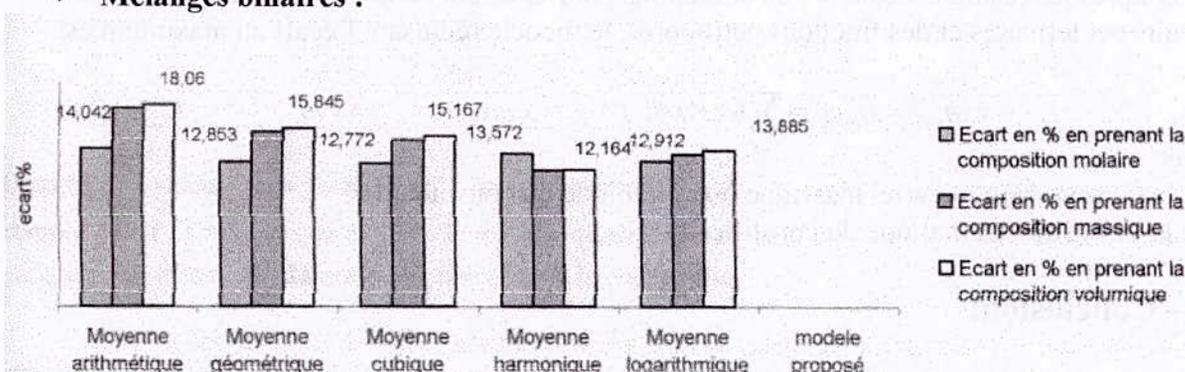


Fig (2.1) : Comparaison entre les règles de mélanges pour le calcul de la viscosité cinématique des mélanges binaires.

✓ Mélanges ternaires :

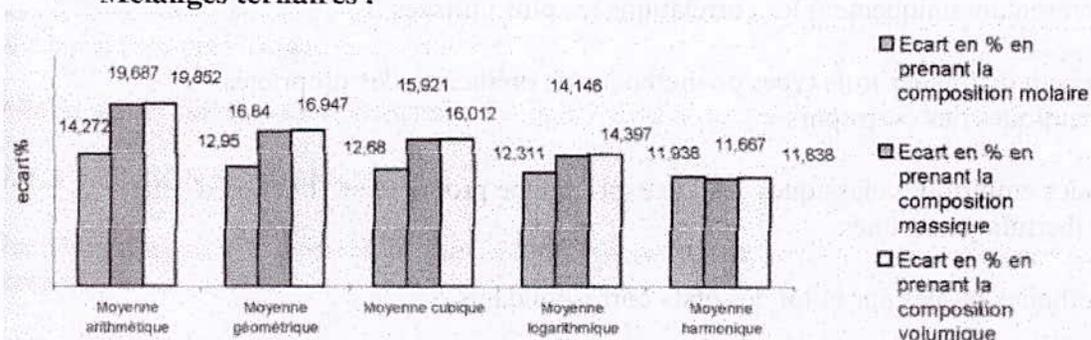


Fig (2.2) : Comparaison entre les règles de mélanges pour le calcul de la viscosité cinématique des mélanges ternaires.

Les écarts enregistrés entre les règles de mélanges et l'expérience varient entre 12,11 et 18,06% pour les mélanges binaires et entre 11,66 et 19,85% pour les mélanges ternaires.

Ces écarts peuvent s'expliquer par le fait de non idéalité des mélanges. Cependant, nous pouvons remarquer que :

- ❖ Les moyennes harmoniques en prenant la composition en pourcentage massique et molaires sont celles qui enregistrent les plus faibles.
- ❖ Les moyennes géométriques, cubiques, et logarithmiques en prenant la composition en pourcentage molaire présentent des écarts de même ordre.
- ❖ Les moyennes arithmétiques en prenant la composition en pourcentage molaire, massique et volumique sont celle qui enregistrent les plus grands écarts.

Le tableau suivant donne les valeurs de quelques facteurs L_{*ij} obtenues pour des mélanges binaires contenant le cyclohexane et du méthycyclohexane :

Mélange	C1	C2	L_{ij}	n1%	n2%
1	cy C6	Meth cy C6	0,95603171	50,54	49,45
2	cy C6	Meth cy C6	2,56253413	18,92	81,07
3	cy C6	Meth cy C6	1,27951955	80,14	19,85

D'après les valeurs des facteurs L_{*ij} , nous constatons que ces derniers dépendent énormément de la composition ($L_{*ij}=f(x_i)$), le modèle quadratique ne peut être appliqué sans préalable de la variation des facteurs d'interaction en fonction de la composition.

D'après les résultats des E% ; on admettons pour le calcul de la viscosité des mélanges binaires et ternaires et des fractions pétrolières, le modèle réduisant l'écart au maximum est :

$$\eta_{mel} = \eta_{harm} = \sum (x_i (\eta_i)^{-1})^{-1} \quad (2.31)$$

Avec :

x_i : la composition molaire, massique ou volumique du constituant i

η_i : la viscosité cinématique du constituant i.

IV- Conclusion:

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

En fait, on peut distinguer trois types de méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs :

Les méthodes empiriques classiques : où on exprime une propriété en fonction d'autres propriétés thermodynamiques.

Les méthodes basées sur la loi des états correspondants.

Et enfin, les méthodes de contributions de groupes, qui font l'objet de notre étude.

Chapitre III :

Viscosité

I- Introduction

Les liquides ont des propriétés qui leur sont propres. L'une des ces propriétés est la viscosité définie la résistance d'un liquide à l'écoulement. La nature de fluide joue un rôle très important lors de la détermination de la viscosité. Plus la viscosité est élevée, moins le liquide s'écoule facilement à cause des frottements en son sein.

La viscosité joue un rôle important dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulement de fluide ou le transfert de quantité de mouvement, sa mesure fait l'objet des normes françaises NFT60-100, et américaines ASTM D 445-65.

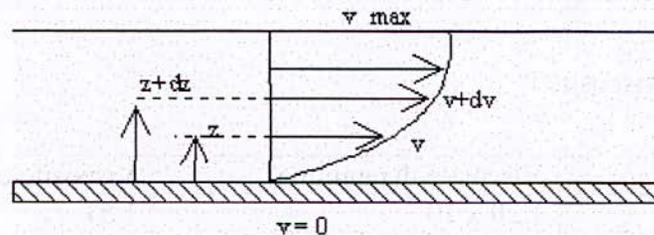
Le pétrole est classé suivant la mesure de la viscosité est ses composants majoritaires.

II- Définition [10] :

II.1- viscosité dynamique :

Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse. **On dit qu'il existe un profil de vitesse.**

Si on représente par un vecteur, la vitesse de chaque particule située dans une section droite perpendiculaire à l'écoulement d'ensemble, la courbe lieu des extrémités de ces vecteurs représente le profil de vitesse.



Le mouvement du fluide peut être considéré comme résultant du glissement des couches de fluide les unes sur les autres. La vitesse de chaque couche est une fonction de la distance z de cette courbe au plan fixe :

$$V = V (Z)$$

Considérons 2 couches contiguës distantes de dz . La force de frottement F qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit dv , à leur surface S et inversement proportionnelle à dz . Le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité dynamique du fluide.

$$F = -\eta \cdot S \left(\frac{dv}{dz} \right)$$

Unité : Dans le système international (SI) :

L'unité de viscosité est le Pa.s ou Poiseuille (Pl) : $1 \text{ Pl} = 1 \text{ kg/m.s}$

Unité : Dans le système CGS

L'unité est le Poise (Po) ; $1 \text{ Pl} = 10 \text{ Po} = 1 \text{ daPo} = 103 \text{ cPo}$.

Autres unités : La viscosité de produits industriels (huiles en particulier) est exprimée au moyen d'unités empiriques : degré ENGLER en Europe, degré Redwood en Angleterre, degré Saybolt aux USA.

II.2-Viscosité cinématique :

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

$$v = \eta / \rho \quad (3.1)$$

Dimension : $[v] = L^2.T^{-1}$

unité SI : m^2/s système CGS : le Stoke (St) $1m^2/s = 106 \text{ cSt}$

Quelques valeurs de la viscosité :

	Viscosité dynamique	Viscosité cinématique ($\times 10^{-6}$)
Ethanol	$1,20 \times 10^{-3}$	1,51
Benzène	$0,625 \times 10^{-3}$	0,741
Glycérol	1,49	1182
Mercure	1,554	0,1147
Air	$18,5 \times 10^{-6}$	15,6

Tableau(3.1) valeurs de viscosité à 20 °C sous la pression atmosphérique normale

III- Méthodes de mesure de la viscosité[18] :

III.1. Expérimentalement :

III.1.1. Viscosimètre d'Oswald :

On compare le débit du solvant pur avec celui de la solution quand le liquide s'écoule entre deux repères H_1 et H_2 , pour pouvoir éliminer le facteur P qui est variable pendant l'expérience.

Pour le soluté : $q = V/t = P \pi R^4 / 8\eta L$ en une s.

Pour le solvant : $q = V_0/t_0 = P_0 \pi R^4 / 8\eta_0 L$

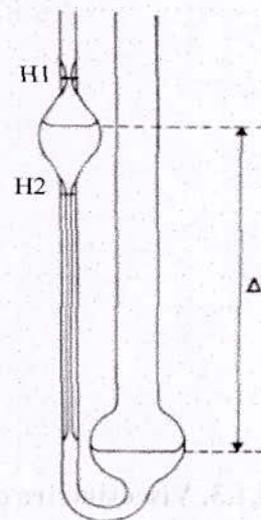
Pression : $P = \rho g \Delta h$ (Δh identique d'une expérience à l'autre).

$P_0 / P = \rho_0 / \rho$

Le rapport : $V/V_0 = 1 = (P / P_0) (t/t_0) (\eta_0/\eta)$

On mesure donc le temps mis par les liquides pour s'écouler entre les deux repères :

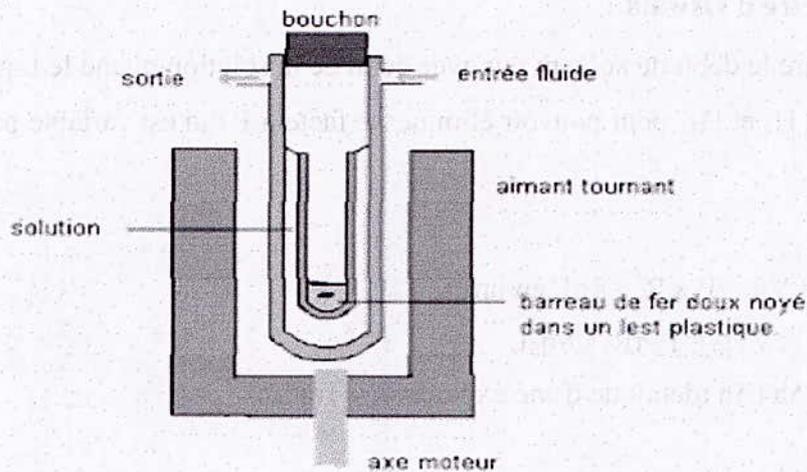
Soit : $\eta / \eta_0 = \rho \cdot t / \rho_0 \cdot t_0$



Fig(3.1) Viscosimètre d'Oswald

III.1.2. Viscosimètre de Zimm-Crothers:

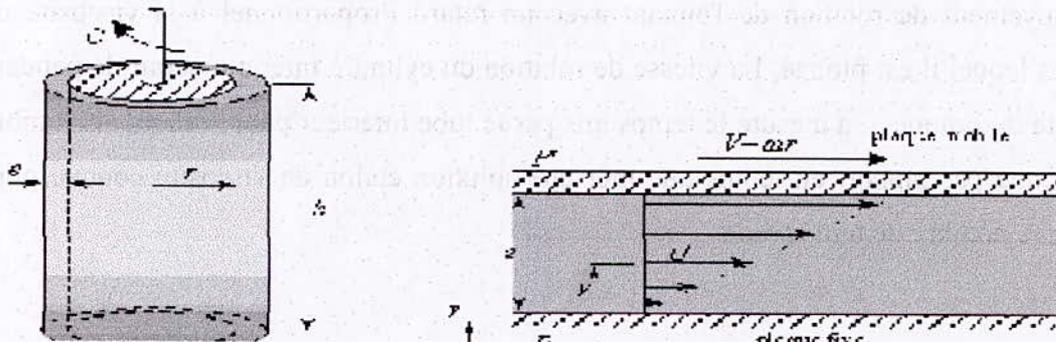
Un petit tube en verre contenant du fer doux est lesté de telle manière qu'il flotte dans la solution à étudier. Celui-ci est disposé dans un tube de plus grand diamètre à double parois (thermostaté par circulation d'un fluide) contenant la solution. L'ensemble est disposé entre les branches en U d'un aimant tournant. Le tube extérieur est fixe et le tube intérieur suit le mouvement de rotation de l'aimant avec un retard Proportionnel à la viscosité du liquide dans lequel il est plongé. La vitesse de rotation du cylindre intérieur serait dé pendant de la densité du liquide. On mesure le temps mis par le tube intérieur pour réaliser un nombre de tours donné par rapport au temps que met une solution étalon de viscosité connue pour faire le même nombre de tours (eau).



Fig(3.2) : viscometer de Zimm-Crothers

III.1.3. Viscosimètre de Couette

Considérons deux cylindres circulaires coaxiaux, de rayons peu différents et dont l'entrefer est rempli du fluide à étudier. Le cylindre intérieur étant maintenu fixe (grâce au couple C de sens opposé à celui de w), et le cylindre extérieur est entraîné par un moteur avec une vitesse angulaire w constante. La distance de l'entrefer e (espace annulaire) est petite devant le rayon r . Ainsi, on peut schématiser l'expérience en considérant le fluide entre deux plaques parallèles distantes de e , dont l'une est mobile (P') et l'autre fixe (P). La plaque mobile (P') se déplace à la vitesse $v = w r$, et la plaque fixe (P) a une surface $S = 2\pi r h$.



Fig(3.3) : Viscosimètre de Couette

III.1.4. Viscosimètre de Höppler :

Mesure la vitesse de chute d'une bille dans un cylindre.

Loi de Stokes : un corps solide sphérique se mouvant dans un liquide est soumis à la force de freinage (proportionnelle à la vitesse)

$$F_1 = f_2 \cdot v = 6\pi\eta r \cdot v$$

- $f_2 = 6\pi\eta r$, coefficient de frottement égal à $6\pi v r$ pour une sphère. si la particule n'est pas sphérique on peut évaluer sa forme (oblate ou prolata) par une grandeur f appelée rapport de friction ou coefficient de forme)

- $f = f/f_2$ coefficient de forme (rapport friction = facteur de Perrin)

- f_2 coefficient de frottement de la particule étudiée (à partir de D)

- f_2 coefficient de frottement d'une sphère de même volume.

Si cette force de frottement équilibre les forces extérieures ($F_2 = (4/3r^3\rho - 4/3r^3\rho_0)g$), la vitesse sera constante.

$$F_1 = F_2 \text{ soit } (4/3r^3\rho - 4/3r^3\rho_0)g = 6\pi\eta r \cdot v$$

v et v_0 vitesse de chute dans la solution et le solvant.

ρ, ρ_0 et ρ_0' masses volumiques de solide et des liquides (sol .solvant).

$$v = [2r^2g(\rho - \rho_0)]/9\eta$$

on mesure le temps que met la boule tombant dans le liquide pour passer entre deux graduations fixes puis on mesure ce temps quand la solution est constituée de solvant pur (ρ_0').

$$x = v t \text{ et } x = v_0 t_0 \text{ donc } v/v_0 = t_0/t = [h/h_0][(r - r_0)/(r - r_0)]$$

on :

$$\eta_0/\eta = (t/t_0)(\rho - \rho_0'/\rho - \rho_0')$$

ce qui permet de déterminer η connaissant : $\eta_0, \rho, \rho_0, \rho_0'$

III.2. Estimation de la viscosité [10] :

III.2.1. Viscosité des corps purs

Les viscosités des corps purs sont déduites généralement par expérience et sont données dans les tables pour les différentes familles d'hydrocarbures.

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

❖ **Equation de souders :**

Est basée sur le facteur de contribution, la densité du liquide et la masse moléculaire.

$$\text{Log} (\log (10*\eta))=I*\rho_l/M-2.900 \quad (3.2)$$

η : viscosité absolue (cP).

I : facteur de contribution.

ρ_l : densité du liquide (g/cm³).

M : masse moléculaire.

❖ **Equation d'Orrick-Erbar :**

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

$$\text{Ln} (\eta_l / \rho * M) = A + B/T \quad (3.3)$$

Avec :

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

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

Où :

η_l : viscosité liquide, (Cp)

ρ : masse volumique (g/cm³)

M : masse moléculaire.

T : température (k).

CG : contribution de groupe, donnée dans le tableau (3.2)

n : nombre d'atomes de carbone, autres que ceux donnés dans le tableau (3.2)

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

L'équation a été testée sur 188 liquides organiques, l'erreur maximale est de 15%.

GROUPEMENT	A	B
ATOMES DE CARBONE	$-6.95-0.21*n$	$275+99*n$
R3-C	-0.15	0.35
R4-C	-1.2	400
C ₆ -H ₁₂	-0.45	250
C ₆ -H ₆	0	20
-OH	-3	1600
-COOH	-0.9	770

Tableau (3.2) : valeurs des paramètres A et B de l'équation de Orrick-Erbar.

❖ **Corrélation de velzen et al :**

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

$$\text{Log}(\eta) = B * (1.8/T - 1/T_0) \quad (3.4)$$

Avec :

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

T, T₀ : Température (k)

η_l : Viscosité absolue en (cP)

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

Pour N < 20

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

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

Pour N > 20

$$B_3 = 530.59 + 13.740 * N$$

$$T = 238.59 + 8.164 * N$$

Avec :

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

Où :

N : Longueur de la chaîne équivalente.

N* : Nombre de carbone.

n_i : Nombre de fois le groupement fonctionnel apparaît dans la molécule.

ΔN_i : Contribution du groupe i, donnée dans le tableau.

ΔB_i : Contribution du groupe donnée dans le tableau.

III.2.2. Viscosité des mélanges de corps purs [4] :

La viscosité est une propriété non additive, cependant certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité de log-log de la viscosité des différents composés d'un mélange, que multiplie leurs fractions volumiques. Différentes méthodes ont été proposées pour la viscosité d'un mélange de composition qualitative connue, nous citerons l'une des équations les plus courantes :

❖ Corrélation de Kendall-Monroe :

L'équation suivante proposée par Kendall-Monroe est valable pour les mélanges de composés purs; L'erreur commise atteint 8%.

$$\eta_m = (\sum X_i \cdot \eta_i^{1/3})^3 \quad (3.5)$$

Où :

η_m : viscosité absolue, en centipoise.

X_i : fraction molaire.

❖ Equation d'Arrhenius :

$$\log \eta = \sum x_i \cdot \log \eta_i \quad (3.6)$$

Où :

X_i : fraction molaire ou volumique.

η : viscosité du mélange en cP.

η_i : viscosité du constituant i en cP.

III.2.3. viscosité des fractions pétrolières[4] :

La viscosité des fractions pétrolières liquides est en relation étroite avec le poids Moléculaire et la structure chimique. C'est une propriété non additive, nous pouvons cependant admettre la règle de mélanges par famille chimique pour résoudre ce problème, connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphènes et aromatiques). De même qu'à partir des abaques, on peut estimer les valeurs de la viscosité des mélanges et des fractions pétrolières.

❖ Corrélation de Skander-Chitour :

Cette corrélation proposée par ces auteurs, a l'avantage d'être plus maniable (polynôme de degré 3). Elle est obtenue à partir des données de l'API pour les corps purs ainsi que des données du D.I.P.P.R. Elle peut être appliquée aux fractions pétrolières.

$$\eta_{100f} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 \quad (3.7)$$

Où:

η : viscosité dynamique en cP.

a, b, c, d: des constantes qui varient selon N.

Pour $7 < N < 16$:

FAMILLES	a	b	c	d
PARAFFINES	0.13248446	-0.0023764687	0.0016079468	0.00044763445
NAPHTENES	1.7080095	-0.36948669	0.030080171	-4.0188134.10 ⁻⁵
AROMATIQUES	0.82514028	-0.15148439	9.22385513	0.00021028015

Tableau (3.3) - valeurs des constantes a, b, c, et d.

Pour $16 < N < 30$:

FAMILLES	a	b	c	d
PARAFFINES	-6.9324419	-1.1957789	-0.060902763	0.0014056243
NAPHTENES	-44.521051	6.7594952	-0.3343021	0.006151978
AROMATIQUES	-27.85911	4.2979711	-0.21661561	0.0041620594

Tableau (3.4) valeurs des constantes a, b, c et d.

❖ corrélation de Zidelkhier-Chiteour :

Les corrélations proposées par Zidelkhier et Chiteour sont basées sur les méthodes de Contribution de groupes, elles consistent à déduire la viscosité absolue, pour un hydrocarbure appartenant à une famille donnée, en fonction de son nombre d'atomes de carbone.

$$\begin{aligned} \eta_p &= -0.045 + 0.0633 \cdot N - 0.0066 \cdot N^2 + 0.00093 \cdot N^3 \\ \eta_n &= 0.5825 - 0.0834 \cdot N + 0.0056 \cdot N^2 + 0.00077 \cdot N^3 \\ \eta_a &= 0.8453 - 0.11003 \cdot N + 0.00697 \cdot N^2 + 0.00043 \cdot N^3 + 1.09805 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Où :

N: nombre d'atomes de carbone moyen de l'hydrocarbure ou de la fraction.

Signalons qu'il existe une corrélation qui permet d'estimer ce nombre d'atomes de carbone. (Celle de l'ECN).

η : viscosité dynamique, cP.

❖ Corrélation de Beg-Amin-Hussein :

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

$$v = A \cdot \exp(B/T) \quad (3.9)$$

Où :

V: viscosité cinématique en centistokes.

T: température absolue en °k.

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

$$A = -0.0339 \cdot (^{\circ}\text{API})^{0.188} + 0.241 \cdot (T_{\text{eb}}/B)$$

$$B = \text{Exp}(5.471 + 0.00342 \cdot T_{\text{eb}})$$

Où :

T_{eb} : température d'ébullition à 50%vol, en °k.

$^{\circ}\text{API}$: densité de la substance.

L'erreur moyenne donnée par cette corrélation, est de 7,2%.

❖ Corrélation de l'API :

L'Américain Pétroleum Institut propose une corrélation basée sur la connaissance de deux grandeurs, le K_{uop} et la densité API elle est de la forme suivante :

$$\text{Log}(v_{100^{\circ}\text{f}}) = -1.2926 + 9.461 \cdot 10^{-3} \cdot k_{uop} + \frac{(3.0522 \cdot k_{uop} + 9.9538 \cdot 10^{-2} \cdot k_{uop})}{(\text{API} + 113.74 - 10.216 k_{uop})} \quad (3.10)$$

$$\text{Log}(v_{200^{\circ}\text{f}}) = 0.878 + \frac{(3.0952 \cdot k_{uop} - 5.8946)}{(\text{API} + 121.12 - 10.725 k_{uop})}$$

Les résultats donnés par ces équations sont acceptables et l'API la recommande pour le calcul, son avantage est qu'elle nécessite que la densité et la T_{mav} .

❖ Equation de Mehotra :

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

$$\text{Log} (\eta +0.8)=100*(0.01*T)^b \quad (3.11)$$

Où :

η : viscosité dynamique en mPa.s.

T: température absolue en °K.

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

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

ECN :Est l'Equivalent Carbon Number, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone moyen qui représente un mélange ou une fraction pétrolière.

Chapitre IV :

**Etablissement d'une nouvelle
corrélacion de contribution de
groupes.**

Établissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières

I- Introduction :

Les méthodes de contribution de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable, vu la fiabilité des résultats qu'elles fournissent, cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

Pour pallier aux insuffisances des méthodes existantes, nous nous sommes proposés d'établir une nouvelle corrélation de contributions de groupes avec une bonne extrapolation aux hydrocarbures lourds, et permettant une meilleure prédiction des viscosité des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières mais donnant lieu à une bonne distinction entre les différents isomères de position.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes donc attelés à développer une corrélation qui permet de calculer la viscosité des corps purs. La deuxième étape de notre travail a consisté en l'application de cette corrélation aux mélanges, quantitativement et qualitativement connus.

Nous nous sommes intéressés en dernier lieu, à appliquer cette corrélation aux fractions pétrolières, en faisant appel aux règles d'additivité conventionnelles.

Pour mettre au point cette corrélation, nous avons adopté la démarche suivante :

II - Démarche suivie :

II-1- 1^{ERE} ETAPE : COLLECTE DES DONNEES

Cette étape a consisté en la collecte de données des viscosités des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce à partir des banques de données, développées par des centres de recherche de renommée internationale.

L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR, développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et, de la banque TRC, développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas.

Cette opération a permis de recueillir les données des viscosités concernant les hydrocarbures de type: normales paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques, dont le domaine de la température varié entre 0°C et 100°C.

Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel.

II-2- 2^{EME} ETAPE : DEFINITION DES GROUPEMENTS STRUCTURAUX [15] :

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

Groupements structuraux

-CH ₃	-CH ₂ -			caractéristiques des normales paraffines
-CH<	>C<			caractéristiques des paraffines ramifiées
=CH ₂	=CH-	=C<	=C=	caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-			caractéristiques des alcynes.

Sur la base de ces différents groupements, nous avons déterminé pour chaque hydrocarbure de la base de données le nombre de chacun des groupements spécifiques présents dans les différentes molécules. Il est à signaler qu'aucune distinction n'a été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la même contribution est attribuée au groupement -CH₂- du n-hexane et du cyclohexane, de même pour le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

Ces hypothèses établies, nous avons remarqué cependant que les groupements ainsi choisis n'étaient pas suffisants pour différencier entre certaines molécules telles que les isomères de positions, de même qu'ils ne permettent pas de distinguer entre les différentes familles d'hydrocarbures, en l'occurrence les naphthènes et les aromatiques par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour palier à cela, nous avons introduit des facteurs correctifs dans la corrélation de contributions de groupes pour tenir compte de ces effets comme ceci :

- Effets de proximité dues à la présence de groupements de type -CH₃ :
C(CH₃)₃, C(CH₃)₂, C(CH₃)
C(CH₃)C(CH₃), C(CH₃)₁C(CH₃)₂, C(CH₃)₁C(CH₃)₃, C(CH₃)₂C(CH₃)₂, C(CH₃)₂C(CH₃)₃
- Corrections dues au cycle saturé (cas des naphthènes). Ces corrections diffèrent en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans le cycle.
- Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphthènes.
- Corrections dues au noyau aromatique.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées: Positions ortho, méta et para.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées.

II-3- 3^{EME} ETAPE : ETABLISSEMENT D'UNE NOUVELLE CORRELATION GENERALISEE

Les démarches à suivre pour aboutir à l'établissement d'une nouvelle corrélation généralisée sont:

1^{er} – nous avons, au moyen du logiciel de régression « **Curve** », corréler les valeurs de la viscosité en fonction des température pour chaque hydrocarbure afin d'obtenir la meilleure équation qui relie entre la viscosité et la température, l'équation trouvée est :

$$\ln \eta_i = A + \frac{B}{T} \quad (4.1)$$

η_i : viscosité absolu en mP/s

T : température en °K

A,B : paramètres à corréler par contribution de groupes.

2^{ème} - Une fois les données des propriétés disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons au moyen du logiciel "**SigmaPlot**" procédé à l'élaboration des corrélations de contribution de groupes.

Nous avons alors proposé une corrélation de forme généralisée reliant la propriété θ et les valeurs des contributions $\Delta\theta_i$ des groupements de type i, tel que le montre l'équation suivante:

$$F(\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n \quad (4.2)$$

Le terme $\sum \Delta\theta_i$ comprend aussi bien les valeurs des contributions des groupements spécifiques que les facteurs correctifs.

Les paramètres a, b, c, d, m et n sont des constantes déterminées par régression multilinéaire moyennant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot). Le processus étant itératif, il converge lorsque la différence entre les normes des résidus entre deux itérations successives devient inférieure à la tolérance qu'on se fixe. La régression fournit en même temps les valeurs des contributions des différents groupements et les valeurs des termes correctifs.

La forme généralisée de l'équation (4.2) a été établie de manière à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Vingt (20) équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée comme suit :

- a = 0, c = 0 et d = 0
- c = 0 et d = 0
- d = 0

- a, b, c et d ≠ 0

Où encore que l'on modifie la forme de la fonction F :

- $F(\theta) = \theta$
- $F(\theta) = \exp(\theta/p)$
- $F(\theta) = (1/\theta)^p$
- $F(\theta) = (MM/\theta)$
- $F(\theta) = (T_{eb}/\theta)$

Où θ est la propriété étudiée, MM la masse molaire, T_{eb} la température d'ébullition et p une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Les 20 équations doivent être testées et à la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contributions de groupes sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de la base de donnée et également par leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes sont reportées dans le **tableau (4.1)** suivant. Le but de cette opération est de tester différentes formes mathématiques pour sélectionner ensuite celle qui fournit l'écart le plus faible par rapport à la référence.

Tableau 4.1 : Différentes formes de l'équation F(θ)

Equation	F(θ)
Equation 1	$\theta = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 2	$Exp(\theta / P) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 3	$(1/\theta)^p = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 4	$(MM/\theta) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 5	$(Tb/\theta) = b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 6	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 7	$Exp(\theta / P) = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 8	$(1/\theta)^p = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 9	$(MM/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 10	$(Tb/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i$
Equation 11	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 12	$Exp(\theta / P) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 13	$(1/\theta)^p = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 14	$(MM/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$
Equation 15	$(Tb/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation16	$\theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation17	$Exp(\theta/P) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation18	$(1/\theta)^P = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation19	$(MM/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$
Equation20	$(Tb/\theta) = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$

III. Application aux corps purs :

I -1 - Résultats obtenus :

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement de la corrélation pour la prédiction de la viscosité des corps purs. Nous avons appliqué la procédure de régression sur les constantes A et B. Les déviations absolues moyennes sont regroupées dans les tableaux (4.2), (4,3) respectivement pour les constantes A et B.

Tableau 4.2 : Ecarts absolus moyens obtenus dans le cas de la constante A par les 20 équations de contribution de groupes.

	n-araffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD%
Intervalle	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₂₅	C ₅ -C ₂₂	
Equation 1	5,02	20,73	5,77	10,66	12,48	10,93
Equation 2	4,03	20,15	9,34	9,78	11,47	10,95
Equation 4	3,81	19,31	5,11	10,57	12,66	10,29
Equation 5	3,52	20,29	4,86	10,82	15,60	11,02
Equation 6	5,02	20,72	5,77	10,65	14,45	11,32
Equation 7	4,05	21,21	5,26	9,39	17,12	11,41
Equation 9	3,81	19,30	4,66	10,37	13,14	10,26
Equation 10	3,52	20,27	4,85	10,84	12,92	10,48
Equation 11	2,86	21,98	5,59	13,92	12,95	11,09
Equation 12	4,5	23,54	6,03	12,97	13,09	12,06
Equation 14	3,65	19,68	4,84	9,56	10,87	9,72
Equation 15	2,60	22,36	3,60	9,32	9,69	9,51
Equation 16	1,50	15,64	5,29	9,13	11,05	8,52
Equation 17	2,08	22,87	5,98	10,86	11,98	10,75
Equation 20	2,49	18,69	4,68	8,12	9,31	8,66

Tableau 4.3 : Ecart absolu moyen obtenu dans le cas de la constante B par les 20 équations de contribution de groupes

	n-paraffines	i-paraffines	Oléfinnes	Naphtènes	Aromatiques	AAD%
Intervalle	C ₅ -C ₂₈	C ₅ -C ₉	C ₅ -C ₂₄	C ₅ -C ₂₅	C ₅ -C ₂₂	
Equation 1	8,83	8,42	9,55	10,02	10,02	9,37
Equation 2	4,45	10,84	8,57	10,15	10,15	8,83
Equation 3	5,09	10,87	10,04	13,87	12,43	10,46
Equation 4	4,42	20,52	8,33	16,49	11,89	12,33
Equation 5	6,93	12,43	9,34	11,45	10,40	10,11
Equation 6	8,83	8,42	9,55	10,02	10,07	9,21
Equation 8	5,07	10,85	10,05	12,87	9,87	9,74
Equation 9	4,42	14,67	12,98	10,87	11,09	10,80
Equation 10	6,93	12,52	10,19	20,21	20,21	14,01
Equation 11	3,19	21,03	13,10	14,37	11,79	12,70
Equation 12	4,46	10,89	8,56	13,80	11,40	9,82
Equation 15	2,34	11,32	12,89	28,71	28,71	16,79
Equation 16	3,10	10,72	6,91	9,61	9,61	7,99
Equation 17	2,79	15,59	11,83	15,04	15,04	12,06
Equation 18	2,14	20,09	13,76	11,98	10,80	11,75
Equation 20	2,43	8,59	5,80	19,07	12,29	9,63

A partir des résultats précédents, nous avons sélectionné la meilleure équation pour l'estimation de chacune des constantes de l'équation : (4.1)

✓ La constante A :

Les résultats présentés dans le tableau (4.2) montrent que l'équation 16 donne la plus faible erreur, nous l'avons choisie pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

✓ La constante B :

Les résultats présentés dans le tableau (4.3) montrent aussi que l'équation 16 donne la plus faible erreur, nous l'avons donc retenu pour la prédiction de la constante B des hydrocarbures purs.

$$\text{Equation 16 : } \theta = a + b \times \sum \Delta\theta_i + c \times (\sum \Delta\theta_i)^m + d \times (\sum \Delta\theta_i)^n$$

Les valeurs des paramètres des équations choisies pour estimer les constantes A et B sont consignées dans le tableau (4.4) suivant :

Tableau (4.4) : paramètres des équation sélectionnés

Constantes	A	B
Equation	Eq 16	Eq 16
a	1,82749209	-13666,4705
b	-1,12948446	-1,12256303
c	-104,155008	9,8151823
m	0,97260482	9,8151823
n	-0,92599833	0,75839358
-CH ₃	1,02293563	0,75839358

Chapitre IV : Etablissement de nouvelle corrélation de contribution de groupes et son application

-CH ₂	0,99486449	11084,43
-CH<	13,2771407	884,522804
>C<	11,8781509	-9303,48764
C(CH ₃) ₃	18,2337801	-18042,2285
C(CH ₃) ₂	-15,2651546	-1408,00134
C(CH ₃) ₁	0,7976815	483,547476
C(CH ₃)C(CH ₃)	20,4659367	-236,768043
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	-10,9558838	153,817862
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	-12,433856	-573,754892
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-6,40113832	199,134566
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	100,70551	-221,166638
Cis	-2,5746791	588,154749
Trans	-20,6472182	11209,315
=CH ₂	-21,1154139	304,090718
=CH	-5,78063316	-9633,28412
=C<	27,9015945	16
=C=	21,9935533	584,734708
Cycle à 5 atomes de carbone	0,1	539,231364
Cycle à 6 atomes de carbone	12,2480734	20479,2854
Cycle à 12 atomes de carbone	49,2742902	22739,8301
Noyau benzenique	-40,5516407	19417,3551
Substitution 1-2	-68,9222161	24422,5627
Substitution 1-3	241,095297	-698,156371
Substitution 1-4	223,966797	-2185,56077
Substitution 1-2-3	237,774616	-2338,05367
Substitution 1-2-4	242,318334	320,620696
Substitution 1-2-4-5	241,235591	-1088,55648

Une fois l'étape de détermination des constantes A et B de l'équation (4.1) achevée, nous avons procédé au calcul de la valeur de la viscosité des hydrocarbures purs pour quatre différentes températures 20°C, 37,8°C, 50°C, 98,9°C.

Dans le **tableau (4.5)** nous avons reporté les déviations absolues moyennes enregistrées entre les viscosités calculées à partir de l'équation (4.1) et celles données dans les banques TRC et DIPPR.

Tableau (4.5) : Ecart absolu moyens enregistrés par notre méthode.

Viscosités	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD%
à 20°C	10,18	32,40	20,95	20,98	26,11	22,12
à 37,8°C	8,77	30,19	17,80	20,60	25,06	20,48
à 50°C	9,11	29,33	17,97	20,03	24,04	20,10
à 98,9°C	7,82	24,88	19,77	18,94	21,56	18,59
						20,32

Dans le **tableau (4.6)** nous avons reporté les déviations absolues moyennes enregistrées entre les viscosités calculées à partir de la corrélation de Orrick et Erbar et celles données dans les banques TRC et DIPPR.

Tableau (4.6) : Ecart absolu moyens enregistrés par la corrélation de Orrik et Erbar.

Viscosités	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD%
à 20°C	6,23	19,72	14,05	52,41	63,49	31,18
à 37,8°C	3,87	17,34	12,38	45,64	55,59	26,96
à 50°C	3,19	15,83	9,83	43,00	51,41	24,65
à 98,9°C	2,83	14,88	7,60	32,72	29,96	17,60
						25,10

Les tableaux (4.5), (4.6) montrent que pour les deux corrélation, l'erreur diminue lors que la température augmente. Comparativement à l'équation de Orrik et Erbar, l'erreur globale enregistrée par notre corrélation est faible. Concernant les familles des n-paraffines, i-paraffines et oléfines, la corrélation de Orrik et Erbar a donnée de meilleurs résultats. Pour les familles naphtènes et aromatiques notre équation a fourni la plus faible déviation.

Figure (4.1) : Représentation graphique des écart enregistrés pour les normale paraffines A 20 °C

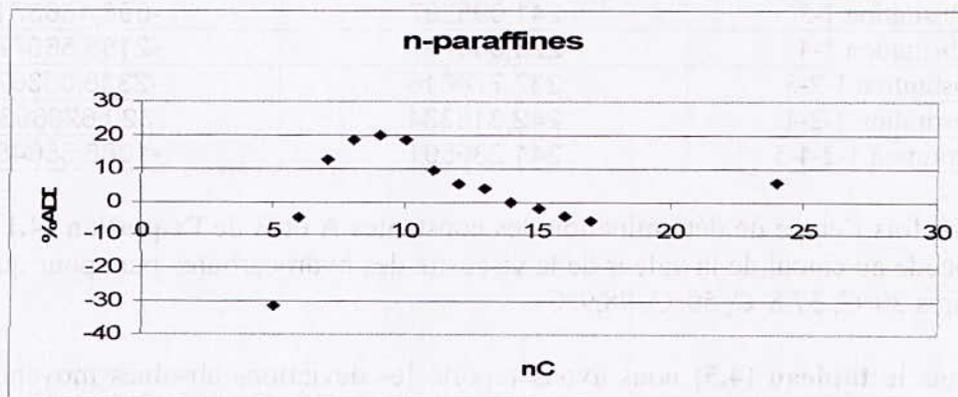


Figure (4.2) : Représentation graphique des écart enregistrés pour les iso paraffines A 20 °C

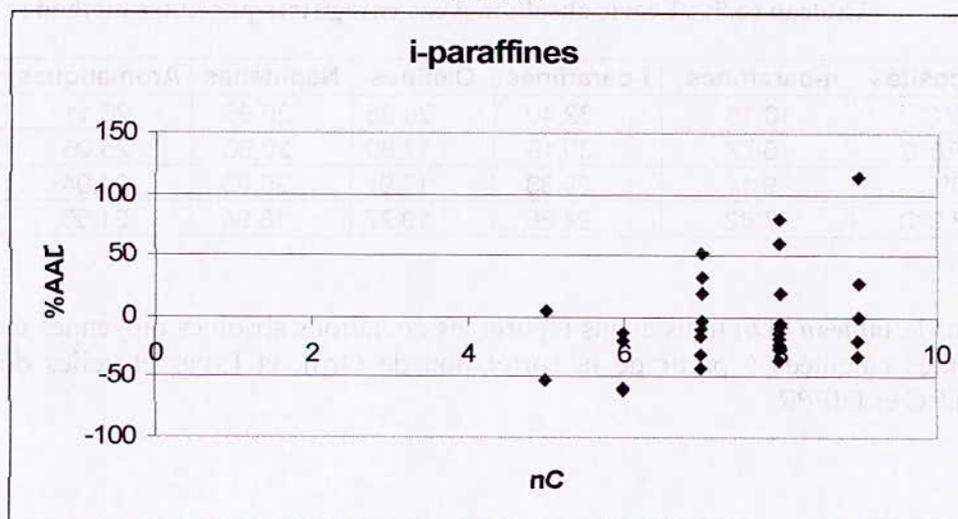


Figure (4.3) : Représentation graphique des écart enregistrés pour les oléfines
A 20 °C

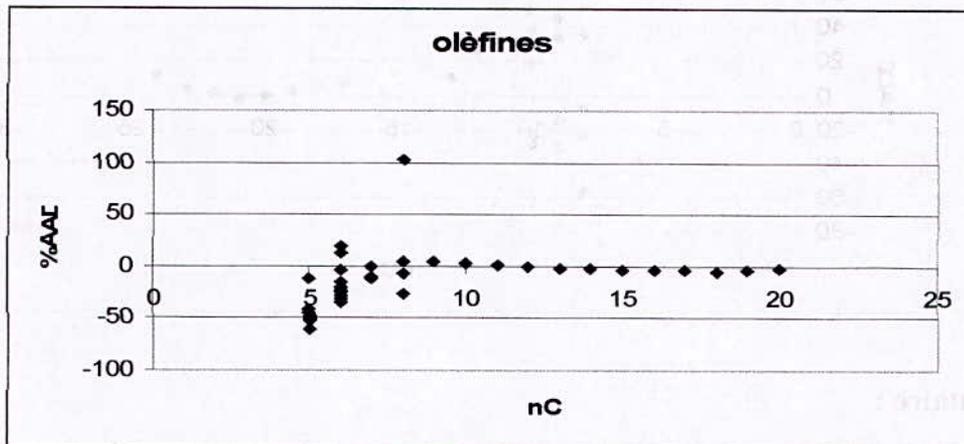


Figure (4.4) : Représentation graphique des écart enregistrés pour les naphthène
A 20°C

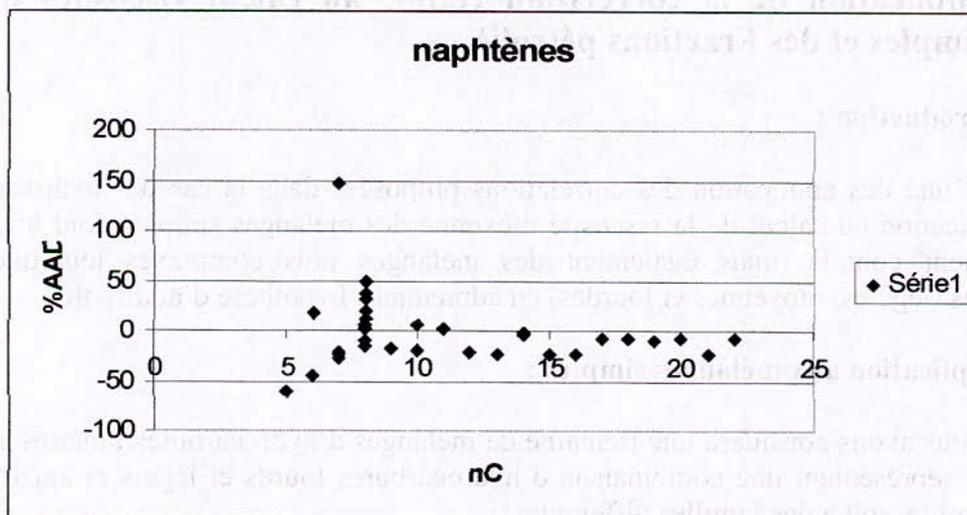
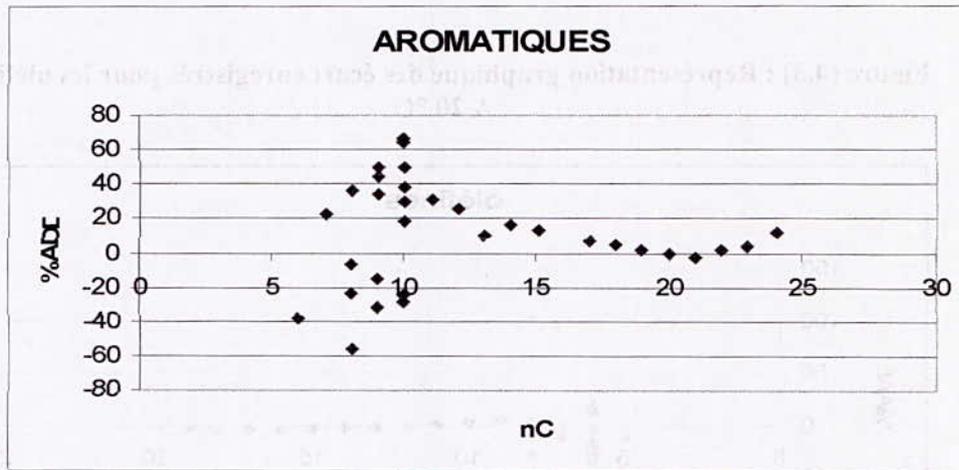


Figure (4.5) : Représentation graphique des écart enregistrés pour les aromatiques A 20 °C



Commentaire :

Nous remarquons sur ces graphes que les erreurs enregistrées sont négatives pour certains hydrocarbures et positives pour d'autres. Ceci peut influencer sur les erreurs des mélange d'hydrocarbures pour les quels il peut y avoir une compensation des écarts.

IV. Application de la corrélation établie au calcul viscosités des mélanges simples et des Fractions pétrolières.

IV.1. Introduction :

L'une des application des corrélations proposées dans le cas des hydrocarbures purs est leur application au calcul de la viscosité moyenne des mélanges simples dont la composition est parfaitement connue, mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) en admettant l'hypothèse d'additivité.

IV.2. Application aux mélanges simples :

Nous avons considéré une trentaine de mélanges d'hydrocarbures binaires et ternaires. Ces mélanges représentent une combinaison d'hydrocarbures lourds et légers et appartenant soit à la même famille, soit à des familles différentes.

Etant donné que la viscosité n'est pas une propriété additive, pour calculer la viscosité des mélanges de composition connue, nous avons appliqué une règle de mélange de type logarithmique avec des facteurs correctifs :

$$\text{Log } \eta_{\text{mel}} = C_p \log \eta_p \cdot X_p + C_N \log \eta_N \cdot X_N + C_A \log \eta_A \cdot X_A$$

Avec :

Chapitre IV : Etablissement de nouvelle corrélation de contribution de groupes et son application

η_{mel} : viscosité absolue de mélange.

η_P, η_N, η_A : viscosité des paraffines, naphènes, aromatique respectivement.

X_P, X_N et X_A : fractions massique, molaire ou volumique des paraffines, naphènes, et aromatique respectivement.

Et :

Coefficients	%massique	%molaire	%volumique
C_P	1,122	1,165	1,107
C_N	-0,670	-0,075	-0,656
C_A	1,149	0,956	1,214

C_P, C_N et C_A : facteurs correctifs. Dans notre cas nous avons utilisé le pourcentage molaire.

IV.2.1. Mélanges binaires :

Les mélanges étudiés sont composés des hydrocarbures donnés dans le **tableau (4.7)** suivant :

Tableau (4.7) : Composition des mélanges binaires.[16]

N°	Composé 1	Composé 2
M1	nC13	nC14
M2	nC6	CycC6
M3	nC7	MetcyC6
M4	nC6	Bz
M5	Bz	CycC6
M6	Bz	Tol
M7	metCyC6	nC13
M8	nC13	Tol
M9	metCyC6	Tol
M10	Bz	nC14
M11	nC13	EtBz
M12	EtBz	MetcyC6
M13	Bz	EtBz

Les résultats obtenus lors du calcul des viscosités des 13 mélanges binaires à 20°C sont reportés dans le **tableau (4.8)** suivant :

Tableau (4.8) : Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de la viscosité des mélanges binaires par les différentes méthodes.[16]

Mélange	composition		valeur de référence	corrélation proposée	Kendall Monroe	%AAD	
	% molaire					corrélation proposée	Kendall Monroe
N°	% molaire 1	% molaire 2					
M1	55,40	44,60	3,37	2,40	2,12	28,84	37,05
M2	16,60	83,40	0,99	0,82	0,49	17,16	50,90
M3	64,42	35,58	0,63	0,56	0,59	10,53	6,97
M4	73,31	26,69	0,50	0,28	0,32	43,50	35,10

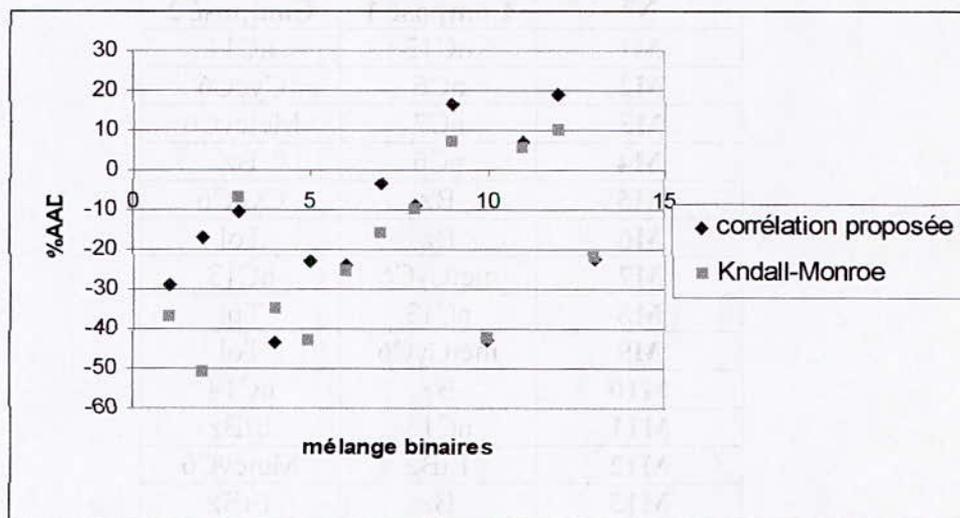
Chapitre IV : Etablissement de nouvelle corrélation de contribution de groupes et son application

M5	58,56	41,44	0,79	0,61	0,45	23,09	43,05
M6	53,55	46,45	0,71	0,54	0,53	24,21	25,27
M7	84,38	15,62	1,18	1,14	0,99	3,32	15,80
M8	30,45	69,55	1,12	1,02	1,01	9,17	9,80
M9	47,20	52,80	0,73	0,85	0,78	16,44	7,19
M10	88,97	11,03	0,89	0,51	0,51	42,94	42,46
M11	28,16	71,84	1,10	1,18	1,16	7,11	5,62
M12	51,63	48,37	0,81	0,97	0,89	19,21	10,05
M13	57,67	42,33	0,75	0,58	0,58	22,54	22,21
AAD% maximum						20,62	23,96
AAD% moyenne						14,04	20,44

Les écarts enregistrés par notre méthode sont généralement faibles par rapport à ceux obtenus par la corrélation Kendall Monroe.

On peut justifier les erreurs enregistrées par quelques mélanges, par exemple le M7 qu'a une faible erreur car, metCyC6 et nC13 qu'ils le constituent ont une erreur positive et négative respectivement donc il y a eu une compensation. Par contre, pour le mélange M4 les deux composés qu'ils le constituent ont des erreurs positives pour les deux.

Figure (4.6) : Représentation graphique des écarts obtenus par notre corrélation et la corrélation de Kendall Monroe.



IV.2.2. Mélanges ternaires :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons appliqué les mêmes calculs à des mélanges ternaires dont les compositions sont reportées dans le **tableau (4.9)**.

Tableau (4.9) : Compositions des mélanges ternaires [16]

Mélanges			
N°	composé1	composé2	composé3
M1	nC7	nC13	nC6
M2	CycC6	Bz	nC6
M3	nC13	CycC6	Bz
M4	metCyC6	Tol	nC7
M5	nC7	Bz	Tol

Chapitre IV : Établissement de nouvelle corrélation de contribution de groupes et son application

M6	nC7	CycC6	metCyC6
M7	nC13	MetcyC6	Tol
M8	nC13	CycC6	EtBz
M9	Bz	Tol	EtBz
M10	Bz	Tol	MetcyC6
M11	Bz	EtBz	nC13
M12	Bz	EtBz	MetcyC6
M13	CycC6	MetcyC6	EtBz
M14	CycC6	nC6	MetcyC6

Les résultats obtenus lors du calcul des viscosités des 14 mélanges ternaires sont reportés dans le **tableau (4.10)** suivant :

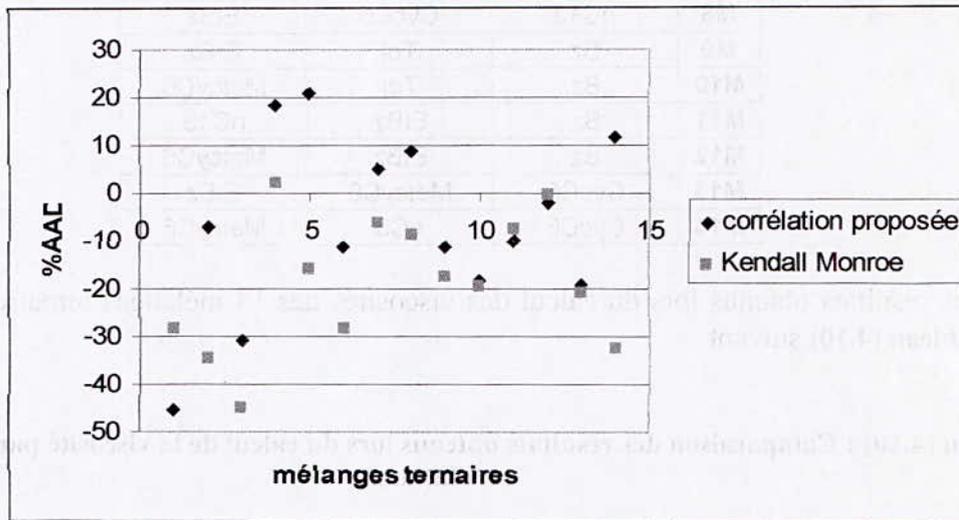
Tableau (4.10) : Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de la viscosité par les différent corrélation.

mélange	composition			valeur de référence	corrélatio n proposée	Kendall Monroe	%AAD	
	% molaire						corrélatio n proposée	Kendall Monroe
N°	n1%	n2%	n3%					
M1	37,28	21,80	40,92	0,81	0,44	0,58	45,61	28,32
M2	32,32	38,21	29,47	0,62	0,58	0,40	7,13	34,78
M3	15,30	37,39	47,31	1,09	0,76	0,60	30,73	45,20
M4	25,85	42,97	31,18	0,65	0,77	0,66	18,15	1,91
M5	24,70	40,51	34,79	0,61	0,74	0,51	20,98	16,02
M6	27,94	37,85	34,21	0,85	0,75	0,61	11,25	28,14
M7	8,19	68,25	23,56	0,95	1,00	0,89	4,94	6,17
M8	6,59	27,27	66,14	0,93	1,01	0,85	8,89	8,64
M9	29,20	37,22	33,58	0,81	0,72	0,67	11,39	17,45
M10	31,69	22,38	45,93	0,82	0,67	0,66	18,42	19,71
M11	29,18	62,50	8,32	0,86	0,77	0,80	10,09	7,49
M12	29,06	52,54	18,40	0,73	0,71	0,73	2,15	0,23
M13	37,42	43,12	19,46	0,93	0,75	0,74	19,10	20,86
M14	34,52	43,38	22,10	0,70	0,78	0,47	11,79	32,31
% AAD maximum							15,76	19,09
%AAD moyenne							6,51	18,81

En analysant le **tableau (4.10)** ci dessus nous remarquons que l'erreur maximum est de même ordre pour les deux corrélations mais l'erreur moyenne de la corrélation proposée est plus faible que celle de la corrélation de Kendall Monroe.

Nous avons représenté sur le graphique les écarts obtenus pour les mélanges ternaires.

Fig (4.7) : Représentation graphique des écart obtenus par la corrélation proposée et celle de Kendall Monroe.



IV.2.3. Mélanges multicomposants :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons appliquée les mêmes calculs à des mélanges multicomposants dont les compositions sont reportées dans les tableaux (4.11) et (4.12).

Mélange -1

Tableau (4.11) : Composition de mélange 1

N°	Constituants	% molaire
1	C6	5,88
2	C10	5,84
3	C14	5,9
4	Cyc C6	17,38
5	Methyl cyc C6	17,74
6	1,2 dime	17,29
7	Bz	7,46
8	Tol	7
9	ethylbez	7,57
10	terbutyl	7,97

Mélange -2-

Tableau (4.12) : Composition de mélange 2

N°	Constituants	% molaire
1	C6	19,93
2	C10	12,9
3	C14	9,79
4	Cyc C6	9,12
5	Methyl cyc C6	7,46
6	1,2 dime	5,73
7	Bz	9,9
8	Tol	9,2
9	ethylbez	7,72
10	terbutyl	3,52

Sur la base de ces compositions molaires, nous avons calculé au moyen des corrélations établies la viscosité de ces mélanges.

Nous avons par la suite comparée les résultats obtenus aux valeurs expérimentales. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau (4.13)** :

Tableau (4.13) : Résultats de calcul de la viscosité des mélanges complexes

Mélange complexes	Valeur expérimentale	Corrélation proposée	Kendall Monroe	%AAD	
				Corrélation proposée	Kendall Monroe
Mélange -1-	0,92	0,90	0,83	2,59	9,78
Mélange -2-	0,93	0,74	0,65	20,36	29,79

L'application de la corrélation proposée aux mélanges multicomposants a fourni un résultat très recevable comparé à l'expérience et à d'autres corrélations. Les écarts enregistrés sont dus probablement aux facteurs suivants:

- ✓ L'erreur enregistrée par la corrélation.
- ✓ L'erreur due à la règle de mélange.

On remarque que pour le même mélange l'erreur est différente, donc on peut dire que la viscosité dépend de la composition des mélanges

IV.3. Application aux fractions pétrolières :

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les corrélations établies aux fractions pétrolières. Les fractions choisies ont des températures d'ébullition supérieures à 255°C, soient des fractions moyennes et lourdes.

Nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants comme suit :

1- En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière :

Nous assimilons la fraction pétrolière à une paraffine, à un naphène puis à un aromatique, ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière. Connaissant les compositions des trois familles chimiques dans la fraction pétrolière, nous pouvons utiliser la règle de mélange suivante :

$$\text{Log } \eta_{\text{mel}} = C_p \log \eta_p \cdot X_p + C_N \log \eta_N \cdot X_N + C_A \log \eta_A \cdot X_A$$

Avec :

- η_{mel} : viscosité cinématique de la fraction pétrolière.
- η_p, η_N, η_A : viscosité cinématique des paraffines, naphènes, aromatique respectivement.
- X_p, X_N, X_A : fractions massique, molaire ou volumique des paraffines, naphènes, et aromatique respectivement.

2- En adoptant la même démarche que précédemment, mais cette fois ci en considérant la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction.

Tableau (4.14) Caractéristiques des fractions utilisées.

n°fraction	Intervalle d'ébullition (°C)	η à 20°C cst	η à 37,8°C cst	η à 50°C cst	η à 98,9°C cst	Kuop	densité à 15°C	n à 20°C
F1	250-260	3,5	2,43	-	-	11,98	0,8203	1,465
F2	260-270	4,08	2,73	-	-	11,96	0,8263	1,4682
F3	280-290	5,65	3,54	-	-	11,98	0,8353	1,4742
F4	290-300	6,78	4,18	-	-	12,02	0,8372	1,4747
F5	310-320	15,48	8,15	-	-	11,83	0,8607	1,4865
F6	320-330	-	-	7,88	2,67	11,78	0,869	1,4918
F7	330-340	-	-	9,07	3	11,84	0,8695	1,4924
F8	350-360	-	-	12,71	3,78	11,85	0,8795	1,4945
F9	360-370	-	-	15,52	4,3	11,82	0,8849	1,4968
F10	375-380	-	-	20,11	5,43	11,81	0,8916	1,5035

En utilisant différentes corrélations permettant la détermination des caractéristiques des fractions pétrolières, nous avons pu regrouper les données suivantes :

Tableau (4.15) : Caractéristique des fractions pétrolières.

n°fraction	Composition			Masse molaire	Température d'ébullition K
	%P	%N	%A		
F1	36,15	26,66	37,19	190,16	528,15
F2	34,52	26,60	38,88	198,08	538,15
F3	69,56	22,71	7,73	215,04	558,15
F4	70,05	22,36	7,59	224,89	568,15
F5	65,10	24,55	10,35	242,02	588,15
F6	63,55	25,25	11,21	251,26	598,15
F7	64,59	24,77	10,64	262,72	608,15
F8	64,05	24,87	11,08	286,83	628,15
F9	63,03	25,57	11,40	299,14	638,15
F10	62,32	25,92	11,76	313,40	650,65

IV.3.1. En utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire MM :

L'application des équations établies aux cinq premières fractions à 20°C et 37,8°C a donné les résultats du tableau suivant :

Tableau (4.16) : Viscosité calculée pour les fractions pétrolières.

n°fraction	Pseudo- composants			viscosité expérimentale cst		viscosité calculés cst			
						corrélation proposée		Beg-Husein-Amine	
	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques	20°C	37,8°C	20°C	37,8°C	20°C	37,8°C
F1	n-Tridécano	1,1-dicyclohexylethane	octylbenzene	3,5	2,4	2,78	1,958	2,76	2,01
F2	n-Tétradécano	n-nonylcyclopentane	2,2-diphénylpropane	4,08	2,7	3,193	1,968	3,12	2,25
F3	n-Pentadécano	n-nonylcyclohexane	decylbenzene	5,65	3,5	2,823	1,909	3,98	2,8
F4	nHexadécano	undecylcyclopentane	1,1-diphénylpentane	6,78	4,2	3,271	2,273	4,45	3,1
F5	n-Heptadécano	undecylcyclohexane	dodecylbenzene	15,5	8,2	4,528	3,079	6,17	4,19

Tableau (4.17) : Ecart enregistrés pour les cinq premières fractions

F.P	Corrélation proposée		Beg-Hussein-Amine	
	20°C	37,8°C	20°C	37,8°C
F.P.1	20,57	19,44	21,14	17,13
F.P.2	21,74	27,93	23,53	17,53
F.P.3	50,03	46,07	29,62	20,79
F.P.4	51,75	45,63	34,31	25,77
F.P.5	70,75	62,23	60,12	48,56

Nous remarquons que pour les deux corrélations, plus la fraction est lourde plus l'écart est important, cela est dû principalement à 4 facteurs :

- ✓ L'imprécision de la composition des coupes pétrolières.
- ✓ Les erreurs enregistrés par les corrélations.
- ✓ La non additivité de la viscosité.
- ✓ L'imprécision sur le choix des pseudo composants.

L'application des équations établies à cinq autres fractions pour le calcul de la viscosité à 50°C et 98,9°C.

Tableau (4.18) : Viscosité calculée pour les fractions pétrolières.

n°fraction	Pseudo- composants			viscosité expérimentale cst		viscosité calculée cst			
						corrélation proposée		Beg-Husein-Amine	
	paraffines	naphtènes	aromatiques	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C
F6	n-Octadécano	cyclopentane, tridécylo-	1,1-diphényl-1-heptene	7,88	2,67	2,98	1,31	4,03	1,88
F7	n-Nonadécano	heptane, 1,1-dicyclohexylo-	tridécylobenzene	9,07	3	3,03	1,23	4,43	2,01
F8	n-Eicosane	cyclohexane, 1,1'-nonylidenebis-	benzene, pentadécylo-	12,7	3,78	3,71	2,13	5,64	2,42
F9	heneicosane	hexadécylcyclopentane	benzene,	15,5	4,3	4,93	2,76	6,37	2,66

			hexadecyl- benzene, heptadecyl-						
F10	n-dodécane	hexadecylcyclohexane		20,1	5,43	5,44	3,16	7,42	2,98

Tableau (4.19) : Ecart enregistrés pour les cinq dernières fractions

F.P	Corrélation proposée		Beg-Hussein-Amine	
	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C
F.P.6	62,13	51,09	48,86	29,58
F.P.7	66,59	59,11	51,14	32,88
F.P.8	70,78	43,65	55,66	35,93
F.P.9	68,21	35,84	58,94	38,16
F.P.10	72,94	41,77	63,13	45,16

Pour les fractions lourdes les écarts enregistrés sont très importants pour les deux corrélations.

IV.3.2. En utilisant la caractéristique basée sur la température d'ébullition :

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau (4.20) : Viscosité calculée pour les fraction pétrolières

n°fraction	pseudo composants			viscosité expérimentale cst		viscosité calculés cst			
	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques	20°C	37,8°C	corrélation proposée		Beg-Husein-Amine	
						20°C	37,8°C	20°C	37,8°C
F1	n-tétradécane	n-nonylcyclopentane	2-methylbiphenyl	3,50	2,43	2,49	1,97	21,14	17,13
F2	Tétradécane. 2-methyl	octylcyclohexane	octylbenzene	4,08	2,73	2,44	1,87	23,53	17,53
F3	Tétradécane 2.2-dimethyl	Cyclohexane. 1.1-propyl	1,1 diphenylpropan	5,65	3,54	3,51	2,56	29,62	20,79
F4	Hexane. 2.4-dimethyl	undecyclopentane	ethylidiphenylm ethane	6,78	4,18	4,59	3,31	34,31	25,77
F5	n-Octadécane	undecyclohexane	dodecylbenzen e	15,48	8,15	4,45	3,17	60,12	48,56

Tableau (4.21) : Ecart enregistrés pour les cinq premières fractions

F.P	Corrélation proposée		Beg-Hussein-Amine	
	20°C	37,8°C	20°C	37,8°C
F.P.1	25,76	21,67	21,14	17,13
F.P.2	28,69	25,48	23,53	17,53
F.P.3	16,80	10,31	29,62	20,79
F.P.4	38,68	31,51	34,31	25,77
F.P.5	67,19	58,70	60,12	48,56

Tableau (4.22) : Viscosité calculée pour les fraction pétrolières

n°fraction	pseudo composants			viscosité expérimentale cst		viscosité calculés cst			
						corrélation proposée		Beg-Husein-Amine	
	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C
F6	Octane.2-methyl	Cyclopentane.tridecyl	dodecylbenzene	7,88	2,67	2,82	1,24	4,03	1,88
F7	Octadecane .2.2-dimethyl	cyclopentane.1-pentadecyl	1,1-diphenylheptane	9,07	3	3,35	1,45	4,43	2,01
F8	Eicosane.2-methyl	cyclohexane, 1,1'-nonylidenebis-	tetradecylbenzene	12,7	3,78	5,16	2,17	5,64	2,42
F9	Heneicosane.2-methyl	hexadecyclopentane	benzene,pentadecyl	15,5	4,3	3,56	1,61	6,37	2,66
F10	Docosane.2-methyl	Cyclohexane.1.1-undecycidenebis	benzene,hexadecyl-	20,1	5,43	4,90	2,06	7,42	2,98

Tableau (4.23) : Ecart enregistrés pour les cinq dernières fractions

F.P	Corrélation proposée		Beg-Hussein-Amine	
	50°C	98,9°C	50°C	98,9°C
F.P.6	64,24	53,69	48,86	29,58
F.P.7	63,01	51,81	51,14	32,88
F.P.8	59,43	42,67	55,66	35,93
F.P.9	77,08	62,54	58,94	38,16
F.P.10	75,61	62,00	63,13	45,16

La même conclusion pourrait être faite en utilisant la deuxième méthode à savoir que la déviation enregistrée par notre corrélation provient probablement de la composition et la non additivité de la viscosité.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté trois parties principales :

Dans une première étape, nous avons proposé une corrélation basée sur le principe de contribution de groupes pour l'estimation de la viscosité des hydrocarbures purs que nous avons comparé par la suite à l'expérience ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. Ces écarts sont faibles par rapport aux autres méthodes de calcul utilisées pour la comparaison.

La deuxième étape, a concerné les mélanges binaires, ternaires et complexes ; les équations proposées ont présenté des écarts de même ordre de grandeur par rapport à d'autres corrélations. Pour les fractions pétrolières nous avons obtenue des écarts assez élevés. Différents facteurs peuvent alors constituer des sources d'erreurs dont, principalement les erreurs provenant de l'imprécision de la masse molaire et de la composition ainsi que de la propriété de non additivité de la viscosité.

Enfin, les corrélations proposées donnent de faibles erreurs par rapport à d'autres corrélations mais elles restent quand même élevées par rapport à l'expérience. Une suite à ce travail consisterait à étudier les effets dus aux interactions intermoléculaires lors du calcul de la viscosité des corps purs, des mélanges, en particulier les mélanges contenant des molécules de natures chimiques différentes.

Bibliographie

- [1] AFNOR, méthodes d'essais des produits pétroliers bnpes, [1975] ;
- [2] Annual Book of ASTM standards, American Society of Testing and Materials, (1972).
- [3] Chems Eddine Chitour
Raffinage du pétrole.
Tome 1, édition OPU, (1983).
- [4] Chems Eddine Chitour
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.
Tome 1, OPU, (1999).
- [5] Chems Eddine Chitour
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.
Tome 2, édition OPU, (1998)
- [6] Chems Eddine Chitour.
Raffinage les propriétés thermiques.
Tome 3, édition OPU, (1999).
- [7] Jean-Pierre Wauquier
Pétrole brut, produits pétroliers, Schémas de fabrication.
Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
- [8] P.Henrion, P.Picard.
Analyse des pétroles bruts
Institut Français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [9] P. Wuitier
Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome 1. édition Technip, (1972).
- [10] R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « the properties of gases and liquids »,
3^{ème} édition Mac Graw Hill, (1977).
- [11] J. Vidal
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.
Edition Technip, Paris, (1997)
- [12] X. Normand A. Treil l'industrie du raffinage du pétrole.
Tome 1, édition Technip, (1985).

BIBLIOGRAPHIE

- [13] A. Adamou
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.
P.F.E, génie chimique, (2001)
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [14] I. Hadj Ali
Etude de nouvelles corrélations basées sur les contributions de groupes appliqués a la détermination de la tension de vapeur.
P.F.E, génie chimique (2004).
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [15] N.Skander
Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélange d'hydrocarbures et Fractions pétrolières par la des méthodes de contribution de groupes.
Thèse de magister, génie chimique, (1997).
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [16] O. Berradj.
Etablissement de nouvelles règle de mélanges pour le calcul des propriété physique des mélanges des hydrocarbures.
P.F.E, génie chimique (2002).
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [17] S.Benselama.
Etablissement de nouvelles règle de mélanges pour le calcul des propriété physique des mélanges des hydrocarbures et des fractions pétrolières.
Thèse de magister, génie chimique (2005).
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour.
- [18] sites internet : « google »