

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
Ecole nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي
الجامعة الوطنية المتعددة التقنيات

P0004/05B

Département Génie Chimique

الجامعة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études

*Etude de nouvelles corrélations basées sur la
contribution de groupe pour l'estimation du
point d'aniline, le point de cyclohexane et le
point du décane*

Dirigé par

Professeur Chems Eddine CHITOUR

M^{lle} Nachida SKANDER

Présenté par

M^{lle} BERKANI Sabrina

M^{lle} BOUCHEMOUA Amina

Soutenu le 25 juin 2005 sous le jury composé de :

M^r E.H.BENYOUSSEF

M^{me} F.SOUAHI

M^r A.NAAMANE

Président

Examineur

Examineur

Année Universitaire 2004 / 2005

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE 10 Avenue Hassen Badi

El-Harrach – alger.



Remerciements

Après nos remerciements à Dieu, nous dédions, avec toute notre reconnaissance, le présent mémoire à nos mères et pères qui nous ont soutenu tout le long de nos études et que nous remercions aussi pour leur patience et leur abnégation. A nos frères et soeurs.

Nous remercions surtout notre très honorable promoteur M^r le Professeur Directeur du laboratoire de valorisation des énergies fossiles C.E.CHITOUR pour avoir bien voulu nous introduire à un sujet aussi intéressant que celui de la contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières, nous lui exprimons aussi notre profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et son engagement constant pour l'élaboration du présent document.

Nous ne saurons oublié de remercier suffisamment M^{lle} N.SKANDER notre respectable co-promoteur qui n'a pas hésité à mettre à notre disposition ses connaissances et qui nous a dirigé tout le long de notre travail.

Nous tenons aussi à témoigner notre reconnaissance à M^r E.H.BENYOUSSEF maître de conférence à l'ENP pour avoir bien voulu examiner le présent mémoire et de nous faire l'honneur d'en présider le jury de soutenance.

Nos remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir pris la peine d'étudier et d'apporter leurs critiques constructives à ce modeste travail, en l'occurrence M^{me} F.SOUAHI et M^r A.NAAMANE.

Nous tenons à exprimer encore notre gratitude à tous nos professeurs du département Génie Chimique pour leurs assistances pédagogique et scientifique, en particulier M^r AHMED ZAID, chef du département dont la gentillesse et la disponibilité furent remarquables.

Et enfin, nous adressons nos remerciements à tout nos amis, camarades et collègues pour leurs sympathie et leur présence continue tout le long de notre cursus et particulièrement Dahmen, Lamine, Sarah, Asma, Nadjat, Hala, Amina, Amal, Faiza, Feriel et Mahmoud.

**Ce travail a été réalisé dans le cadre des
activités de recherche du Laboratoire de
Valorisation des Energies Fossiles
Sous la direction de monsieur
Le professeur Chems Eddine CHITOUR,
directeur de recherche**

Sommaire

Notation

Introduction.....2

Chapitre I : Propriétés du pétrole et des fractions pétrolières

I. Introduction.....3

II. La distillation du pétrole brut.....4

II.1. La distillation T.B.P.....4

II.2. Distillation A.S.T.M.....4

II.3. La distillation simulée.....4

III. Composition du pétrole et des fractions pétrolières5

IV. Analyse des pétroles bruts.....8

V. Les méthodes physico-chimiques de séparation17

VI. Méthode de détermination de la composition.....21

VI. 1. Méthode de Dermoune-Chitour.....21

VI. 2. Méthode Riazi-Daubert.....22

VI. 3. Méthode n.d.PA.....24

VI.4. Méthode n-d-M de Van Nest et Van Western.....24

VII. Les points d'aniline, de cyclohexane et de décane.....25

VIII. Méthodes de détermination du point d'aniline.....27

IX. Méthodes de détermination du point de cyclohexane et de décane.....31

Chapitre II : Etablissement de nouvelles corrélations de contributions

de groupes pour les hydrocarbures purs

I. Introduction.....36

II. Démarche suivie.....36

III. Résultats obtenus.....39

IV. Conclusion.....51

Chapitre III : Etablissement d'une nouvelle corrélation donnant la composition

des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières en fonction des points d'aniline, de cyclohexane et de décane

Introduction53

-Première méthode

I. Etablissement d'une corrélation de composition pour les mélanges de corps purs.....	53
I.1. Démarche suivie	54
I.2. Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature.....	54
I.3. Applications des corrélations établies sur des fractions pétrolières.....	55
I.4. Comparaison de la corrélation avec des corrélations recommandées dans la littérature	58
I.5. Application de la corrélation établie à d'autres fractions pétrolières lourdes.....	59

-Deuxième méthode

I. Etablissement de corrélations donnant la composition des fractions pétrolières	62
II. Démarche suivie.....	63
III. Application des corrélations établies à des fractions légères.....	65
IV. Application de la corrélation établie aux mélanges	66
V. Conclusion.....	68
Conclusion.....	69

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

NOTATIONS

d_4^{20} : densité du corps à 20 °C par rapport à la densité de l'eau à 4°C.

d_{15}^{15} , SpGr : specific gravity.

d_i : densité du constituant (i = paraffine, naphène, aromatique).

x_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange. (i = paraffine, naphène, aromatique).

%P, %N, A% : pourcentage respectivement en paraffines, naphènes et aromatique.

T : température.

T_{eb} : température d'ébullition.

T_{mav} : température mean average.

$T_{mav(i)}$: température mean average du constituant (i = paraffine, naphène, aromatique).

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

M : masse moléculaire.

ρ_l : densité du liquide

η : viscosité dynamique

ν : viscosité cinématique

μ : viscosité absolue

df : force tangentielle extérieure

ds : l'aire des couches de fluide

dz : élément de longueur

dv : variation de la vitesse

η : viscosité absolue (cP)

I : facteur de contribution.

Kuop : facteur de caractérisation.

N : nombre d'atomes de carbones.

n : indice de réfraction.

C/H : le rapport en masse, carbone/hydrogène.

C.I : l'indice de corrélation.

Ri : la refractivity intercept.

Mnf : Molecular weight-refractive index function.

Tnf : Boiling point- refractive index function.

m : nouveau paramètre caractéristique de Riazi-Daubert

VGF : Viscosity Gravity Function.

VGC : Viscosity Gravity Constant.

%C_A, %C_N, %C_A : les pourcentages de carbones paraffiniques, naphéniques et aromatiques.

R_N, R_T, R_A : Les nombres de cycles totaux, naphéniques et aromatiques.

S : la teneur en soufre.

PA : point d'aniline.

N_{50%} : nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50%.

PA_P, PA_N, PA_A : point d'aniline de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphène ou un aromatique.

PC : point du cyclohexane.

PC_P, PC_N, PC_A : point de cyclohexane de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphène ou un aromatique

PD : point du décane.

PD_P, PD_N, PD_A : point de décane de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphène ou un aromatique

%AAD : absolute average deviation

%MAD :

Introduction :

On emploie le pétrole comme matière première dans l'industrie chimique et dans la production de carburants. Le pétrole et ses dérivés sont utilisés dans la production de médicaments, de produits agrochimiques et alimentaires, de matières plastiques, de matériaux de construction, de peintures et de fibres synthétiques, de détergents et de caoutchouc, ainsi que dans la production électrique.

En fait, la civilisation industrielle moderne dépend du pétrole et de ses dérivés, c'est la première source d'énergie mondiale qui fournit près de la moitié de la demande totale d'énergie primaire.

La caractérisation de cette matière première ainsi que des fractions qui en dérivent est primordiale pour l'ingénieur pétrolier. Elle consiste principalement en la détermination des propriétés physico-chimiques et thermodynamique de ces produits ainsi que leur composition chimique au moyen de méthodes expérimentales ou encore de méthodes prédictives telles que les corrélations et les abaques.

A cet effet, nous nous proposons de développer une méthode numérique basée sur la contribution de groupe pour la prédiction du point d'aniline, du point de cyclohexane et celui du décane des hydrocarbure purs ainsi qu'une méthode de détermination de la composition des mélanges et des fractions pétrolières en fonction de ces trois propriétés.

Dans la première partie de cette étude, nous présentons les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières, ainsi que des corrélations existant pour leur prédiction. Dans la deuxième partie, nous proposons une nouvelle corrélation basée sur la contribution de groupe afin de déterminer le point d'aniline, le point du cyclohexane et le point du décane des hydrocarbures purs à savoir les normales paraffines, les isoparaffines, les naphènes et les aromatiques.

Dans la troisième partie, nous présentons des corrélations donnant la composition en paraffines, naphènes et aromatiques des mélanges et des fractions pétrolières légères en fonction du point d'aniline, du cyclohexane et du décane. Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

Chapitre I

Propriétés du pétrole et des fractions pétrolières

I. Introduction

Au cours de ces cinquante dernières années, le pétrole est devenu une arme économique pour les pays du Moyen-Orient qui détiennent les deux tiers des réserves pétrolières mondiales. Mais, au fait, qu'est ce que le pétrole ?

Le pétrole est un liquide brun plus ou moins visqueux d'origine naturelle, mélange complexe d'hydrocarbures, principalement utilisé comme source d'énergie. On le trouve en grandes quantités dans des gisements enfouis sous la surface des continents ou au fond des mers. Les dépôts de surface de pétrole brut sont connus depuis très longtemps, la Bible mentionne le bitume employé pour recouvrir l'arche de Noé.

Le pétrole, remonté à la surface sous forme de suintement de bitume, était utilisé par les peuples de Mésopotamie il y a plus de trois mille ans, comme mortier dans la construction des remparts, pour le calfatage des coques des navires et pour assurer l'étanchéité des citernes et conduites d'eau, comme source d'énergie et même comme médicament. Depuis l'Antiquité, les utilisations du pétrole à des fins médicales se sont développées dès le XVe siècle. On attribuait alors au pétrole toutes les vertus.

La révolution industrielle entraîna la recherche de nouveaux combustibles ; les bouleversements sociaux qu'elle occasionna créèrent le besoin d'un pétrole peu onéreux et de bonne qualité pour les lampes.

C'est ainsi que débuta la recherche de plus importantes sources d'approvisionnement en pétrole brut. On savait que les puits creusés pour l'eau et le sel présentent parfois des infiltrations de pétrole. En 1857, l'initiative qui rencontra le plus grand retentissement fut cependant celle d'Edwin L. Drake, le 27 août 1859, à Titusville, en Pennsylvanie. Drake procéda à des forages pour trouver la "nappe mère", origine des affleurements de pétrole de Pennsylvanie occidentale. Si Drake ne put extraire qu'un pétrole d'écoulement aisé et facile à distiller et si le puits était peu profond (23m seulement), sa réussite n'en marquait pas moins le début de l'industrie pétrolière moderne. Cette découverte déclencha une véritable ruée vers l'or noir [11].

Le pétrole est une source d'énergie relativement économique et il entre dans la fabrication de nombreux produits. Il est facile à transporter, et sa valeur énergétique par unité de volume est élevée. C'est le produit le plus commercialisé du monde.

II. La distillation du pétrole brut

Dans l'industrie du raffinage, la séparation des mélanges de fluides nécessite la mise en oeuvre d'une ou de plusieurs opérations dites opérations unitaires (distillation, absorption, extraction, etc.). Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propres à chaque mélange aux conditions de température et de pression du procédé.

II.1. La distillation T.B.P

La T.B.P (True boiling point) 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.

La distillation est réalisée dans un appareillage représentant un nombre très important de plateaux théoriques, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité des constituants les plus volatiles et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité. La courbe TBP est obtenue en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillée.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants. La courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange [1].

II.2. Distillation A.S.T.M [1]

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 ml de produit que nous chauffons et distillons 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. 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, nous traçons la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé, ceci donne la courbe de distillation ASTM. Il faut noter que la distillation ASTM est beaucoup moins sélective que la distillation TBP.

II.3. La distillation simulée

C'est une distillation réalisée par chromatographie en phase gazeuse, cela nécessite une colonne capillaire courte et conduite à une distribution de points d'ébullition. Grâce à cette méthode nous pouvons établir une courbe de distillation donnant la fraction massique en fonction de la température et ceci pour tous les produits pétroliers (pétrole brut et distillats).

La maîtrise de cette analyse implique de suivre le niveau de la dérive de la ligne de base à la fin de l'analyse et la variation des temps de rétention afin de déterminer la fréquence d'analyse des blancs de colonne et du mélange de calibration. La possibilité d'effectuer ce type de méthode en routine dépend donc directement de la stabilité thermique des colonnes [1].

III. Composition du pétrole et des fractions pétrolières

La composition du pétrole dépend du lieu d'où il est extrait : il y a actuellement une centaine de bruts différents sur le marché pétrolier. On distingue trois catégories d'hydrocarbures présents dans les fractions du brut distillant entre 20 et 200°C: les alcanes ou paraffines (18 à 65 %), les cycloalcanes ou naphthènes (25 à 90 %) et des composés aromatiques (jusqu'à 15 %). Il n'y a pas d'alcènes (oléfines) ni d'alcynes. D'autres éléments sont souvent présents dans le pétrole le soufre, l'azote, des métaux. Il contient très peu d'oxygène [10].

III.1. Les hydrocarbures saturés

➤ Les alcanes C_nH_{2n+1} ou paraffiniques

Les hydrocarbures paraffiniques se présentent, selon leur nombre d'atomes de carbone, à température et pression ambiantes, sous forme:

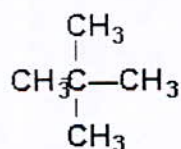
- gazeuse avec moins de 5 atomes
- liquide entre 5 et 15 atomes
- paraffineux (solide gras) supérieur à 15 atomes

Ils sont caractérisés par une chaîne carbonée ouverte.

On distingue les paraffiniques normaux et les paraffiniques ramifiées, par l'assemblage de leurs atomes.

Exemple d'une normale paraffine : **Propane** $H_3C-CH_2-CH_3$

Exemple d'une iso paraffine :

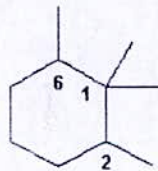


2,2-diméthylpropane (néopentane)

➤ Les alcanes cycliques

Les alcanes cycliques sont des cycloalcanes possédant une formule générale C_nH_{2n} , simples ou substitués par des chaînes d'alcanes dont plusieurs portent des groupements méthyle.

Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles, les tricycles. Ces derniers sont plus réactifs que les paraffines donnant lieu à des réactions de substitution et d'addition sur le cycle et ceci dans certaines conditions. Le pétrole contient entre 25 % et 75 % (% massique) de cycloalcanes et ils sont présents dans toutes les fractions pétrolières (à partir de C_5).



Exemple :

1,1,2,6-tétraméthylcyclohexane

III.2. Les hydrocarbures insaturés

Les alcènes, composés issus principalement du craquage du pétrole, ont pour formule générale C_nH_{2n} . Lorsqu'ils sont en chaîne ouverte, ayant plus d'une double liaison, ils sont désignés par le terme de polyènes. Ces hydrocarbures ne sont pas présents dans le pétrole brut et le gaz naturel mais 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.

La présence de cette double liaison les rend aptes à s'associer facilement à des halogènes pour donner des produits d'addition. Ces substances sont de très grande importance car, ce sont les produits intermédiaires de première génération qui donnent le point de départ de la synthèse pétrochimique et de la chimie organique de base.

➤ Hydrocarbures aromatiques

Ce sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule, présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle de trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique,



Il est souvent représenté par :

Leur formule générale est : C_nH_{2n-6}

Les hydrocarbures aromatiques subissent la substitution ionique tandis que les composés aliphatiques subissent l'addition aux doubles et triples liaisons et la substitution radicalaire.

III.3. Autres hydrocarbures

Enfin, absents ou à l'état de trace dans les pétroles bruts, on rencontre dans les effluents de procédés de conversion, d'autres produits tels que dioléfines, hydrocarbures acétyléniques, etc.

III.4. Composés autres que les hydrocarbures

➤ Composés organiques hétéro atomiques

- Composés soufrés

Ils sont présents en quantité plus ou moins importante dans le pétrole. En générale les produits soufrés se trouvent dans les parties lourdes. Leur concentration, peut aller de 0.1 à 8 % en poids : Cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd).

- Composés oxygénés

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans les phénols, les furannes et benzofurannes, les acides carboxyliques, et les esters.

- Composés azotés

Ils se trouvent généralement dans les fractions lourdes et se concentrent particulièrement dans les résines et les asphaltènes. On trouve l'azote sous forme d'amides soit saturées, soit aromatiques, d'amines, de carbazoles et de pyridines (azote basique).

➤ Composés organométalliques

Dans les fractions les plus lourdes, telles que les résines et les asphaltènes, se trouvent des

atomes métalliques comme le Nickel et le vanadium. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble.

➤ **Composés chimiquement mal définis**

- **Asphaltènes et asphaltes**

Le pétrole renferme enfin des composés non volatiles solides et de masse moléculaire élevée qui, lors de la distillation se concentrent dans les résidus. Les asphaltes constituent un ensemble de produits qui sont précipités au cours de l'opération technique de désasphaltage aux solvants.

- **métaux**

Le pétrole brut contient de nombreux métaux, principalement le nickel et le vanadium mais aussi le fer, le zinc, le chrome, le cuivre, le manganèse. Leur concentration varie entre 1000ppm et 1ppm

IV. Analyse des pétroles bruts

IV.1. Essais préliminaires sur le pétrole brut

Quand on découvre un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'essais normalisés qui sera effectuée au laboratoire et ceci pour déterminer la composition de ce pétrole et le rendement en certaines fractions.

IV.1.1. La densité

IV.1.1.1 Définition [2]

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard.

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}} \quad (1.1)$$

La densité est la caractéristique la plus employée pour suivre la marche des unités. Elle présente également l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles en produits légers dues aux conditions de prélèvement, de transport et de stockage.

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative, les pétroles bruts en pétroles légers (0.7 d 0.84), pétroles moyens (0.84 d 0.89) et pétroles lourds (d > 0.89) [4].

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific-gravity, définie à deux températures standards identiques : 60 °F. Un autre concept est utilisé pour mesurer la densité le degré API, défini par l'American Petroleum Institut comme étant une fonction hyperbolique.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Spgr. } 60^{\circ}\text{F} / 60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad (1.2)$$

Sa détermination expérimentale est régie par des normes ; à titre d'exemple citons les normes AFNOR NF T60-101, NF T66-007, ASTM D1298 et IP 160.

IV.1.1.2. Estimation de la densité pour les fractions pétrolières

➤ loi d'additivité

$$d = \frac{\sum d_i \cdot x_i}{\sum x_i} \quad (1.3)$$

x_i : fraction molaire

d_i : densité du constituant i .

IV.1.2. La viscosité

IV.1.2.1. Définition [2]

La viscosité est la résistance interne qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide. Elle est provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres. Elle est utile pour calculer les débits à travers les pipe-lines, dans les échangeurs et pour le choix des pompes.

On distingue trois types de viscosités :

-Viscosité absolue ou dynamique :

$$\eta = \left(\frac{df}{ds} \right) \cdot \left(\frac{dz}{dv} \right) \quad (1.4)$$

avec η : viscosité dynamique en Poise(P) ou centpoise (cP)

df : force tangentielle extérieure

ds : l'aire des couches de fluide

dz : élément de longueur

dv : variation de la vitesse

- Viscosité relative : C'est le rapport de viscosité de produit à celle de l'eau à 20°C

-Viscosité cinématique : C'est le rapport de la viscosité absolue η et de la masse volumique

ρ mesurée à la même température

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.5)$$

v : viscosité cinématique

η : viscosité dynamique

ρ : masse volumique

La détermination de la viscosité est couverte par une norme française unique NF T 60- 100 alors que les normes A.S.T.M. se décomposent-en :

- Viscosité cinématique : D445;
- Saybolt test : D88;
- Tables de conversion : D 666 et D 446.

IV.1.2.2. Estimation de la viscosité pour les corps purs

➤ équation de Souders

$$\text{Log}(\text{Log}(10.\eta)) = I.\rho_1 / M - 2,9 \quad (1.6)$$

avec :

η : viscosité absolue (cP)

I : facteur de contribution

ρ_1 : densité du liquide (g/cm^3)

M : masse moléculaire

IV.1.2.3. Estimation de la viscosité pour les fractions pétrolières

➤ corrélation de Beg- Amin- Hussein

$$v = A.\exp(B / T) \quad (1.7)$$

avec :

v : viscosité cinématique (centistokes)

T : température (K)

A, B : constantes données par les relations suivantes :

$$A = -0,0339.(API)^{0,188} + 0,241.(T_{cb} / B) \quad (1.8)$$

$$B = \exp(5,471 + 0,00342.T_{cb}) \quad (1.9)$$

IV.1.3. La masse molaire

IV.1.3.1. Définition

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécule de cette substance. Il est évident qu'il est plus facile de connaître la masse molaire si

on connaît la formule brute de la substance.

De nombreuses équations ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps purs et des fractions pétrolières, permettant ainsi d'approcher cette grandeur rapidement et avec une bonne précision [2].

IV.1.3.2. Estimation de la masse molaire pour les corps purs

➤ Equation de Herch

$$\text{Log } M = 0,0019764.T_{eb} + 1,939436 + \log(2.15 + n_D^{20}) \quad (1.10)$$

Avec :

M : masse molaire.

T_{eb} : température d'ébullition (°C)

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

IV.1.3.3. Estimation de la masse molaire pour les fractions pétrolières

➤ Corrélation de Riazi Daubert

$$M = 204,38.T_{eb}^{0,118} .Sg^{1,88} .\exp(0,00218.T_{eb}) .\exp(-3,07.SpGg) \quad (1.11)$$

Avec :

M : masse molaire.

T_{eb} : température d'ébullition (°R).

SpGg : specific gravity 60/60°F.

IV.1.4. Le facteur de caractérisation Kuop

IV.1.4.1. Définition [2]

Nelson, Watson et Murphy ont proposé en 1937 une formule qui définit le facteur de caractérisation Kuop pour pouvoir rendre compte de la tendance de la fraction pétrolière ou du pétrole brut.

$$\text{Kuop} = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{SpGr} \quad (1.12)$$

Avec :

T_{eb} : température d'ébullition (°R).

SpGg : specific gravity 60/60°F.

IV.1.4.2. Estimation du Kuop pour les corps purs

Paraffines

$$k_{uop} = 2,4260137175.10^{-11}.T_{eb}^5 - 1,21846890315.10^{-8}.T_{eb}^4 + 2,15019659343.10^{-6}.T_{eb}^3 - 0,000119912635601.T_{eb}^2 - 0,00646445552237.T_{eb} + 13,5373346842 \quad (1.13)$$

Naphtènes

$$k_{uop} = 1,46342390492 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^5 + 8,90359434991 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^4 + 0,000208788629793 \cdot T_{eb}^3 + 0,023427596214 \cdot T_{eb}^2 - 1,24158196238 \cdot T_{eb} + 35,7102193211 \quad (1.14)$$

Aromatiques

$$k_{uop} = -2,71 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^5 + 8,90359434991 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^4 + 0,000208788629793 \cdot T_{eb}^3 + 0,023427596214 \cdot T_{eb}^2 - 1,24158196238 \cdot T_{eb} + 35,7102193211 \quad (1.15)$$

avec

T_{eb} : température d'ébullition ($^{\circ}C$)

IV.1.4.3. Estimation du Kuop pour les fractions pétrolières

➤ **Corrélation Skander Chitour**

$$K_{uop} = a + b \cdot N + c \cdot N^2 + d \cdot N^3 + e \cdot N^4 \quad (1.16)$$

N : nombre d'atomes de carbones.

Les constantes a , b , c , d , e sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudiée.

IV.1.5. Indice de réfraction

IV.1.5.1. Définition [2]

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 « i » 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.

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = \text{cst} \quad (1.17)$$

avec :

n : indice de réfraction

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer à l'aide d'un réfractomètre

IV.1.5.2. Estimation de l'indice de réfraction

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction de fractions pétrolières, parmi elles nous pouvons citer les corrélations suivantes

➤ **Equation de Lipkin et Martin**

$$n_D^{20} = \frac{68,878 \cdot d - 0,4044 \cdot A \cdot d - 0,797 \cdot A + 139,566}{5,543 \cdot d - 0,746 \cdot A + 126,683} \quad (1.18)$$

avec :

M : masse molaire

$$A = 55,3 + 3516/(M+12)$$

IV.1.6. La température d'ébullition

IV.1.6.1. Définition [1]

L'ébullition est le passage de l'état liquide à l'état vapeur à une température et sous une pression constante. La température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres, et pour des mesures des températures d'ébullition supérieures à 500° C on utilise des couples thermoélectriques. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation et ceci sur la base de l'hypothèse d'additivité ou de corrélations.

IV.1.6.2. Estimation des températures d'ébullition des corps purs

Les températures des corps purs sont tabulées dans les Hand book. Elles peuvent être également estimées par plusieurs équations dont les plus connues sont:

➤ **Equation de Sudgen**

$$T_{eb} = \frac{637 \cdot (R_d) + B}{[P]} \quad (1.19)$$

cette équation est basée sur la contribution de groupe

T_{eb} : température d'ébullition normale (K).

B : constante qui est fonction de la famille chimique du composé.

R_d et [P] sont des contributions de groupes respectivement de la réfraction molaire et du parachor

➤ **Corrélation de ZidelKheir-Chitour**

$$(T_{eb})_N = (T_{eb})_6 + P \cdot [1 - K^{(N-6)}] \quad (1.20)$$

T_{eb} : température d'ébullition (°C).

N : nombre d'atome de carbone (N>6)

P, K : constantes qui varient selon la famille des hydrocarbures.

Le maximum d'erreur atteint est de 3%.

Les valeurs de P et K sont données dans le tableau suivant

Tableau (1): Valeur de P et K pour les différentes familles.

Famille	paraffines	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
K	0.9489519	0.945127	0.947521	0.9462879
P	535.3766	523.1084	533.0441	508.363

IV.1.6.3. Estimation des températures d'ébullition des mélanges de corps purs

La température d'ébullition est considérée comme une propriété additive pour un mélange de composition connue, en première approximation nous appliquons la formule suivante :

$$T_{eb(\text{mélange})} = \sum X_i \cdot T_{eb(i)} \quad (1.21)$$

$T_{eb(i)}$: température d'ébullition du constituant i

$T_{eb(\text{mélange})}$: température d'ébullition du mélange

X_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange.

IV.1.6.4. Estimation des températures d'ébullition des fractions pétrolières

La température d'ébullition n'a pas de sens pour un mélange, puisque celui-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur dans un intervalle de températures plus ou moins large, selon la température d'ébullition des constituants.

Nous pouvons l'estimer si d'autres grandeurs physiques sont disponibles ou si la composition par familles chimiques est connue. Dans ce cas, nous admettons que la fraction est constituée de trois hydrocarbures purs appartenant aux trois familles de référence, et déterminons les températures d'ébullition de ces composés à partir des corrélations des corps purs. Par la suite, nous évaluons la température moyenne de la fraction en appliquant la loi d'additivité comme suit :

➤ Additivité

$$T_{\text{mav}} = T_{\text{mavP}} \cdot X_P + T_{\text{mavN}} \cdot X_N + T_{\text{mavA}} \cdot X_A \quad (1.22)$$

➤ Riazi et Daubert

$$T_{\text{mav}} = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (1.23)$$

(θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que (M,I);(M,CH) et (M, SpGr) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.

➤ A partir du facteur de caractérisation

$$T_{\text{mav}} (^{\circ}\text{R}) = (K_{uop} \cdot \text{SpGr})^3 \quad (1.24)$$

T_{mav} : température d'ébullition de la fraction pétrolière

K_{uop} : facteur de caractérisation.

SpGr : specific gravity

V. Les méthodes physico-chimiques de séparation

V. 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 telles que sulfonation, nitration etc...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.

V.2. Les méthodes physiques

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques : elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, l'alcane cycliques 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 alcyliques, substituant alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

V.2.1. Les méthodes spectrographiques

Ces 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.

V.2.2. La spectrographie infrarouge

La spectrographie infrarouge permet de déterminer les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C et tout les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C₁₀. Cependant, cette méthode devient de moins au moins applicable entre 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 [9].

V.2.3. La 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 diphényle et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes.

V.2.4. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse de 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.

V.3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles

V.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) [5]

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 passage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. 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. 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).

Les différents composants sont indiqués ci-dessous :

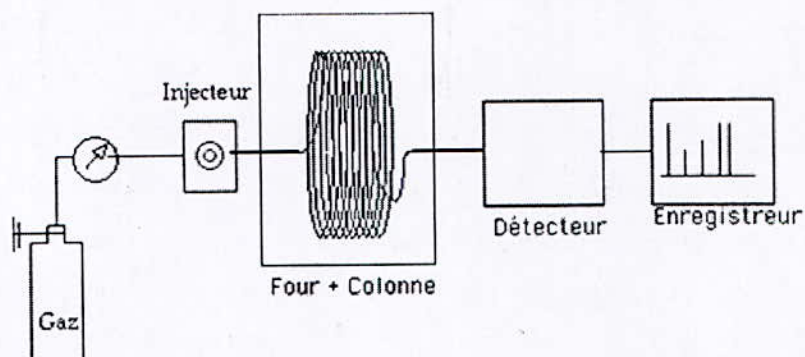


Figure (1): différents composants de l'appareil CPG

Les détecteurs peuvent être :

- non spécifiques : catharomètre, détecteur à ionisation de flamme, photomètre de flamme
- spécifique : détecteur thermoionique, par capture d'électrons.

Cette méthode a connu un développement très important depuis 1950, mais il faut reconnaître que la HPLC la concurrence sérieusement.

V.3.2. La chromatographie en phase liquide [9]

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 cependant 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.

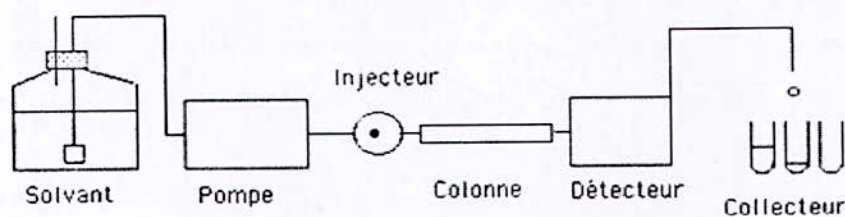


Figure (2) : différents composants de l'appareil HPLC

V.3.3. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [2]

L'adsorption d'énergie de radiations est utilisée dans la RMN, qui est liée aux propriétés magnétiques des noyaux. La technique consiste à mettre en résonance un noyau magnétique placé dans un champ magnétique d'une vibration électromagnétique de fréquence bien déterminée et en appliquant un champ électrique oscillant à des fréquences radio bien déterminées. C'est la résonance magnétique protonique qu'on utilise le plus souvent pour les études des composés organiques, y compris le pétrole. La RMN présente un intérêt particulier du point de vue de l'étude des fractions pétrolières à point d'ébullition élevé.

V.3.5. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association GC-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

L'exploitation de ces spectres (couplage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilise-t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres qui comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres [2].

VI. Méthode de détermination de la composition

Pour la détermination des compositions des fractions pétrolières, plusieurs méthodes prédictives ont été développées, dans ce qui suit nous citerons quelques-unes d'entre elles.

VI. 1. Méthode de El-Hadi -Chitour [2]

Ces corrélations sont basées sur la connaissance de trois paramètres : la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction ; ces corrélations donnent des résultats acceptables pour des fractions légères, non complexes (pas d'isomères), et sont donc d'un emploi limité.

La méthode proposée est basée sur l'utilisation de la régression multilinéaire des compositions X_p , X_N , X_A , sur les différentes grandeurs physiques. En utilisant cette méthode et en partant

des données de composition connue pour des fractions pétrolières analysées par chromatographie en phase gazeuse, El-Hadi et Chitour proposent d'utiliser les grandeurs connues suivantes :

-Le facteur de caractérisation K_{uop} défini comme suit :

$$K_{uop} = \frac{T_{eb}^{1/3}}{Sp.Gr} \quad (1.25)$$

Où T_{eb} : température donnée en degré Rankine

$Sp.Gr$: specific gravity à 60°F.

- le rapport en masse, carbone/hydrogène(C/H) défini par :

$$C/H = 100 / [42.5531.K_{uop} - 0.0022248.T_{eb} (^{\circ}R) - 14.77732618] - 1 \quad (1.26)$$

-l'indice de corrélation, est défini par :

$$CI = 87552 / T_{eb} (^{\circ}R) + 473.7.Sp.Gr - 456.8 \quad (1.27)$$

-la refractivity intercept R_i définie par :

$$R_i = n - \left(\frac{d}{2} \right) \quad (1.28)$$

n : étant l'indice de réfraction ; d : la densité pris à 20°C.

Deux nouveaux facteurs caractéristiques ont été proposés par les auteurs :

Molecular weight-refractive index function (Mnf), défini par:

$$Mnf = \frac{\sqrt[3]{10.M}}{n - 1} \quad (1.29)$$

Boiling point- réfractive index function (Tnf), défini par:

$$Tnf = \frac{\sqrt[3]{T_{eb} (^{\circ}R)}}{n - 1} \quad (1.30)$$

En appliquant les méthodes de régression linéaire sur un grand nombre de fractions

Pétrolières, les auteurs proposent les corrélations suivantes :

- pour les fractions légères et moyennes ($T_{eb} < 200^{\circ}C$) :

$$X_p = -416,898 + 48,867.S - 4,1512.Mnf + 45,1098.K_{uop} \quad (1.31)$$

$$X_N = 887,844 - 414,141.S + 1158824.Mnf - 70,0346.K_{uop} \quad (1.32)$$

$$X_A = -399,86 + 380,077.S - 7,85156.Mnf + 27,2769.K_{uop} \quad (1.33)$$

- pour les fractions lourdes ($T_{eb} > 200^{\circ}C$) :

$$X_p = -659,5 + 15,83.S - 72,88.Tnf + 72,88.K_{uop} + 0,4014.C/H \quad (1.34)$$

$$X_N = 1171.6 + 154.2.S + 28,09.T_{nf} - 131,18.K_{uop} - 47,4145.C/H \quad (1.35)$$

$$X_A = -413.8 - 362,93.S - 12,33.T_{nf} + 58,54.K_{uop} - 47,0650.C/H \quad (1.36)$$

VI. 2. Méthode Riazi-Daubert

➤ Méthode S.m R_i C/H

-pour M<200(fractions légères) :

$$P\% = 373,87 - 408,29.SpGr + 1,4772.m \quad (1.37)$$

$$N\% = -150,27 + 210,152.SpGr - 2,388.m \quad (1.38)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad (1.39)$$

-pour M>200(les fractions lourdes) :

$$P\% = 198,42 - 27,722.R_i - 15,643.C/H \quad (1.40)$$

$$N\% = 59,77 - 76,174.R_i + 6,800498.m.C/H \quad (1.41)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad (1.42)$$

$$m = M.(n_D^{20} - 1,475) \quad (1.43)$$

$$C/H = \frac{100}{2,55312.K_{uop} - 0,0022248.T_{eb}(R) - 14,77732618} - 1 \quad (1.44)$$

Avec

M : masse molaire.

n_D^{20} : indice de réfraction.

➤ Méthode VG :

- pour les fractions légères et moyennes (M<200)

$$P\% = 1335,9 + 1445,91.R_i + 141,344.VGF \quad (1.45)$$

$$N\% = 2398,25 - 2333,304.R_i + 81,517.VGF \quad (1.46)$$

$$A\% = 100 - (\%P + \%A) \quad (1.47)$$

- pour les fractions lourdes (M>200)

$$P\% = 257,37 + 101,33.R_i - 357,3.VGC \quad (1.48)$$

$$N\% = 246,4 - 367,01.R_i + 196,312.VGC \quad (1.49)$$

$$A\% = 100 - (\%P + \%A) \quad (1.50)$$

avec

R_i : refractivity intercept défini par ailleurs

VGF : facteur de caractérisation pour les hydrocarbures légers et moyens, il est donné par l'une des corrélations suivantes

$$\text{VGF} = -1,816 + 3,484 \cdot \text{SpGr} - 0,1156 \cdot \text{Ln } v_1 \quad (1.51)$$

$$\text{VGF} = -1,948 + 3,535 \cdot \text{SpGr} - 0,1613 \cdot \text{Ln } v_2 \quad (1.52)$$

VGC : facteur de caractérisation pour les hydrocarbures visqueux, proposé par Hill et Coasts en 1928, il est donné par l'une des formules suivantes

$$\text{VGC} = \frac{10 \cdot \text{SpGr} - 1,0752 \cdot \log(V_1 - 38)}{10 - \log(V_1 - 38)} \quad (1.53)$$

$$\text{ou } \text{VGC} = \frac{\text{SpGr} - 0,24 - 0,022 \cdot \log(V_1 - 35,5)}{0,755} \quad (1.54)$$

SpGr : specific gravity à 60/60°F

v_1 : viscosité cinématique à 100°F en cSt

v_2 : viscosité cinématique à 210°F en cSt

V_1, V_2 : les viscosités en Saybolt Universal viscosity SSU, respectivement à 100 °F et 210 °F

VI. 3. Méthode n.d.PA

$$\text{P}\% = 1039,4n_{20} - 470,4.d_{20} - 0,315.PA - 1094,3 \quad (1.55)$$

$$\text{N}\% = -1573,3.n_{20} + 840,15.d_{20} - 0,4619.PA + 1662,2 \quad (1.56)$$

$$\text{A}\% = 100 - (\text{P}\% + \text{N}\%) \quad (1.57)$$

VI.4. Méthode n-d-M de Van Nest et Van Western

-pour les fractions liquides (n et d mesurés à 20 °C) :

$$V = 2,51.(n - 1,475) - (d - 0,8510) \quad (1.58)$$

$$W = (d - 0,851) - 1,11.(n - 1,475) \quad (1.59)$$

$$V > 0 : \%C_A = 430.V + 3660/M \quad (1.60)$$

$$\text{et } R_A = 0,44 + 0,55.M.V \quad (1.61)$$

$$V < 0 : \%C_A = 670.V + 3660/M \quad (1.62)$$

$$\text{et } R_A = 0,44 + 0,08.M.V \quad (1.63)$$

$$W > 0 : \%C_R = 820.W - 3.S + 10000/M \quad (1.64)$$

$$\text{et } R_T = 1,33 + 0,146.M.(W - 0,005.S) \quad (1.65)$$

$$W < 0 : \%C_R = 1440.W - 3.S + 10600/M \quad (1.66)$$

$$\text{et } R_T = 1,33 + 0,180.M.(W - 0,005.S) \quad (1.67)$$

Ces valeurs permettent d'aboutir à la connaissance de :

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A \quad (1.68)$$

$$\%C_P = 100 - \%C_R \quad (1.69)$$

$$R_N = R_T - R_A \quad (1.70)$$

avec :

$\%C_A$, $\%C_N$, $\%C_A$: les pourcentages de carbone paraffiniques, naphthéniques et aromatiques.

R_N , R_T , R_A : Les nombres de cycles totaux, naphthéniques et aromatiques.

S : la teneur en soufre exprimée en pourcentage massique.

VII. Les points d'aniline, de cyclohexane et de décane

VII .1. Définitions et principes

VII .1.1 Le point d'aniline

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

Deux volumes définis d'aniline et du produit à examiner sont placés dans un tube et mélangé mécaniquement.

Le mélange est généralement chauffé, jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule puis refroidie à vitesse définie. Le point d'aniline est la température à laquelle apparaît un trouble net.

Il existe trois méthodes de mesure du point d'aniline :

Méthode en tube scellé.

Méthode en tube ouvert (que nous allons utiliser pour nos mesures).

Méthode en couche mince.

VII.1.2 Le point de cyclohexane et de décane

Par analogie au point d'aniline, le point du cyclohexane est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux de cyclohexane ou de décane et de produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifeste par l'apparition du point trouble plus au moins net.

VII .2. Description de la méthode expérimentale utilisée

La détermination du point d'aniline est régit par la norme américaine NF T 60-104.

Appareillage

- 1)- Un tube à essai en verre résistant à la chaleur (fig. 3).
- 2)- Une jaquette fabriquée en verre résistant à la chaleur.
- 3)- Un agitateur en fil d'acier . Il doit comporter à sa partie inférieure un anneau. La longueur de l'agitateur. L'agitation peut être faite à la main ou par tout dispositif mécanique approprié.
- 4)- Un dispositif de chauffage ou de refroidissement: bain de liquide, non aqueux, non volatil et transparent, ou tout autre dispositif permettant le chauffage ou le refroidissement.
Ne pas utiliser l'eau comme agent de chauffage ni comme agent de refroidissement : l'aniline étant hygroscopique, il pourrait s'ensuivre des résultats erronés.
- 5)- Des pipettes de $10 \text{ ml} \pm 0,04 \text{ ml}$ et de $5 \text{ ml} \pm 0,02 \text{ ml}$. Prévoir une poire d'aspiration en caoutchouc à adapter à l'une des pipettes de 10 ml pour prélever l'aniline.
- 6)- Une balance de laboratoire précise au centigramme, permettant de peser le tube et la prise d'essai lorsque cette dernière ne peut être pipetée.
- 7)-Des thermomètres.

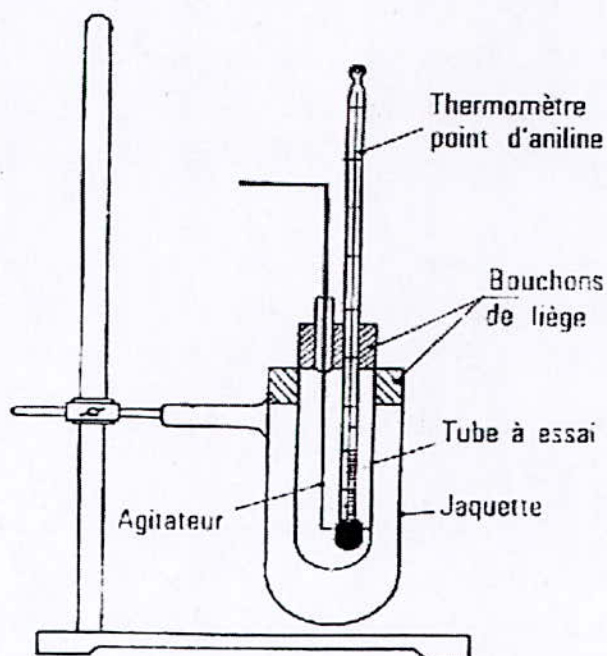


Figure (3) : Appareil à point d'aniline, du cyclohexane et du décane

Mode opératoire

- 1)- Nettoyer et sécher l'appareil.
- 2)- Pipeter 10 ml d'aniline et 10 ml d'échantillon sec dans le tube muni de la jaquette à air et équipé de l'agitateur et du thermomètre. Si le produit est trop visqueux pour être pipeté, en peser à 0,01 g près, une quantité correspondant à 10 ml à la température ordinaire.
- 3)- Centrer le thermomètre dans le tube à essai de manière que son trait d'immersion se trouve au niveau du liquide et s'assurer que le réservoir ne touche pas les parois du tube.
- 4)- Agiter rapidement le mélange en donnant au mouvement de l'agitateur une amplitude de 50 mm environ pour éviter toute inclusion de bulles d'air et, si cela est nécessaire, chauffer en appliquant directement la source de chaleur sur la jaquette, de manière à faire monter la température d'environ 1°C à 3°C par minute jusqu'à ce qu'une miscibilité complète soit obtenue. Tout en poursuivant l'agitation, laisser le mélange refroidir lentement, à raison de 0,5°C à 1,0°C par minute. Poursuivre le refroidissement en maintenant l'agitation. A l'apparition d'un trouble net, noter la température du thermomètre.
- 5)- Si le mélange est complètement miscible à la température ordinaire, substituer un bain de refroidissement non aqueux à la source de chaleur.
- 6)- Répéter l'essai en chauffant et refroidissant alternativement jusqu'à ce que les lectures thermométriques satisfassent aux conditions indiquées.

VIII. Méthodes de calcul du point d'aniline**VIII.1. Estimation du point d'aniline pour les corps purs****VIII.1.1. Corrélations de Dermoune Chitour**

Paraffines : $35 < T_{eb} < 175^{\circ}\text{C}$

$$PA = -5,2905463 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^5 + 2,8926847 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^4 - 0,0006007 \cdot T_{eb}^3 + 0,0594428 \cdot T_{eb}^2 - 2,7726258 \cdot T_{eb} + 116,9883676 \quad (1.71)$$

naphènes : $50 < T_{eb} < 185^{\circ}\text{C}$

$$PA = -2,1391391 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^5 + 1,8588985 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^4 - 0,0042406 \cdot T_{eb}^3 + 0,4509930 \cdot T_{eb}^2 - 22,2499272 \cdot T_{eb} + 421,421921 \quad (1.72)$$

aromatiques : $80 < T_{eb} < 185^{\circ}\text{C}$

$$PA = -2,282489 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^4 + 0,00013276 \cdot T_{eb}^3 - 0,0285984 \cdot T_{eb}^2 + 2,7443594 \cdot T_{eb} - 112,1688437 \quad (1.73)$$

avec :

PA : point d'aniline (°C)

T_{eb} : température d'ébullition (°C)

VIII.1.2. Corrélations de Bouamara Chitour $200 < T_{eb} < 340^{\circ}\text{C}$

➤ Corrélation de type $PA = f(T_{eb})$:

$$PA = 31,13.10^{-8}.T_{eb}^3 - 1,73.10^{-3}.T_{eb}^2 + 23,45.10^{-4}.T_{eb} + 95,30 \quad (1.74)$$

$$PA = -12,36.10^{-7}.T_{eb}^3 + 1,87.10^{-3}.T_{eb}^2 - 70,82.10^{-2}.T_{eb} + 109,6 \quad (1.75)$$

$$PA = -2,03.10^{-5}.T_{eb}^3 + 0,044.T_{eb}^2 - 31,35.T_{eb} + 7257,8 \quad (1.76)$$

➤ Corrélation de type $PA = f(T_{eb}, d)$:

Paraffines

$$PA = -14,60 + 0,191.T_{eb} + 1,218.10^{-3}.d \quad (1.77)$$

Naphtènes

$$PA = 3914,8 + 0,586.T_{eb} + 5068,5.d \quad (1.78)$$

Oléfines

$$PA = -176,1 + 0,193.T_{eb} + 174,63.d \quad (1.79)$$

Aromatiques

$$PA = -247,61 + 0,779.T_{eb} - 247,29.d \quad (1.80)$$

VIII.1.3. Corrélations de Skander-Chitour

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant le point d'aniline en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les n-paraffines, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes .

$$PA = a + \frac{b}{\left(1 + \frac{N}{c}\right)^d} \quad (1.81)$$

Tableau (2) : valeurs des constantes a, b, c, d, de la corrélation de Skander-Chitour

PA(°C)	a	B	c	D
n-paraffines	333,64213	97,486266	22,396911	-2,0066929
Naphtènes	296,00338	97,638592	12,98634	-2,7272983
Aromatiques	237,028	634,49156	50,006516	-2,3028448

VIII .1.4.Corrélations de Merghache

Paraffines

$$PA=f(T_{eb})$$

$$60 \leq T_{eb} \leq 440^{\circ} C$$

$$PA = 4,28128 + 0,45083.T_{eb} - 0,0011985.T_{eb}^2 + 1,24809.10^{-6}.T_{eb} \quad (1.82)$$

$$PA=f(d)$$

$$0,660 \leq d \leq 0,786$$

$$PA = 1276,14 - 3581,4.d + 2655,84.d^2 \quad (1.83)$$

Naphènes

$$PA=f(T_{eb})$$

$$81 \leq T_{eb} \leq 360^{\circ} C$$

$$PA = -30,1681 + 0,18567.T_{eb} \quad (1.84)$$

$$PA=f(d)$$

$$0,770 \leq d \leq 0,890$$

$$PA = -79,1753 + 150,831.d \quad (1.85)$$

Aromatiques

$$PA=f(T_{eb})$$

$$80.1 \leq T_{eb} \leq 420.0^{\circ} C$$

$$PA = -66,2885 - 0,0255131.T_{eb} + 0,000451.T_{eb}^2 \quad (1.86)$$

$$PA=f(d)$$

$$0,850 \leq d \leq 1,010$$

$$PA = -8133,3 - 17663,6.d + 9545,08.d^2 \quad (1.87)$$

VIII .2. Estimation du point d'aniline pour les fractions pétrolières

VIII .2.1. Corrélation de R.P Walsh et J.V Mortimer

Le point d'aniline d'une fraction pétrolière peut être estimé par deux corrélations établies par R.P Walsh et J.V Mortimer.

$$PA = -204,9 - 1,498.N_{50\%} + \frac{100,5.N_{50\%}^{1/3}}{d} \quad (1.88)$$

avec :

PA : point d'aniline ($^{\circ}C$)

$N_{50\%}$: nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50%

d : densité de la fraction pétrolière

VIII .2.2. Corrélation de Robert

La corrélation est de la forme suivante :

$$PA = \frac{M - 1705,45.n_d^{20} - 792,93.d_4^{20} + 3287}{4,553} + 273,15 \quad (1.89)$$

VIII .2.3 Corrélation de Merghache :

$$PA = f(T_{eb})$$

$$T_{eb} \leq 375^\circ\text{C}$$

$$PA = 32,7632 * \exp(0,00178607 . T_{eb}) \quad (1.90)$$

$$PA = f(\text{SpGr})$$

$$\text{SpGr} \leq 0,8539$$

$$PA = 3,54184 . \exp(3,93098 . \text{SpGr}) \quad (1.91)$$

Avec :

T_{eb} : température d'ébullition ($^\circ\text{C}$).

PA : point d'aniline ($^\circ\text{C}$).

VIII .2.4. Loi d'additivité

On peut utiliser les corrélations de Bouamara Chitour et Dermoune Chitour selon l'intervalle de température considérée. En connaissant la composition des fractions pétrolières et en admettant l'additivité du point d'aniline, nous pouvons utiliser l'équation suivante :

$$PA_m = PA_p . X_p + PA_N . X_N + PA_A . X_A \quad (1.92)$$

Avec :

PA_m : point d'aniline de la fraction pétrolière

PA_p, PA_N, PA_A : point d'aniline de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphtène ou un aromatique.

IX. Méthodes de détermination du point de cyclohexane et de décane**IX.1. Estimation pour les corps purs****IX.1.1 Corrélation de Merghache**➤ **Point du cyclohexane**

Paraffines

$$PC = f(T_{eb})$$

$$60 \leq T_{eb} \leq 174^{\circ}C$$

$$PC = -41,5318 + 0,159565.T_{eb} \quad (1.93)$$

$$PC = f(d)$$

$$0,660 \leq d \leq 0,734$$

$$PC = -720868 + 4154680.d - 8788690.d^2 + 8343500.d^3 - 2968140.d^4 \quad (1.94)$$

Naphènes

$$PC = f(T_{eb})$$

$$81 \leq T_{eb} \leq 186^{\circ}C$$

$$PC = 805,493 - 4,0328.T_{eb} + 0,005167.T_{eb}^2 \quad (1.95)$$

$$PC = f(d)$$

$$0,770 \leq d \leq 0,890$$

$$PC = 1464,59 - 3662,88.d - 2320,51.d^2 \quad (1.96)$$

Aromatiques

$$PC = f(T_{eb})$$

$$80,1 \leq T_{eb} \leq 218,0^{\circ}C$$

$$PC = -68867,2 + 674,842.T_{eb} - 2,46515.T_{eb}^2 + 0,0039797.T_{eb}^3 - 2,3948.T_{eb}^4 \quad (1.97)$$

$$PC = f(d)$$

$$0,850 \leq d \leq 1,010$$

$$PC = 2759,07 - 5976,73.d - 3285,4.d^2 \quad (1.98)$$

➤ **Point de décane**

Paraffines

$$PD = f(T_{eb})$$

$$69 \leq T_{eb} \leq 174^{\circ}C$$

$$PD = -102,977 + 0,420578.T_{eb} - 0,000457912.T_{eb}^2 \quad (1.99)$$

$$PD = f(d)$$

$$0,660 \leq d \leq 0,722$$

$$PD = -720868 + 4154680.d - 8788690.d^2 + 8343500.d^3 - 2968140.d^4 \quad (1.100)$$

Naphtènes

$$PD = f(T_{eb})$$

$$100 \leq T_{eb} \leq 186,0^\circ\text{C}$$

$$PD = 3942,67 - 29,9476.T_{eb} + 0,0755752.T_{eb}^2 - 6,28018.10^{-5}.T_{eb} \quad (1.101)$$

$$PD = f(d)$$

$$0,770 \leq d \leq 0,890$$

$$PD = -1188,73 + 2787,52.d - 1572,69.d^2 \quad (1.102)$$

Aromatiques

$$PD = f(T_{eb})$$

$$80,1 \leq T_{eb} \leq 218,0^\circ\text{C}$$

$$PC = 51824,3 - 497,974.T_{eb} + 1,78369.T_{eb}^2 - 0,00282267.T_{eb}^3 + 1,66619.10^{-6}.T_{eb}^4 \quad (1.103)$$

$$PD = f(d)$$

$$0,860 \leq d \leq 1,010$$

$$PD = 4032,14 - 8670,83.d - 4681,33.d^2 \quad (1.104)$$

IX.1. Estimation pour les fractions pétrolières :

➤ Point du cyclohexane

$$PC = f(T_{eb})$$

$$T_{eb} \leq 375^\circ\text{C}$$

$$PC = -89,68 + 3,49424.T_{eb} - 0,0313822.T_{eb}^2 + 0,0001086605.T_{eb}^3 - 1,27018.10^{-7}.T_{eb}^4 \quad (1.105)$$

$$PC = f(\text{SpGr})$$

$$\text{SpGr} \leq 0,8539$$

$$PC = 1,81956.10^7 - 1,17159.10^8 \text{SpGr} + 3,01476.\text{SpGr}^2 - 3,87521.10^8.\text{SpGr}^3 + 2,488826.10^8.\text{SpGr}^4 - 6,38467.10^7.\text{SpGr}^5 \quad (1.106)$$

➤ Point de décane

$$PD = f(T_{eb})$$

$$T_{eb} \leq 375^\circ\text{C}$$

$$PD = -61,5281 + 1,70842.T_{eb} - 0,001154.T_{eb}^2 + 2,11105.10^{-5}.T_{eb}^3 \quad (1.107)$$

$$d=f(\text{SpGr})$$

$$\text{SpGr} \leq 0,8539$$

$$\begin{aligned} \text{PD} = & -121784 + 472576.\text{SpGr} - 610172.\text{SpGr}^2 \\ & + 3262125.\text{SpGr}^3 \end{aligned} \quad (1.108)$$

Chapitre II

**Etablissement de nouvelles
corrélations de contribution de
groupes pour les hydrocarbures purs**

I. Introduction

Les méthodes de contributions de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable, vu la fiabilité des résultats qu'ils fournissent. Cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes [8].

Dans le cadre de notre recherche, nous nous sommes proposés pour établir de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour la prédiction des point d'aniline, point de cyclohexane et point de décane des corps purs.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes attachés à développer trois corrélations, chacune d'elles permet de calculer le point d'aniline, le point de cyclohexane, le point de décane des hydrocarbures purs de type : n-paraffines, iso-paraffines, naphènes et aromatiques. Pour mettre au point ces corrélations, nous avons adopté la démarche suivante :

II. Démarche suivie

II.1. Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte de données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques normales paraffines, naphènes, aromatiques à partir des banques de données de la littérature, mais également à partir de mesures expérimentales au laboratoire.

II.2. Définition des groupements structuraux [5]

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.

-CH ₃	-CH ₂ -	caractéristique des normales paraffines		
-CH<	>C<	caractéristique des paraffines ramifiées		
=CH ₂	=CH-	=C<	=C=	caractéristique des alcènes

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.

Pour différencier entre certaines molécules tels que les isomères de position, nous avons introduit des facteurs correctifs suivants :

- Effets de proximité due à la présence de groupements de type $-CH_3$:

$C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)$

$C(CH_3)C(CH_3)$, $C(CH_3)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_2C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2C(CH_3)_3$

- Corrections dues au cycle saturé (cas des naphènes).

- Corrections dues aux différences de position cis et trans dans les molécules de types naphènes.

- Corrections dues au noyau aromatique.

- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées (position méta, ortho, para), trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées [7].

11.3. Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée

Une fois les données des propriétés disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons 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 :

$$F(\theta) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n \quad (2.1)$$

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 eux 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 deux termes correctifs.

La forme généralisée de l'équation a été établie de façons 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 qu'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée.

Ou encore on modifie le forme de la fonction F :

- $F(\theta) = \theta$

- $F(\theta) = \exp(\theta/p)$

- $F(\theta) = (1/\theta)^p$

- $F(\theta) = (M/\theta)$

- $F(\theta) = (T_{eb}/\theta)$

Où

θ : la propriété étudiée

M : la masse molaire

T_{eb} : température ébullition

p : une constante dont la valeur est obtenue également par régression

Les vingt équations doivent être testées et à la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupe sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données 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 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.[5]

Equation 1 $\theta = b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 2 $\exp\left(\frac{\theta}{p}\right) = b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 3 $\left(\frac{1}{\theta}\right)^p = b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 4 $\left(\frac{M}{\theta}\right) = b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 5 $\left(\frac{T_{eb}}{\theta}\right) = b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 6 $\theta = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 7 $\exp\left(\frac{\theta}{p}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 8 $\left(\frac{1}{\theta}\right)^p = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 9 $\left(\frac{M}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 10 $\left(\frac{T_{eb}}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$

Equation 7	$\exp\left(\frac{\theta}{p}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$		
Equation 8	$\left(\frac{1}{\theta}\right)^p = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$		
Equation 9	$\left(\frac{M}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$		
Equation 10	$\left(\frac{T_{eb}}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i$		

Equation 11 $\theta = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation 12 $\exp\left(\frac{\theta}{p}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation 13 $\left(\frac{1}{\theta}\right)^p = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation 14 $\left(\frac{M}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation 15 $\left(\frac{T_{cb}}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m$

Equation 16 $\theta = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n$

Equation 17 $\exp\left(\frac{\theta}{p}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n$

Equation 18 $\left(\frac{1}{\theta}\right)^p = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n$

Equation 19 $\left(\frac{M}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n$

Equation 20 $\left(\frac{T_{cb}}{\theta}\right) = a + b \cdot \sum \Delta\theta_i + c \cdot (\sum \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum \Delta\theta_i)^n$

III. Résultats obtenus

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement de trois corrélations pour le point d'aniline, le point de cyclohexane et le point de décane des hydrocarbures purs. Les résultats enregistrés pour les trois propriétés sont résumés dans les tableaux (4), (5), (6) respectivement.

Les valeurs des trois propriétés obtenues par expérience sont reportées dans le tableau

Tableau (3) : valeurs expérimentales des points d'aniline, de cyclohexane et de décane des hydrocarbures purs

	PA(K)	PC(K)	PD(K)
Paraffines :			
n-hexane	343,4	286,1	260
n-heptane	343,1	291,2	263
n-octane	344,1	294,08	364,8
n-nonane	347,1	297,4	265,8
n-décane	350,3	302	266,2
n-undécane	349,5	306	-

	PA(K)	PC(K)	PD(K)
n-dodécane	354,4	309,5	-
n-tridécane	360	312,8	-
n-tétradécane	359	-	274,1
n-Pentadécane	362,2	-	275,1
n-hexadécane	366,1	-	276,1
n-heptadécane	370	-	-
n-octadécane	370,9	-	-
n-nonadécane	375,2	-	-
naphtènes:			
cyclohexane	308	293,2	301
methylcyclohexane	315	294	298,05
ethylcyclohexane	315,8	293	304,3
isopropylcyclohexane	316,3	293	308,4
n-propylcyclohexane	-	-	306
1,1,3trimethylcyclohexane	-	-	301,3
n-butylcyclohexane	316,2	293,2	307,6
aromatiques :			
benzène	255	313,6	-
toluène	260	317,4	-
1,2-dimethylbenzène	-	319,1	-
1,4-dimethylbenzène	-	320,2	-
ethylbenzène	261	322,2	-
1,2,4-dimethylbenzène	-	319,1	-
n-isopropylbenzène	-	321,9	-
n- propylbenzène	262	322,4	-
n-butylbenzène	263	-	-
n-pentylbenzene	262	-	-
n-tétradecylbenzène	298	340,5	-

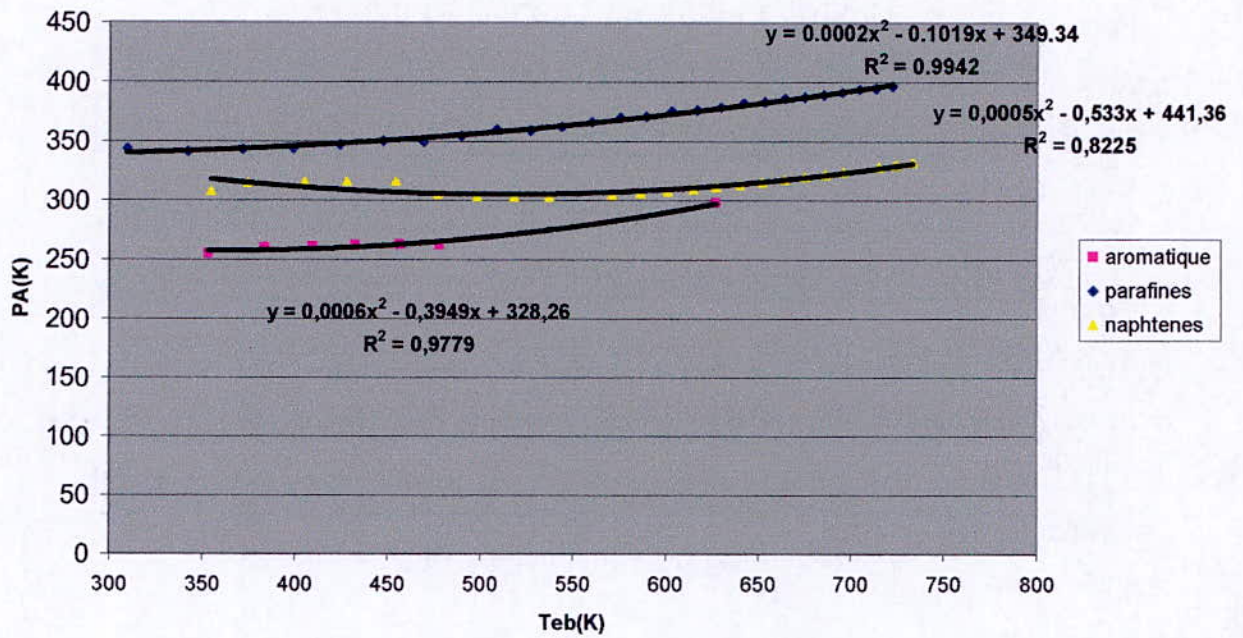


Figure (3): variation du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition des corps purs.

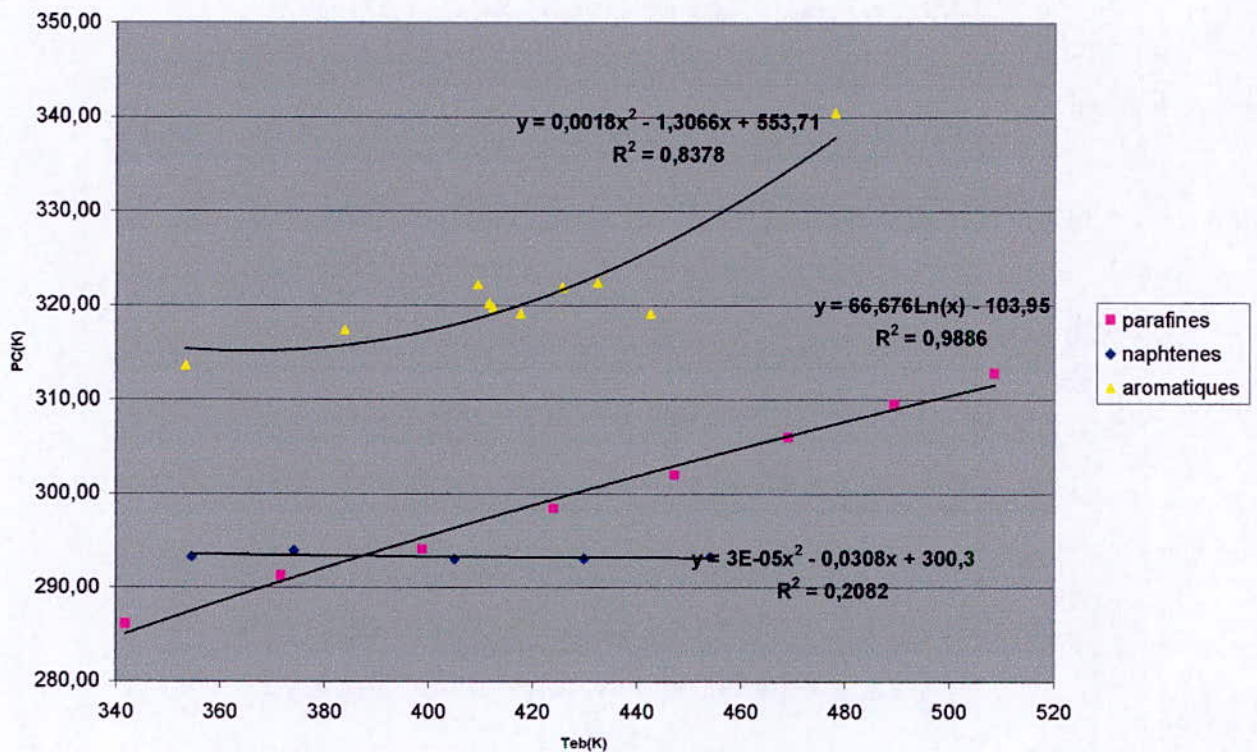


Figure (4): variation du point de cyclohexane en fonction de la température d'ébullition des corps purs.

On remarque le point du cyclohexane des naphènes et bas. Ce qui est normal Celui

des paraffines augmente avec la longueur de la chaîne. Il en est de même pour les aromatiques substitués.

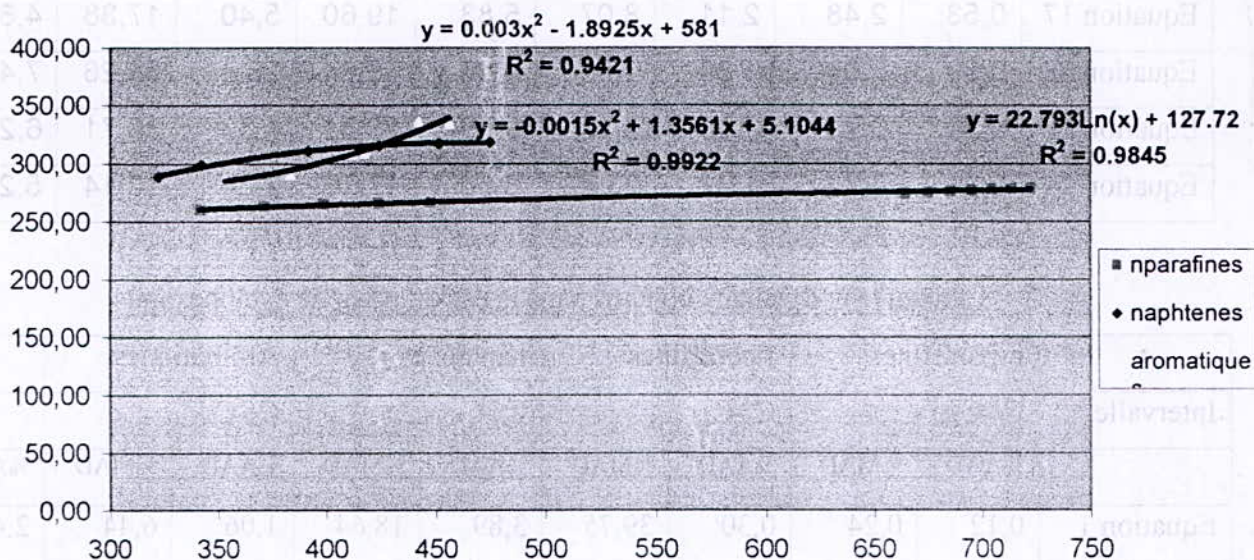


Figure (5): variation du point de décane en fonction de la température d'ébullition des corps purs.

Les points de décane sont élevés pour les trois familles avec cependant des points de décane plus faibles pour les paraffines.

Les écarts moyens enregistrés par les vingt équations testées sur les trois propriétés par rapport aux données de référence sont reportés dans les trois tableaux suivants :

Tableau (4) : Résultats obtenus dans le cas du point d'aniline

	n-paraffines		i-paraffines		naphthènes		Aromatiques		
Intervalle	C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₂₀		
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	moyenn e% AAD
Equation 1	0,41	1,30	1,69	6,76	3,87	52,24	2,18	27,21	3,01
Equation 2	0,36	1,72	1,81	7,20	4,30	29,96	2,39	19,44	3,27
Equation 4	1,78	6,04	2,55	12,92	6,07	15,35	35,14	84,99	9,82
Equation 5	4,18	15,70	5,19	10,52	8,32	31,67	2,25	24,51	7,78
Equation 6	0,41	1,31	1,69	6,79	3,74	38,18	10,64	80,40	4,20
Equation 9	1,78	6,04	2,56	12,91	7,41	52,80	3,34	19,87	5,73
Equation 10	5,13	15,71	5,19	25,56	4,30	29,96	2,28	27,16	6,11
Equation 11	1,78	3,21	1,70	6,81	3,66	10,97	1,55	9,93	3,28

Equation 12	0,38	2,03	1,89	7,53	5,50	22,53	6,58	15,45	4,53
Equation 15	0,21	0,79	1,53	7,77	8,61	19,77	2,53	13,22	5,27
Equation 17	0,53	2,48	2,11	8,07	5,83	19,60	5,40	17,38	4,65
Equation 18	0,39	2,04	1,89	7,56	4,83	16,84	28,44	54,26	7,48
Equation 19	0,20	0,71	2,00	5,12	9,69	22,81	4,33	36,71	6,26
Equation 20	0,21	0,76	1,52	23,43	8,58	17,76	2,34	13,14	5,25

Tableau (5) : Résultats obtenus dans le cas du point de cyclohexane

	n-paraffines		i-paraffines		naphtènes		Aromatiques		
Intervalle	C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₂₀		
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD
Equation 1	0,12	0,24	0,30	39,75	3,89	18,64	1,06	6,44	2,43
Equation 2	0,09	0,26	1,47	33,35	11,73	54,02	2,71	17,38	6,81
Equation 3	0,11	0,24	0,90	38,52	3,71	18,42	0,95	5,86	2,35
Equation 4	0,43	0,65	1,48	33,02	2,82	16,99	0,80	4,51	2,20
Equation 5	0,99	1,80	11,28	58,87	9,65	39,36	1,83	11,39	9,39

Equation 6	0,12	0,24	0,80	39,75	3,89	18,63	1,06	6,44	2,43
Equation 8	0,13	0,26	0,77	40,29	3,96	18,67	1,11	6,67	2,46
Equation 9	0,43	0,65	1,47	32,52	2,81	16,92	0,80	4,52	2,19
Equation 11	0,12	0,25	0,80	39,79	3,90	18,64	1,06	6,46	2,43
Equation 13	0,15	0,31	32,76	60,06	39,30	81,50	4,75	36,54	31,88
Equation 14	0,09	0,23	55,86	75,74	18,00	53,09	14,71	54,51	30,79
Equation 15	0,09	0,23	2,20	19,72	2,33	10,26	0,65	4,70	2,06
Equation 16	0,12	0,26	0,78	40,09	3,93	18,64	1,09	6,61	2,45
Equation 17	0,18	0,29	0,74	24,44	1,53	5,17	0,73	4,27	1,19

Tableau (6) : Résultats obtenus dans le cas du point de décane

	n-paraffines		i-paraffines		naphtènes		Aromatiques		
Intervalle	C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₂₀		C ₆ -C ₃₀		C ₆ -C ₂₀		
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD
Equation 1	2,03	11,01	0,39	4,82	25,55	64,83	3,62	10,80	14,16

Equation 3	2,03	10,92	0,39	4,80	0,75	2,98	4,12	13,24	1,84
Equation 4	4,07	10,45	0,42	2,41	1,32	5,38	12,20	72,47	4,06
Equation 6	2,03	11,01	0,39	4,82	0,74	2,90	3,04	9,41	1,67

➤ Sélection des meilleures corrélations de contribution de groupes

a)- Sélection d'une corrélation pour l'estimation du point d'aniline

Les résultats du tableau (4) montrent que les équations 1, 2, 6, 11, 17, 20 sont celles qui donnent les plus faibles écarts. De ce fait, nous les avons sélectionnées comme étant les meilleures corrélations. La meilleure corrélation sera basée sur le 2^{ième} critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. Sur la base de ce critère, nous avons retenu la 6^{ième} équation.

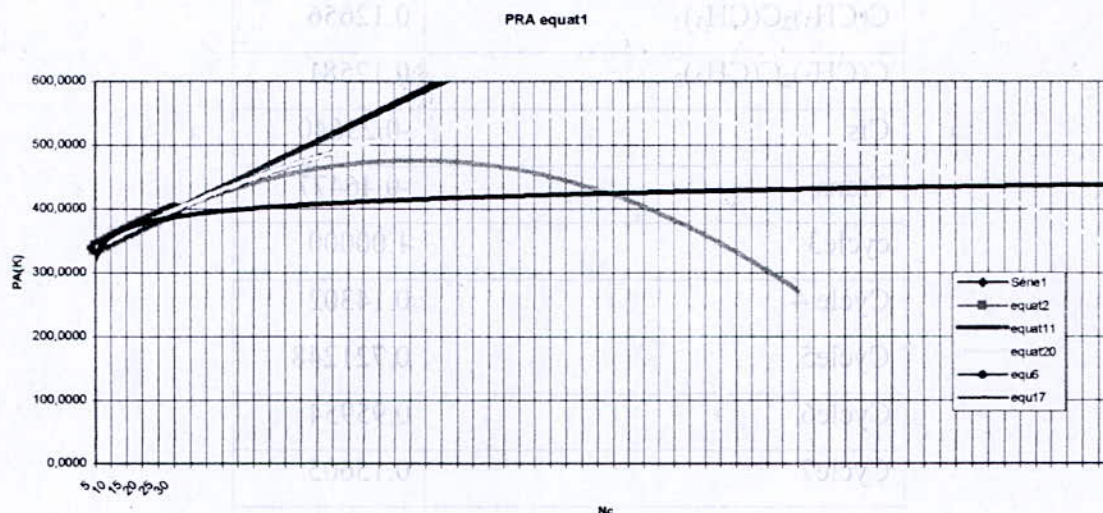


Figure (6) : 2^{ième} critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds.

➤ Paramètres de la corrélation sélectionnée

Propriété	Point d'aniline
Equation	Equ 06
a	-1.0230
b	-0.0799
c	0.0930
d	0.1972

m	1.0577
n	0.2550
-CH ₃	1.0577
-CH ₂ -	0.2550
-CH<	0.18966
>C<	0.19207
C(CH ₃) ₃	0.05767
C(CH ₃) ₂	0.01251
C(CH ₃) ₁	-0.02168
C(CH ₃)C(CH ₃)	0.05822
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	0.08119
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	0.08737
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	0.12656
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	0.12581
Cis	-0.23640
Trans	-0.46477
cycle3	1.00000
Cycle 4	0.14302
Cycle5	0.721248
Cycle6	0.95954
Cycle7	0.15605
Cycle8	0.40145
Cycle9	1.00000
Cycle10	1.14011
Cycle11	1.45141
Cycle12	1.80150
Cycle13	2.18992
Cycle14	2.57640
Cycle15	3.04168
Cycle16	3.55665
Cycle17	4.13570
Cycle18	4.80730
Cycle19	5.74536

Cycle20	7.18656
=CH ₂	-0.54846
=CH-	0.44023
=C<	1.50559
Substitution in position 1-2	-0.57623
Substitution in position 1-3	-0.69211
Substitution in position 1-4	-0.58882
Substitution in position 1-2-3	-1.00978
Substitution in position 1-2-4	-1.02343
Substitution in position 1-3-5	-1.46031
Substitution in position 1-2-5	-0.74328
Substitution in position 1-2-6	-0.84318
Substitution in position 1-3-4	-1.12154
Substitution in position 1-2-4-5	-1.59252
Substitution in position 1-2-3-4	-0.87403
Substitution in position 1-2-3-5	-1.27376
Substitution in position 1-2-3-4-5	1.45248

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature**

Pour étudier la fiabilité de la corrélation élaborée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux tables, avec ceux donnés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature

Tableau (7) : comparaison de la corrélation établie avec d'autres corrélations

	n-paraffines		naphtènes		aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	0,39	2,04	4,83	16,84	28,44	54,26
Corrélation de Dermoune-Chitour	4,69	30,14	33,15	38,96	68,46	53,75
Corrélation de Merghache-Chitour	8,39	10,25	10,18	17,63	32,99	34,34

Nous remarquons d'après ce tableau que notre corrélation, donne en général de meilleurs résultats en termes d'écarts moyens, particulièrement dans le cas des n-paraffines.

b)- Sélection d'une corrélation pour l'estimation du point de cyclohexane

Dans le cas du point de cyclohexane, nous avons choisi l'équation qui donne un minimum d'erreur. Soit, l'équation 17.

➤ **paramètres de la corrélation sélectionnée**

Propriété	Point de cyclohexane
Equation	Equ 17
p	3.31190
a	158.75850
b	19.90680
c	83.63920
d	35.21730
m	13,56272
n	2540.80710
-CH ₃	13.56270
-CH ₂ -	2540.80750
-CH<	-18.74888
>C<	-51.43176
C(CH ₃) ₃	-175.96609
C(CH ₃) ₂	-118.59885
C(CH ₃) ₁	-63.57684
C(CH ₃)C(CH ₃)	5.18756
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	5.12277
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	8.08724
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	3.30897
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	5.54142
Cis	-27.95591
Trans	-20.89934
cycle3	436.63901

Cycle 4	312.36690
Cycle5	183.18221
Cycle6	187.50801
Cycle7	280.89371
Cycle8	302.69510
Cycle9	323.02678
Cycle10	331.98477
Cycle11	1.00000
Cycle12	1.00000
Cycle13	1.00000
Cycle14	1.00000
Cycle15	1.00000
Cycle16	1.00000
Cycle17	1.00000
Cycle18	1.00000
Cycle19	1.00000
Cycle20	1.00000
=CH ₂	127.78328
=CH-	1.00000
=C<	95.642613
Substitution in position 1-2	-183.75351
Substitution in position 1-3	-174.87539
Substitution in position 1-4	-167.80406
Substitution in position 1-2-3	-367.49722
Substitution in position 1-2-4	-313.51013
Substitution in position 1-3-5	-287.26818
Substitution in position 1-2-5	1.00000
Substitution in position 1-2-6	1.00000
Substitution in position 1-3-4	1.00000
Substitution in position 1-2-4-5	1.00000
Substitution in position 1-2-3-4	1.00000
Substitution in position 1-2-3-5	1.00000
Substitution in position 1-2-3-4-5	1.00000

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature**

Pour étudier la fiabilité de la corrélation élaborée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux tables, avec ceux donnés par la corrélation de Merghache-Chitour. Nous remarquons que la corrélation de Merghache-Chitour donne de meilleurs résultats alors que notre méthode est plus performante dans le cas des n-paraffines et des naphènes.

Tableau (8) : comparaison de la corrélation établie avec d'autres corrélations de la littérature

	n-paraffines		Naphènes		aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	0,18	0,29	0,74	24,44	1,53	5,17
Corrélation de Merghache-Chitour	12,77	13,55	12,97	31,34	1,08	0,47

C)- Sélection d'une corrélation pour l'estimation du point de décane

Dans le cas du point de décane, nous avons choisi l'équation qui donne un minimum d'erreur. Soit, l'équation 6.

Propriété	Point de décane
Equation	Equ 17
a	104.34847
b	1.31219
-CH ₃	55.57708
-CH ₂ -	0.84214
-CH<	-58.102403
>C<	-116.28735
C(CH ₃) ₃	-0.8724787
C(CH ₃) ₂	0.22745795
C(CH ₃) ₁	-0.8724787
C(CH ₃)C(CH ₃)	0.35157587
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	0.05991955

$C(CH_3)C(CH_3)_3$	-0.7310959
$C(CH_3)_2C(CH_3)_2$	-1.0676534
$C(CH_3)_2C(CH_3)_3$	-0.7822931
Cis	-0.64395
Trans	-1.98996
cycle3	150.03528
Cycle 4	142.81882
Cycle5	149.29327
Cycle6	154.08741
Cycle7	159.86042
Cycle8	163.42334
Cycle9	164.40930
Cycle10	164.41194
Cycle11	1.00000
Cycle12	1.00000
Cycle13	1.00000
Cycle14	1.00000
Cycle15	1.00000
Cycle16	1.00000
Cycle17	1.00000
Cycle18	1.00000
Cycle19	1.00000
Cycle20	1.00000
$=CH_2$	1.00000
$=CH-$	23.19916
$=C<$	-8.88219
Substitution in position 1-2	-30.22448
Substitution in position 1-3	-30.98657
Substitution in position 1-4	-30.22448
Substitution in position 1-2-3	1.00000
Substitution in position 1-2-4	1.00000
Substitution in position 1-3-5	1.00000
Substitution in position 1-2-5	1.00000

Substitution in position 1-2-6	1.00000
Substitution in position 1-3-4	1.00000
Substitution in position 1-2-4-5	1.00000
Substitution in position 1-2-3-4	1.00000
Substitution in position 1-2-3-5	1.00000
Substitution in position 1-2-3-4-5	1.00000

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :**

Pour étudier la fiabilité de cette corrélation élaborée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux tables, avec ceux donnés par la corrélation de Merghache-Chitour. Notre corrélation donne de meilleurs résultats.

Tableau (9) : comparaison des valeurs obtenues avec d'autres corrélations

	n-paraffines		naphtènes		aromatiques	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	2,03	11,01	0,39	4,82	0,74	2,90
Corrélation de Merghache-Chitour	23,71	41,01	17,44	23,01	12,4	15,52

Le tableau précédent montre que notre corrélation donne de plus faibles erreurs que la corrélation de Merghache-Chitour et ce, quelque soit la famille d'hydrocarbures.

IV. Conclusion :

Nous avons établi dans cette partie de notre travail, trois corrélations de contributions de groupes permettant la prédiction de trois propriétés des corps purs à savoir : le point d'aniline, le point de cyclohexane et le point de décane. Nous avons procédé pour chaque propriété, à une comparaison de la corrélation établie avec d'autres corrélations de la littérature, et ceci afin de confirmer la fiabilité des nouvelles équations.

Les résultats obtenus montrent que dans la majorité des cas, nos équations donnent de meilleurs résultats par rapport aux données de référence (expérience et banque de données).

Chapitre III

**Etablissement d'une nouvelle
corrélation donnant la composition
des mélanges d'hydrocarbures et des
fractions pétrolières en fonction des
points d'aniline, de cyclohexane et de
décane**

Introduction

Afin d'établir une nouvelle donnée la composition corrélation des mélanges simples et des fractions pétrolières, nous avons adopté deux méthodes : la première a consisté à établir une corrélation pour les mélanges et l'appliquer directement sur les fractions pétrolières. Inversement la deuxième méthode a consisté à établir une corrélation pour les fractions pétrolières que nous avons appliqué par la suite aux mélanges

➤ Première méthode

I. Etablissement d'une corrélation de composition pour les mélanges de corps purs

Pour établir cette corrélation, nous nous sommes basées sur les résultats expérimentaux obtenus par les travaux de Merghache-Chitour [6]:

$$X_p = a_1 \cdot PA + b_1 \cdot PC + c_1 \cdot PD \quad (3.1)$$

$$X_N = a_2 \cdot PA + b_2 \cdot PC + c_2 \cdot PD \quad (3.2)$$

$$X_A = a_3 \cdot PA + b_3 \cdot PC + c_3 \cdot PD \quad (3.3)$$

Les mélanges binaires sont constitués de benzène et de cyclohexane avec différentes compositions. Les mélanges ternaires sont composés du toluène, du cyclohexane et du décane à différentes compositions.

Tableau (10) : points d'aniline, de cyclohexane et de décane des mélanges de corps purs

mélange	%P	%N	%A	d ₂₀	T _{eb} (°C)	Teb(K)	PA(K)	PC(K)	PD(K)
1	70	0	30	0,7260	72,130	345,13	324,8	303,0	296,7
2	70	30	0	0,6972	72,320	345,32	320,3	250,0	299,0
3	50	50	0	0,7220	74,720	347,72	320,0	253,0	309,0
4	50	30	20	0,7756	133,340	406,34	312,7	309,0	297,0
5	60	30	10	0,7623	139,680	412,68	311,0	308,3	293,0
6	30	70	0	0,7468	77,120	350,12	303,0	256,0	313,7
7	40	30	30	0,7889	127,000	400	299,0	310,3	304,5
8	0	70	30	0,8128	80,530	353,53	292,8	256,0	296,0
9	50	0	50	0,7700	74,710	347,71	290,0	289,4	303,0
10	5	60	35	0,8114	79,900	352,9	287,8	266,0	299,3
11	30	30	40	0,7852	76,870	349,87	277,0	309,7	306,3
12	30	0	70	0,8140	76,690	349,69	274,0	301,0	313,0
13	0	50	50	0,8320	80,410	353,41	267,0	249,0	308,3
14	5	40	55	0,7426	77,880	350,88	262,0	259,0	308,7
15	0	30	70	0,8512	80,290	353,29	257,0	269,0	309,0
16	20	30	50	0,8155	114,320	387,32	255,0	309,0	308,0
17	5	20	75	0,8498	79,260	352,26	252,0	259,0	309,3
18	10	30	60	0,8292	79,150	352,15	233,0	308,4	309,8

I.1.Démarche suivie

A partir des résultats expérimentaux, nous avons effectué une régression multilinéaire au moyen du logiciel Sigma Plot. Nous avons alors obtenue les résultats suivants

➤ **Paramètres de la corrélation (i=1.2.3)**

Tableau (11) : valeurs des constantes de la corrélation.

	Equation 3.1	Equation 3.2	Equation 3.3
ai	0,67999	0,076761	-0.78489
bi	0,23970	-0,47782	2.23684
ci	-0,76153	0,477515	-1.44449

I.2.Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature

Nous nous sommes basé sur des mélanges binaires et ternaires étudiés par El-Hadi-Chitour (1995) pour tester nos équations.

Tableau (12): propriétés physiques des mélanges binaires

	T _{eb} (°C)	T _{eb} (K)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)	%P	%N	%A
1	15	288	0.60924	0.61374	1.35381	70.6	90	10	0
2	20	293	0.61682	0.62132	1.35492	70.8	90	10	0
3	25	298	0.6244	0.62888	1.35604	71	90	10	0
4	30	303	0.6492	0.65363	1.36404	69.3	70	30	0
5	35	308	0.63502	0.6395	1.36041	71.4	90	10	0
1	158.74	431.74	0.76981	0.7734	1.43728	128.64	70	30	0
2	154.71	427.71	0.76905	0.77282	1.43671	126.54	70	30	0
3	149.88	422.88	0.76896	0.77275	1.43639	124.43	70	30	0
4	154.26	427.26	0.76926	0.77298	1.43678	126.46	70	30	0
5	150.85	423.85	0.76586	0.76945	1.4352	123.74	70	30	0
6	146.82	419.82	0.76509	0.76887	1.43463	121.63	70	30	0
7	142	415	0.765	0.76879	1.43431	119.53	70	30	0
8	146.37	419.37	0.76531	0.76902	1.4347	121.5	70	30	0
9	141.68	414.68	0.75995	0.76358	1.4321	118.83	70	30	0
10	137.65	410.65	0.75918	0.763	1.43153	116.73	70	30	0
11	132.83	405.83	0.75909	0.76292	1.43121	114.62	70	30	0
12	137.2	410.2	0.75939	0.76316	1.4316	116.64	70	30	0
13	150.07	423.07	0.765	0.7686	1.43475	123.54	70	30	0
14	146.04	419.04	0.76423	0.76802	1.43418	121.44	70	30	0
15	141.22	414.22	0.76414	0.76794	1.43386	119.33	70	30	0
16	145.6	418.6	0.76445	0.76818	1.43425	121.35	70	30	0

Tableau (13) : comparaison des résultats obtenus avec d'autres corrélations.

	%P		%N	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	18,36	33,29	49,31	73,78
Corrélation de Riazi-Daubert	23,75	26,89	166,39	386,60
Corrélation d'n-d-PA	13,94	19,63	44,74	164,19
Corrélation de El-Hadi-Chitour	19,73	107,05	208,54	960,82

Les erreurs obtenues pour %N et %P par la corrélation proposée sont plus au moins acceptables par rapport aux autres corrélations.

Mélanges ternaires établies par Merghache-Chitour:

Tableau (14): comparaison des résultats obtenus avec d'autres corrélations.

	%P		%N		%A	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	31,7	142,0	44,9	116,4	33,2	112,8
Corrélation de Riazi-Daubert	272,9	1231,7	42,9	69,01	49,7	152,1
Corrélation d'n-d-PA	307,0	993,3	76,9	111,5	140,1	519,2

Les erreurs obtenues pour %P et %A par la corrélation proposée sont faibles par rapport aux autres corrélations. Alors que l'erreur calculée pour %N est du même ordre de grandeur en comparaison avec Riazi-Daubert, mais celle de n-d-PA présente une erreur considérable.

I.3.. Applications des corrélations établies sur des fractions pétrolières

Nous avons des fractions pétrolières dont nous connaissons la composition, nous allons appliquer la corrélation établie et comparer nos résultats avec des d'autres corrélations dans la littérature.

Tableau (15) : propriétés des différentes fractions pétrolières

fraction	M(g/mole)	Teb(°C)	Teb(K)	d ₁₅	SpGr	d ₂₀	n ₂₀
1	64,14	67,5	340,5	0,6844	0,6807	0,68	1,3925
2	65,63	72,5	345,5	0,6987	0,6951	0,6944	1,3994
3	67,34	77,5	350,5	0,7073	0,7037	0,703	1,4032
4	70,03	82,5	355,5	0,7085	0,7050	0,7043	1,4041
5	71,44	87,5	360,5	0,7091	0,7056	0,7049	1,4045
6	73,48	92,5	365,5	0,7109	0,7074	0,7067	1,4049

fraction	M(g/mole)	Teb(°C)	Teb(K)	d ₁₅	SpGr	d ₂₀	n ₂₀
7	75,70	97,5	370,5	0,7241	0,7207	0,72	1,4068
8	77,22	102,5	375,5	0,7315	0,7281	0,7274	1,4154
9	79,66	107,5	380,5	0,7323	0,7289	0,7282	1,4176
10	82,25	112,5	385,5	0,7347	0,7313	0,7306	1,418
11	83,52	117,5	390,5	0,7352	0,7318	0,7311	1,4184
12	84,96	122,5	395,5	0,7369	0,7335	0,7328	1,4189
13	86,58	127,5	400,5	0,7453	0,7420	0,7413	1,4237
14	88,28	132,5	405,5	0,7501	0,7468	0,7461	1,4268
15	90,62	137,5	410,5	0,7518	0,7485	0,7478	1,4272
16	91,94	142,5	415,5	0,7535	0,7503	0,7496	1,4277
17	94,15	147,5	420,5	0,7586	0,7554	0,7547	1,4296
18	95,53	152,5	425,5	0,7633	0,7602	0,7595	1,4328
19	97,69	157,5	430,5	0,7689	0,7658	0,7651	1,4361
20	98,71	162,5	435,5	0,7712	0,7681	0,7674	1,4378

N'ayant pas les points d'aniline, de décane et de cyclohexane, nous nous sommes proposé de les calculer à partir des graphes précédemment construits pour les corps purs qui donne la propriété recherchée en fonction de la température d'ébullition, et ceci en supposant que la propriété est additive.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

Tableau (16) : les points d'aniline, du cyclohexane et du décane des fractions pétrolières

fraction	PA _P (K)	PA _N (K)	PA _A (K)	PA _M (K)	PC _P (K)	PC _N (K)	PC _A (K)	PC _M (K)
1	337.83	317.84	263.36	329.97	284.80	293.29	317.51	288.22
2	338.01	316.89	263.44	327.68	285.77	293.24	317.15	289.79
3	338.19	315.97	263.56	326.30	286.73	293.19	316.88	290.82
4	338.39	315.07	263.70	327.50	287.67	293.14	316.70	290.85
5	338.60	314.19	263.87	328.35	288.60	293.10	316.61	291.11
6	338.81	313.34	264.08	328.77	289.52	293.05	316.61	291.50
7	339.04	312.52	264.31	329.69	290.43	293.01	316.70	291.90
8	339.28	311.72	264.58	324.33	291.32	292.96	316.88	293.98
9	339.52	310.94	264.87	324.64	292.20	292.92	317.15	294.44
10	339.78	310.19	265.19	327.06	293.07	292.88	317.51	294.13
11	340.05	309.47	265.55	328.17	293.93	292.85	317.97	294.94
12	340.32	308.77	265.93	325.56	294.78	292.81	318.51	296.20
13	340.61	308.09	266.34	321.65	295.62	292.78	319.14	297.19
14	340.91	307.44	266.79	319.87	296.45	292.74	319.86	297.22
16	341.53	306.22	267.76	318.96	298.07	292.68	321.57	297.57
17	341.86	305.64	268.30	319.67	298.87	292.65	322.56	298.28
18	342.19	305.09	268.86	320.35	299.66	292.63	323.64	302.37
19	342.54	304.57	269.45	317.63	300.44	292.60	324.81	300.50
20	342.89	304.07	270.08	314.55	301.21	292.58	326.07	298.13
fraction	PD _P (K)	PD _N (K)	PD _A (K)	PD _M (K)				
1	260.61	292.95	284.42	266.34				
2	260.94	294.58	285.25	270.50				
3	261.27	296.14	286.23	273.01				

4	261.60	297.63	287.36	273.58
fraction	PD _P (K)	PD _N (K)	PD _A (K)	PD _M (K)
5	261.91	299.04	288.63	273.71
6	262.23	300.37	290.06	274.33
7	262.54	301.63	291.64	273.93
8	262.84	302.82	293.37	277.97
9	263.14	303.93	295.24	278.37
10	263.44	304.97	297.27	278.06
11	263.74	305.93	299.45	276.52
12	264.03	306.81	301.78	278.46
13	264.31	307.62	304.25	282.35
14	264.59	308.36	306.88	283.27
16	264.87	309.02	309.66	283.68
17	265.15	309.60	312.59	282.66
18	265.42	310.11	315.66	282.91
19	265.69	310.55	318.89	285.69
20	265.96	310.91	322.27	284.23
	266.22	311.20	325.80	281.66

Avec ces données nous avons pu appliquer notre corrélation, les résultats sont rassemblés dans ce tableau

Tableau (17): résultats obtenus avec la nouvelle corrélation.

fraction	%A	%AAD	%P	%AAD	%N	%AAD
1	90.63	12.77	14.80	19.27	-5.43	175.14
2	86.29	24.03	15.85	31.46	-2.14	129.32
3	83.69	30.34	16.45	41.81	-0.14	101.84
4	84.07	28.95	16.80	42.84	-0.88	116.25
5	84.62	26.28	16.81	41.31	-1.42	132.68
6	84.53	25.53	16.95	41.90	-1.48	142.27
7	85.55	22.03	16.64	38.25	-2.19	174.31
8	79.33	31.85	17.16	45.40	3.51	58.23
9	79.35	30.17	17.15	44.61	3.50	56.68
10	81.15	26.90	17.34	44.93	1.51	66.95
11	83.27	20.91	16.30	36.71	0.42	92.10
12	80.32	23.47	16.43	37.76	3.25	61.84
13	74.94	31.54	17.51	44.55	7.55	33.66
14	73.03	33.27	17.80	45.44	9.17	25.33
15	72.18	34.35	18.24	47.56	9.57	12.46
16	72.97	28.72	17.27	40.93	9.76	27.07
17	73.42	26.74	17.11	39.30	9.47	28.39
18	70,86	23,30	16,52	27,9	11,91	34,41
19	72.75	23.75	16.53	28.48	10.72	40.78
20	71.57	23.30	16.52	27.99	11.91	34.41
Moyenne%AAD		26,32		38,23		76,97

Nous remarquons que la moyenne des erreurs est très grande pour %A (76,97%) et %N , ceci est dû aux écarts enregistrés pour les premières fractions (175,14%), mais ces écarts

commencent à diminuer atteignant les 30% avec l'augmentation de la température d'ébullition.

Alors que pour le %P, la moyenne des erreurs est très bonne, elle est de l'ordre de 26,32%.

I.4. Comparaison de la corrélation avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Tableau (18) : comparaison des résultats obtenus avec d'autres corrélations.

	%P		%N		%A	
	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD
Corrélation Proposée	26,32	34,3	38,23	47,56	76,97	175,14
Corrélation de Riazi-daubert	10,5	23,6	54,0	191,4	119,9	392,2
Corrélation de El-hadi-Chitour	70,7	91,7	35,3	412,1	898,0	4921,2
Corrélation de n-d-PA Robert	69,2	87,6	46,9	511,9	929,97	4610,6

Nous remarquons que pour %A, la corrélation établie donne de meilleurs résultats par rapport aux autres corrélations.

Pour %N et %P, les erreurs sont maximales pour la corrélation de Riazi-Daubert et n-d-PA de Robert respectivement.

I.5. Application de la corrélation établie à d'autres fractions pétrolières lourdes :

Nous avons des fractions pétrolières établi par d'El-Hadi-Chitour (1995) [4], nous allons appliquer notre corrélation puis la comparer avec d'autres corrélations.

Les propriétés physiques de ces fractions pétrolières sont rassemblées dans les tableaux suivants

Tableau (19) : propriétés des fractions pétrolières légères

fraction	T _{eb} (°C)	T _{eb} (K)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)	%P	%N	%A
1	55	328	0.649	0.6535	1.3682	85.1	87	13	0
2	65	338	0.658	0.6625	1.3743	89.2	81.5	18.5	0
3	65	338	0.677	0.6815	1.389	85.4	90.43	9.57	0
4	75	348	0.682	0.6865	1.388	92	70.63	29.37	0
5	75	348	0.689	0.6935	1.394	90.3	77.26	22.74	0
6	85	358	0.701	0.7053	1.399	95.3	70.56	29.44	0

fraction	T _{cb} (°C)	T _{cb} (K)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)	%P	%N	%A
7	85	358	0.698	0.7025	1.398	95.3	64.65	35.35	0
8	95	368	0.7095	0.7138	1.4022	101.1	55.3	18.8	25.9
9	100.5	373.5	0.716	0.7203	1.404	104.1	52.8	18	29.2
10	105	378	0.724	0.7283	1.409	105.5	58.33	41.67	0
11	105	378	0.714	0.7182	1.406	105.5	63.27	12.24	24.49
12	105.5	378.5	0.7191	0.7233	1.4065	106.3	53.5	16	30.5
13	110.5	383.5	0.7235	0.7278	1.4087	108.9	53.3	12.6	34.1
14	125	398	0.733	0.7372	1.418	114.5	53.82	23.4	22.78
15	135	408	0.745	0.7492	1.422	120.5	50.29	36.84	12.87
16	147	420	0.7513	0.7555	1.421	126	60.5	13.5	26
17	147	420	0.7635	0.7675	1.4275	127	50	27	23
18	153	426	0.767	0.771	1.4296	130	50	29	21
19	158.5	431.5	0.765	0.769	1.4286	133	60	15	25
20	165	438	0.7756	0.7795	1.4382	137	46	32	22
21	196	469	0.7856	0.7896	1.4402	153	53.9	18	28.1

Tableau (20) : propriétés des fractions pétrolières lourdes

fraction	T _{cb} (°C)	T _{cb} (K)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)	%P	%N	%A
1	206.11	479.11	0.7860	0.7899	1.4430	411.22	59.00	20.00	21.00
2	207.00	480.00	0.7960	0.8000	1.4459	412.22	42.00	40.50	17.50
3	207.22	480.22	0.7920	0.7960	1.4500	413.22	56.30	18.70	25.00
4	207.78	480.78	0.8080	0.8121	1.4485	414.22	28.50	50.50	21.00
5	213.89	486.89	0.7985	0.8025	1.4473	415.22	42.00	41.00	17.00
6	213.89	486.89	0.8100	0.8160	1.4500	416.22	26.00	52.50	21.50
7	222.00	495.00	0.7930	0.7970	1.4450	417.22	51.50	26.30	22.20
8	279.44	552.44	0.8438	0.8475	1.4716	418.22	38.80	41.50	19.70
9	286.11	559.11	0.8578	0.8616	1.4776	419.22	29.80	45.60	23.30
10	298.67	571.67	0.9082	0.9119	1.5016	420.22	34.10	45.90	20.00
11	305.00	578.00	0.8310	0.8347	1.4052	421.22	51.50	29.20	19.30
12	305.67	578.67	0.8497	0.8555	1.4719	422.22	58.40	31.80	9.80
13	306.80	579.80	0.8710	0.8800	1.4838	423.22	58.00	34.00	8.00
14	323.67	596.67	0.8319	0.8357	1.4637	424.22	70.00	22.70	7.30
15	326.67	599.67	0.9360	0.9391	1.5212	425.22	30.40	43.00	20.60
16	333.22	606.22	0.8888	0.8919	1.5044	426.22	57.00	28.00	15.00
17	337.00	610.00	0.8461	0.8499	1.4742	427.22	82.38	6.56	11.06
18	342.61	615.61	0.8709	0.8746	1.4842	428.22	56.50	30.70	12.80
19	345.00	618.00	0.8400	0.8437	1.4710	429.22	56.90	25.90	17.20
20	357.67	630.67	0.8425	0.8463	1.4694	430.22	69.40	22.40	8.20
21	359.75	632.75	0.8530	0.8563	1.4198	318.10	68.41	19.88	11.71

➤ Application de la corrélation à des fractions légères :

Tableau (21) Application de la corrélation aux fractions pétrolières légères

fraction	%P	%AAD	%N	%AAD	%A	%AAD
1	95.65	9.95	18.10	39.21	-21.42	-
2	93.89	15.20	18.15	1.92	-19.91	-
3	96.76	7.00	18.07	88.79	-22.36	-
4	90.39	27.98	18.24	37.90	-16.94	-
5	92.52	19.76	18.18	20.04	-18.75	-
6	90.37	28.07	18.24	38.04	-16.92	-
7	88.47	36.84	18.29	48.25	-15.30	-
8	79.79	44.29	13.65	27.42	14.44	44.24
9	78.27	48.23	13.07	27.42	18.59	36.34
10	86.44	48.19	18.35	55.97	-13.57	-
11	82.66	30.65	13.83	13.02	10.78	55.98
12	78.21	46.18	12.82	19.86	19.76	35.21
13	77.35	45.13	12.17	3.44	23.59	30.81
14	80.00	48.64	14.23	39.20	11.57	49.20
15	81.04	61.14	16.07	56.38	2.14	83.39
16	81.44	34.62	13.58	0.61	13.12	49.53
17	78.72	57.45	14.22	47.33	12.85	44.13
18	79.16	58.32	14.59	49.70	10.75	48.81
19	81.50	35.83	13.77	8.21	12.21	51.16
20	77.66	68.82	14.44	54.88	12.89	41.39
21	78.86	46.31	13.26	26.35	17.13	39.03
Moyenne %AAD		38.98		33.52		46.86

Tableau (22) Application de la corrélation aux fractions pétrolières lourdes

fraction	%P	%AAD	%N	%AAD	%A	%AAD
1	66.36	12.48	18.70	6.48	11.70	44.26
2	54.61	30.04	23.97	40.82	-3.71	121.19
3	62.75	11.46	19.35	3.45	12.29	50.83
4	42.97	50.77	27.84	44.87	-11.76	155.98
5	53.90	28.34	24.43	40.41	-4.84	128.47
6	39.78	53.01	29.11	44.56	-14.51	167.47
7	58.19	12.99	21.88	16.79	5.14	76.84
8	40.59	4.63	30.63	26.18	-16.31	182.78
9	28.36	4.83	34.62	24.08	-24.96	207.13
10	33.02	3.16	34.28	25.31	-24.99	224.93
11	48.96	4.93	27.93	4.34	-7.51	138.89
12	64.02	9.62	23.19	27.08	-1.85	118.91
13	65.24	12.48	23.00	32.37	-2.72	133.96
14	76.97	9.95	18.56	18.23	9.61	31.59
15	23.16	23.83	36.16	15.91	-31.23	251.59

fraction	%P	%AAD	%N	%AAD	%A	%AAD
16	55.42	2.78	26.72	4.56	-6.00	139.99
17	84.66	2.77	14.99	128.56	23.67	114.04
18	56.71	0.37	26.82	12.63	-7.88	161.59
19	51.51	9.48	28.41	9.68	-7.91	145.99
20	74.86	7.87	20.24	9.63	6.74	17.75
21	69.02	0.89	22.24	11.89	4.86	58.47
Moyenne %AAD		14.13		26.09		127.27

➤ **Comparaison de la corrélation avec d'autres corrélations :**

- **aux fractions légères :**

Tableau (23) comparaison des résultats obtenus sur les fractions légères

	%P		%N		%A	
	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD
Corrélation Proposée	38.98	68.82	33.52	88.79	46.86	83.39
Corrélation Riazi-daubert	31.58	54.36	163.68	286.37	217.51	316.06
Corrélation El-hadi-Chitour	9.06	18.21	44.55	118.86	15.93	38.67
Corrélation n-d-PA Robert	31.91	49.41	2.37	5.49	10.61	22.36

Nous remarquons que la corrélation de Robert donne de meilleurs résultats pour la prédiction de %N et pour %P c'est la corrélation de El-Hadi-Chitour

- **aux fractions lourdes :**

Tableau (24) comparaison des résultats obtenus sur les fractions lourdes

	%P		%N		%A	
	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD	Moyenne %AAD	%MAD
Corrélation Proposée	14.13	68.82	26.09	88.79	127.27	83.39
Corrélation Riazi-daubert	42.90	157.03	34.38	241.75	53.53	104.16
Corrélation El-hadi-Chitour	7.13	23.36	61.61	438.41	59.86	305.27
Corrélation n-d-PA Robert	52.92	251.42	81.99	309.80	66.31	238.67

Nous remarquons que la corrélation de El-Hadi-Chtour donne de meilleurs résultats pour %P.

➤ Deuxième méthode

1. Etablissement de corrélations donnant la composition des fractions pétrolières

Nous avons pris 21 fractions pétrolières issues d'un pétrole algérien, dont nous connaissons la composition par chromatographie, la masse molaire, la densité, la température d'ébullition et l'indice de réfraction.

Les données sont notées dans le tableau suivant

Tableau (25) : propriétés physiques des fractions pétrolières

Fractions pétrolières	M (g/mole)	Teb(°C)	Teb(K)	d ₁₅	SpGr	d ₂₀	n ₂₀
1	58,93	41.25	314.25	0,6426	0,6385	0,6379	1,372
2	64,14	67.5	340.5	0,6844	0,6807	0,68	1,3925
3	65,63	72.5	345.5	0,6987	0,6951	0,6944	1,3994
4	67,34	77.5	350.5	0,7073	0,7037	0,703	1,4032
5	70,03	82.5	355.5	0,7085	0,7050	0,7043	1,4041
6	71,44	87.5	360.5	0,7091	0,7056	0,7049	1,4045
7	73,48	92.5	365.5	0,7109	0,7074	0,7067	1,4049
8	75,70	97.5	370.5	0,7241	0,7207	0,72	1,4068
9	77,22	102.5	375.5	0,7315	0,7281	0,7274	1,4154
10	79,66	107.5	380.5	0,7323	0,7289	0,7282	1,4176
11	82,25	112.5	385.5	0,7347	0,7313	0,7306	1,418
13	84,96	122.5	395.5	0,7369	0,7335	0,7328	1,4189
14	86,58	127.5	400.5	0,7453	0,7420	0,7413	1,4237
15	88,28	132.5	405.5	0,7501	0,7468	0,7461	1,4268
16	90,62	137.5	410.5	0,7518	0,7485	0,7478	1,4272
17	91,94	142.5	415.5	0,7535	0,7503	0,7496	1,4277
18	94,15	147.5	420.5	0,7586	0,7554	0,7547	1,4296
19	95,53	152.5	425.5	0,7633	0,7602	0,7595	1,4328
20	97,69	157.5	430.5	0,7689	0,7658	0,7651	1,4361
21	98,71	162.5	435.5	0,7712	0,7681	0,7674	1,4378

II. Démarche suivie

➤ Détermination du point d'aniline, du cyclohexane et du décane:

La démarche suivie pour déterminer les points d'aniline, de cyclohexane et du décane des fractions pétrolières citées ci-dessus est la même que celle utilisée dans la première méthode (chapitre II paragraphe IV page 58).

Les valeurs obtenues sont notées dans le tableau suivant ainsi que la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphthènes et aromatiques obtenues par chromatographie.

Tableau (26): Valeurs des points d'aniline, du cyclohexane et du décane et la composition des fractions pétrolières.

Fractions	PA(K)	PC(K)	PD(K)	%P	%N	%A
1	335,62	274,41	257,57	96,62	1,74	1,64
2	329,97	279,57	261,97	80,37	12,41	7,23
3	327,68	281,82	264,83	69,57	23,13	7,30
4	326,30	283,01	266,25	64,21	28,27	7,52
5	327,50	282,10	265,94	65,20	29,40	5,40
6	328,35	281,37	265,45	67,01	28,64	4,36
7	328,77	281,02	265,34	67,34	29,17	3,49
8	329,69	280,23	264,57	70,11	26,95	2,95
9	324,33	284,14	267,32	60,17	31,42	8,41
10	324,64	283,87	267,11	60,96	30,97	8,08
11	327,06	282,06	266,24	63,95	31,50	4,56
12	328,17	281,30	264,96	68,87	25,76	5,37
13	325,56	283,08	265,96	65,05	26,40	8,52
14	321,65	285,61	268,05	56,97	31,59	11,38
15	319,87	285,68	267,99	54,80	32,62	12,28
16	319,30	284,74	267,55	53,73	34,79	10,94
17	318,96	284,50	266,40	56,69	29,24	13,39
18	319,67	284,28	266,16	57,93	28,19	13,22
19	320,35	287,68	267,90	58,79	23,11	18,10
20	317,63	285,35	265,68	58,04	22,94	18,16
21	314,55	282,21	262,57	58,28	21,35	18,44

Nous voulons aboutir aux équations suivantes :

$$X_P = a_1 \cdot PA + b_1 \cdot PC + c_1 \cdot PD \quad (3.4)$$

$$X_N = a_2 \cdot PA + b_2 \cdot PC + c_2 \cdot PD \quad (3.5)$$

$$X_A = a_3 \cdot PA + b_3 \cdot PC + c_3 \cdot PD \quad (3.6)$$

A partir des valeurs données dans le tableau (26), nous avons effectué une régression multilinéaire au moyen du logiciel Sigma Plot. Nous avons alors obtenu les équations suivantes

Tableau (27) : paramètres des équations

	Equation (3.4)	Equation (3.5)	Equation (3.6)
a_i	1,56081716	-1,07294058	-0,33978482
b_i	2,18341315	-4,70872911	2,70696613
c_i	-3,99017339	6,4247023	-2,43327193

Ce qui donne :

$$\%P = 1,56081716. PA + 2,18341315. PC - 3,99017339. PD \quad (3.7)$$

$$\%N = -1,07294058. PA - 4,70872911. PC + 6,4247023. PD \quad (3.8)$$

$$\%A = -0,33978482. PA + 2,70696613. PC - 2,43327193. PD \quad (3.9)$$

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature**

Tableau (28) : comparaison des résultats obtenus pour les fractions pétrolières

	%P		%N		%A	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	0.96	2.28	3.65	48.8	2.91	24.29
Corrélation Riazi-daubert	5.96	10.46	45.4	73.84	207.24	645.07
Corrélation n-d-PA	32,52	44,24	109,31	747,20	42,54	280,65

III. Application des corrélations établies à des fractions légères

Nous avons des fractions pétrolières, dont nous connaissons les propriétés physiques, ces données ont été prise de la banque de données étudiée par El-Hadi-Chitour (1995) [4]

Tableau 29 : propriétés physiques des fractions pétrolières légères

fraction	T _{eb} (°C)	T _{eb} (K)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)	%P	%N	%A
1	35	308	0,616	0,6205	1,361	73	100	0	0
2	65	338	0,658	0,6625	1,3743	89,2	81,5	18,5	0
3	75	348	0,682	0,6865	1,388	92	70,63	29,37	0
4	75	348	0,689	0,6935	1,394	90,3	77,26	22,74	0
5	85	358	0,701	0,7053	1,399	95,3	70,56	29,44	0
6	85	358	0,698	0,7025	1,398	95,3	64,65	35,35	0
7	85	358	0,7001	0,7043	1,3969	96,4	66	20	14
8	95	368	0,715	0,7193	1,405	100,3	63,78	28,29	7,93
9	100	373	0,7117	0,716	1,3993	97	63,5	26	10,5
10	105	378	0,724	0,7283	1,409	105,5	58,33	41,67	0
11	110	383	0,7188	0,723	1,4032	102	60	35	5
12	112	385	0,7241	0,7283	1,4052	111,6	59,5	37	3,5
13	113,5	386,5	0,7193	0,7235	1,4036	102	67,5	16	16,5

Nous allons suivre la même démarche que celle utilisée dans le chapitre III paragraphe IV page 57 pour déterminer les points d'aniline, de cyclohexane et du décane

Tableau (30) : valeurs des points d'aniline, du cyclohexane et du décane des fractions pétrolières légères

fraction	T _{cb} (°C)	T _{cb} (K)	PA(K)	PC (K)	PD (K)
1	35	308	336,93	278,11	258,33
2	65	338	334,15	285,97	267,02
3	75	348	331,73	288,30	272,00
4	75	348	333,17	287,83	269,54
5	85	358	331,47	289,61	273,11
6	85	358	330,06	289,90	275,39
7	85	358	323,26	293,13	273,14
8	95	368	325,64	292,96	275,96
10	105	378	327,70	292,26	280,26
11	110	383	325,74	293,97	279,69
12	112	385	326,23	293,81	280,28
13	113,5	386,5	322,76	297,21	275,96

Nous allons appliquer la corrélation établie et la comparer avec d'autres corrélations

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau (31) : comparaison des résultats obtenus avec d'autres corrélations

	%P		%N		%A	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	22.39	46.34	50.34	81.71	30.28	41.62
Corrélation El-Hadi-Chitour	4.79	10.08	21.62	37.47	60.34	141.27
Corrélation n-d-PA	9.47	19.73	30.06	120.32	61.27	153.71

Nous remarquons que la corrélation de EL Hadi-Chitour donne les meilleurs résultats pour les paraffines et les naphènes, ce qui est normal du moment que ces données ont été prises de sa thèse. La corrélation n-d-PA donne aussi de bons résultats pour les deux familles citées précédemment alors que notre corrélation donne de meilleurs résultats pour la famille de aromatiques, mais l'erreur reste est plus au moins levée.

IV. Application de la corrélation établie aux mélanges

Nous avons appliqué la corrélation sur des mélanges binaires pris de la thèse d' El Hadi-Chitour

Les propriétés des mélanges sont notées dans le tableau suivant

Tableau (32) : propriétés physiques des mélanges binaires

	T _{eb} (°C)	T _{eb} (K)	T _{eb} (R)	d ₂₀	SpGr	n ₂₀	M(g/mole)
1	15	288	518,7	0,60924	0,61374	1,35381	70,6
2	20	293	527,7	0,61682	0,62132	1,35492	70,8
3	25	298	536,7	0,6244	0,62888	1,35604	71
4	30	303	545,7	0,6492	0,65363	1,36404	69,3
5	35	308	554,7	0,63502	0,6395	1,36041	71,4
6	40	313	563,7	0,64256	0,64703	1,36432	75,2
7	45	318	572,7	0,65097	0,65545	1,36859	80,1
8	50	323	581,7	0,65923	0,66371	1,37277	84,6
9	55	328	590,7	0,66603	0,6705	1,37621	84,9
10	60	333	599,7	0,66356	0,66804	1,37556	85,2
11	65	338	608,7	0,67125	0,67572	1,37927	85,6
12	70	343	617,7	0,66992	0,6744	1,37919	87,4
13	75	348	626,7	0,67726	0,68173	1,38302	93,6
14	158,74	431,74	777,432	0,76981	0,7734	1,43728	128,64
15	154,71	427,71	770,178	0,76905	0,77282	1,43671	126,54
16	149,88	422,88	761,484	0,76896	0,77275	1,43639	124,43
17	154,26	427,26	769,368	0,76926	0,77298	1,43678	126,46
18	150,85	423,85	763,23	0,76586	0,76945	1,4352	123,74
19	146,82	419,82	755,976	0,76509	0,76887	1,43463	121,63
20	142	415	747,3	0,765	0,76879	1,43431	119,53
21	146,37	419,37	755,166	0,76531	0,76902	1,4347	121,5
22	141,68	414,68	746,724	0,75995	0,76358	1,4321	118,83
23	137,65	410,65	739,47	0,75918	0,763	1,43153	116,73
24	132,83	405,83	730,794	0,75909	0,76292	1,43121	114,62
25	130,79	403,79	727,122	0,79425	0,79772	1,45234	110,2
26	137,2	410,2	738,66	0,75939	0,76316	1,4316	116,64
27	150,07	423,07	761,826	0,765	0,7686	1,43475	123,54
28	146,04	419,04	754,572	0,76423	0,76802	1,43418	121,44
29	141,22	414,22	745,896	0,76414	0,76794	1,43386	119,33
30	145,6	418,6	753,78	0,76445	0,76818	1,43425	121,35

Les points d'aniline, du cyclohexane et du décane sont calculés avec la méthode utilisée pour les fractions pétrolières dans le chapitre III paragraphe IV page 58

Tableau (33) : valeurs des points d'aniline, du cyclohexane et du décane des mélanges binaires

PA(K)	PC(K)	PD(K)	%P	%N	%A
335,86	275,66	258,24	90	10	0
335,80	276,69	258,84	90	10	0
335,75	277,70	259,42	90	10	0
333,51	282,03	264,05	70	30	0
335,70	279,67	260,54	90	10	0
335,69	280,63	261,08	90	10	0

PA(K)	PC(K)	PD(K)	%P	%N	%A
335,69	281,57	261,61	90	10	0
335,70	282,50	262,13	90	10	0
335,72	283,42	262,64	90	10	0
335,76	284,32	263,13	90	10	0
335,80	285,21	263,61	90	10	0
335,86	286,08	264,08	90	10	0
335,93	286,95	264,54	90	10	0
331,17	298,22	279,51	70	30	0
331,10	297,79	279,28	70	30	0
331,02	297,26	278,99	70	30	0
331,09	297,74	279,26	70	30	0
331,04	297,37	279,05	70	30	0
330,98	296,93	278,78	70	30	0
330,93	296,40	278,45	70	30	0
330,98	296,88	278,75	70	30	0
330,93	296,36	278,43	70	30	0
330,90	295,92	278,13	70	30	0
330,87	295,37	277,75	70	30	0
324,23	294,46	286,31	50	50	0
330,89	295,87	278,09	70	30	0
331,03	297,28	279,00	70	30	0
330,97	296,84	278,73	70	30	0
330,92	296,31	278,39	70	30	0
330,97	296,80	278,70	70	30	0

Nous appliquerons notre corrélation ainsi que celle de EL Hadi-Chitour et Riazi Daubert.

Tableau (34) : comparaison des résultats obtenus avec d'autres corrélations

	%P		%N	
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD
Corrélation proposée	82.23	220.34	18.99	24.97
EL HADI	32.5	107.05	213.95	960.82
Riadzi DAUBERT	16.33	25.44	31.98	91.35

Nous remarquons que la corrélation de Riazi Daubert donne les meilleurs résultats pour les paraffines, alors que la corrélation établie donne de meilleurs résultats pour les naphènes comparée aux deux autres corrélations.

V. Conclusion

Nous avons établi dans cette partie du travail des corrélations donnant la composition des mélanges et des fractions pétrolières en fonction du point d'aniline, du point de cyclohexane et du point de décane et ceci par deux méthodes.

La première donne de meilleurs résultats en comparaison avec la deuxième car cette dernière n'est applicable aux fractions pétrolières lourdes.

Conclusion :

La connaissance de la composition des fractions pétrolières et des pétroles bruts est d'une grande importance pour le raffineur. Ainsi, en fonction de la composition des traitements spécifiques sont opérées. Si une essence est riche en aromatiques, il y aura une incidence sur le NO. Si la fraction est riche en paraffine on saura que la viscosité de l'huile est bonne. Aussi il est nécessaire de disposer de méthodes empiriques rapides à même de remplacer l'expérience. La présente étude a comporté deux parties principales :

En premier lieu, nous avons proposé trois corrélations basées sur le principe de contribution de groupe pour l'estimation de trois propriétés physiques du pétrole à savoir : le point d'aniline et deux nouveaux points : point de cyclohexane et point du décane.

Ces corrélations ont été établies à l'aide de résultats expérimentaux et de données de la littérature. Par la suite, nous avons comparé les résultats avec d'autres corrélations. Les écarts enregistrés sont faibles en comparaison avec les autres corrélations.

Dans la deuxième partie, nous avons établi de nouvelles corrélations donnant la composition des mélanges et des fractions pétrolières en fonction des points d'aniline du cyclohexane et du décane, en procédant de deux manières différentes.

La première consiste à partir des mélanges : Les résultats donnent des valeurs élevées pour les aromatiques en valeur absolue du fait du faible pourcentage des aromatiques dans les pétroles.

Dans la deuxième méthode nous sommes partis de la connaissance des fractions pétrolières. Dans ce cas, les écarts sont moindres pour les fractions légères. Ces écarts augmentent avec la température d'ébullition de la fraction.

Une suite possible de ce travail est de valider à partir de valeurs expérimentales pour un échantillon d'hydrocarbures beaucoup plus important. Ensuite, il faudrait penser à une corrélation spécifique des fractions lourdes (T_{eb} supérieure à 250 °C).

Bibliographie

- [1] Pr.C.E. Chitour, «Raffinage : les propriétés thermiques», édition OPU, Tome III, (1999).
- [2] Pr.C.E Chitour, «Raffinage : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », édition OPU, Tome I, (1983).
- [3] Méthodes d'essais des produits pétroliers, AFNOR 2^{ème} Edition (1970)
- [4] D.El-Hadi, «Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières», Thèse de Magister, Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1995)
- [5]A.Adamou, «Etablissement de nouvelles corrélations de contributions de groupe pour l'estimation des propriétés des corps purs et leur application aux mélanges et aux fractions pétrolières», Projet de fin d'études, Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (2002).
- [6] Merghache, «Contribution à l'étude analytique complète de pétrole brut à partir de corrélations : application à un nouveau pétrole brut HRS 162.Alger», Thèse de Magister, Département de génie chimique (1995).
- [7] I.Hadj-Ali, «Etablissement de nouvelles corrélations de contributions de groupe pour l'estimation de la tension de vapeur des corps purs et leurs applications sur les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières », Projet de fin d'études, Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [8] N.Skander, «Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes », thèse de Magister, Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique.
- [9] www.ec.gc.ca/ee-ue/chocolta/toc-f.asp
- [10] www.petroleum.fr
- [11] www.Encarta.com

ملخص:

عملنا هذا يتمثل في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات لإنشاء معادلات رياضية تسمح بتفسير خواص فيزيائية التالية:

- درجة الأنيلين، درجة السيكلوهيقران و الديكان.

لهذا الغرض قمنا بتجميع مختلف العائلات الهيدروكربونية وإخترنا معادلة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة.

وفي الجزء الثاني من عملنا، قمنا بتشكيل معادلة جديدة تسمح بتحديد تركيب أخلطة الفحوم الهيدروكربونية الصافية والكسور البترولية بدلالة ثلاث خواص فيزيائية: درجة الأنيلين، درجة السيكلوهيقران و الديكان.

المفتاح الرئيسية:

درجة الأنيلين، درجة السيكلوهيقران، درجة الديكان، مساهمة المجموعات، أخلطة الفحوم الهيدروكربونية

Abstract:

In this study, we use the principal of group contribution for the establishment of new correlations to predict point of aniline, cyclohexane and decane of pure hydrocarbons.

With these three physical proprieties, we also set up new correlation which predict the composition of mixtures of pure hydrocarbons and petroleum fractions

Key words:

Group contribution, point of aniline, point of cyclohexane, point of decane

Résumé:

Dans la première partie de notre travail, nous avons établi une nouvelle corrélation de contribution de groupe pour les corps purs qui permet de prédire trois propriétés physiques : point d'aniline, du cyclohexane et du décane. Puis dans la seconde partie, nous avons établi des corrélations donnant la composition des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières connaissant le point d'aniline, du cyclohexane et du décane.

Mots clés :

Point d'aniline, point du cyclohexane, point du décane, contribution de groupe.