

6/03

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



Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie Chimique

Thème :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE  
CONTRIBUTION DE GROUPES POUR L'ESTIMATION  
DU VOLUME MOLAIRES, DU FACTEUR DE  
CARACTERISATION  $K_{uop}$  ET DU FACTEUR DE  
CARACTERISATION  $I/d$**

PROJET DE FIN D'ETUDE

DIRIGE PAR : Le professeur C.E.CHITOUR

PRESENTE PAR : Fariza FERRADJI

Promotion : juin 2003

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach Alger

## Condoléances

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Très attristée par la catastrophe du 21-05-2003, je présente mes sincères condoléances aux familles des sinistrés et les assure en cette pénible circonstance de ma profonde sympathie. Puisse Dieu tout-puissant accorder aux défunts sa sainte miséricorde et les accueillir en son vaste paradis.

**« A Dieu nous appartenons et à lui nous retournons ».**

## Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

La présente étude a été réalisée au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger sous la direction de monsieur le professeur C.E.CHITOUR.

Ma gratitude et mes remerciements particuliers et sincères s'adressent en premier lieu à notre cher et éminent professeur C.E.CHITOUR pour m'avoir éclairé, aidé, encouragé, soutenu durant tout mon travail.

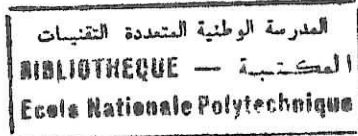
Mes remerciements et ma reconnaissance toute particulière s'adressent également à M<sup>elle</sup> SKANDER NACHIDA pour sa gentillesse, son aide efficace, son soutien et ses chaleureux encouragements.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir pris la peine d'étudier et d'apporter leurs critiques constructives à ce modeste travail.

J'exprime toute ma gratitude aux enseignants du département génie chimique de l'E.N.P. pour tous les efforts qu'ils n'ont cessé de fournir pour la bonne formation de tous les étudiants.

Je remercie ma mère qui n'a jamais cessé de sacrifier son temps pour me permettre de gagner le mien ; mon père qui a été toujours à mes côtés durant tout mon parcours et mes sœurs pour leur aide et leurs encouragements.  
Que tous mes amis (es) soient aussi remerciés (es) pour leur gentillesse et leur soutien.

Enfin, j'ose exprimer ma profonde sympathie envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de recherche du laboratoire de valorisation des énergies fossiles, sous la direction de monsieur le professeur Chems Eddine CHITOUR, directeur de recherches.

Equipe :

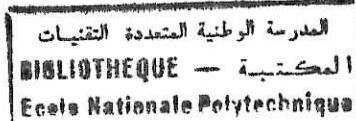
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation du volume molaire, du facteur de caractérisation Kuop et du facteur de caractérisation I/d

Membres :

Pr. **E. CHITOUR** : Directeur de recherche.

N. Skander : Doctorat d'Etat

Fariza FERRADJI : Elève ingénieur.



**ملخص:**

عملنا هذا يتمثل في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات لإنشاء ثلاثة معادلات رياضية تسمح بتفسير الخصائص الفيزيائية التالية الحجم المولي عاملا التمييز Kuop و I/d للبتروول.

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

في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلات الثلاث عملنا على تطبيقها على الخلائط ذات تركيبات معلومة و أيضا على البعض من الأجزاء البترولية.

**Résumé :**

Cette étude consiste en l'utilisation du principe de contribution de groupes pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Dans la première partie, nous avons établi des corrélations permettant le calcul de trois propriétés, à savoir : le volume molaire, les facteurs de caractérisation du pétrole Kuop et I/d. A cette fin, nous avons procédé à une collecte de données pour les différentes familles d'hydrocarbures, au choix des groupements structuraux puis à une sélection d'une parmi vingt équations dérivant d'une nouvelle corrélation généralisée.

Une fois les trois corrélations établies, nous avons procédé à leurs applications aux mélanges de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions pétrolières.

**Abstract :**

This study consists of the use of the principle of contribution of groups for the establishment of new correlations making it possible to predict the physical properties of pure hydrocarbons and their applications to the mixtures and the oil fractions.

In the first part, we established correlations allowing the calculation of three properties, namely: molar volume, factors of caractérisation of oil Kuop and I/d. For this purpose, we carried out a data acquisition for the various families of hydrocarbons, with the choice of the structural groupings then to a selection of one among twenty equations deriving from a new generalized correlation.

Once the three correlations established, we carried out their applications to the mixtures of known compositions like to some oil fractions.

**LES MOTS CLEFS :**

Fractions pétrolières, contribution de groupes, groupements, corrélations, hydrocarbures, propriétés physiques et thermodynamiques, prédiction, estimation, volume molaire, facteur de caractérisation  $I / d$ , facteur de caractérisation  $Kuop$ .

## Notations et abréviations

### Abréviations :

AAD : écart moyen absolu  
MAD% : erreur moyenne  
Teb : température d'ébullition  
Hv : chaleur de vaporisation  
S : entropie  
 $d_{20}$  : densité à 20° C  
 $n_{20}^D$  : indice de réfraction  
M, MM : masse molaire  
Sg, SpGr : Specific gravity

### Lettres grecques :

$\theta$  : propriété donnée  
 $\omega$  : facteur acentrique  
 $\rho$  : masse volumique

### Indices :

A : aromatique  
N : naphène  
P : paraffine  
eb : ébullition  
c : critique  
i : un constituant dans un mélange  
mav : mean average  
mel : mélange  
Sc : échelle scaling volume

## Introduction générale

## Chapitre I : Le pétrole brut et les fractions pétrolières

I-1- Introduction	1
I-2- Origine et réserves du pétrole brut	1
I-3- Prospection, forage et production	3
I-4- Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières	4
I-5- Analyse des pétroles bruts	8
I-5-1- Essais préliminaires sur le pétrole brut	8
I-5-2- La distillation du pétrole brut	10
I-5-3- Types de pétroles bruts et classification	12
I-6- Méthodes physico-chimiques de séparation et d'analyse	14
I-6-1- Méthodes chimiques	14
I-6-2- Méthodes physiques chromatographiques	14
I-6-3- Méthodes physiques	16
I-7- Conclusion	18

## Chapitre II : Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges

II-1- Propriétés thermiques	19
II-2- Propriétés de transport	24
II-3- Propriétés critiques	31
II-4- Propriétés optiques	36
II-5- Propriétés thermodynamiques	39
II-6- Propriétés spécifiques	44

## Chapitre III : Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures

III-1- Introduction	48
III-2- La loi des états correspondants	50
III-3- Les méthodes numériques des réseaux de neurones	50
III-4- Les méthodes de contribution de groupe	51
III-4-1- Corrélations existantes pour la prédiction du volume molaire, du facteur de caractérisation Kuop, et du facteur de caractérisation I/d	53
III-4-2- Démarche adoptée pour l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes des propriétés étudiées	57
III-4-3- Les corrélations proposées	62
III-5- Conclusion	76



## Chapitre IV : Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges simples et des fractions pétrolières

IV-1- Introduction	77
IV-2- Application aux mélanges simples	77
IV-3- Application aux fractions pétrolières	86
Conclusion générale	

## Introduction générale :

Il est devenu évident que le développement actuel du monde est basé sur le besoin incontournable de toutes les formes d'énergie. Cette dernière est source vitale pour le développement technologique et le bien être de l'individu. Il existe deux classes d'énergie, renouvelables (soleil, vent, eau, biomasse) et non renouvelables (charbon, pétrole et gaz naturel).

La production mondiale de pétrole brut a augmenté de 3.7 % en 2000, pour s'établir au niveau de 3.341 milliards de tonnes/an. C'est une augmentation très sensible, qui se traduit en chiffres absolus par une production complémentaire de quelques 120 millions de tonnes [32].

Le pétrole est devenu un produit vital dans la vie moderne car il constitue notre première source d'énergie comme carburant, matière première dans l'industrie chimique (agroalimentaire, pharmaceutique, peintures, matériaux de constructions...). Il devient alors de plus en plus nécessaire de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières. Leur connaissance demande de nombreuses expériences qui nécessitent un temps de manipulation important et un appareillage complexe et onéreux. Pour palier à ces inconvénients, l'ingénieur a souvent recours à des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à ces paramètres et à moindre coût.

Dans un tel contexte, nous nous sommes proposés de développer une méthode numérique de contribution de groupes sur la prédiction de trois propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Dans la première partie de notre travail, nous avons jugé utile de présenter les caractéristiques et les propriétés des pétroles et des fractions pétrolières les plus importantes, ainsi que quelques corrélations existantes pour leur prédiction. Dans la deuxième partie, nous avons établi trois corrélations de contribution de groupes des propriétés suivantes :

- Le facteur de caractérisation Kuop
- Le volume molaire
- Le nouveau facteur de caractérisation  $I / d$

Dans la troisième partie, les corrélations établies ont été utilisées pour l'estimation des propriétés moyennes de mélanges de composition finie ainsi que de quelques fractions pétrolières. Ceci a été rendu possible en admettant l'additivité des trois propriétés étudiées.

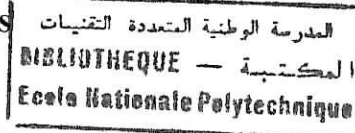
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Chapitre I :

Le pétrole brut et les fractions pétrolières

**Le pétrole brut et les fractions pétrolières**

## Le pétrole brut et les fractions pétrolières



### I-1- Introduction:

Le pétrole a une place considérable dans notre civilisation, son utilisation remonte à plus de cinquante siècles. Cela n'a rien d'étonnant puisque certains gisements du Moyen-Orient étaient presque à fleur de sol et dégageaient en abondance et en permanence des gaz inflammables bien faits pour les signaler, ce furent les fameux « feux éternels » [5].

Le pétrole est utilisé à différents titres depuis plus de deux millénaires : art militaire, médecine (comme remède contre les maladies cutanées). Plus tard, on l'employa comme combustible et pour l'éclairage. Comme on versait dans les lampes de l'huile brute, c'est le pétrole léger de couleur claire qui passait pour être le meilleur. Avec le temps, les pétroles légers vinrent à manquer et on se vit forcé de procéder à une distillation primitive de bruts plus lourds pour obtenir de l'huile d'éclairage [17].

Le mot pétrole est composé de deux mots latins *petra* et *oléum*, et signifie littéralement (huile de pierre), on le trouve d'ailleurs dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide.

Chimiquement, c'est un mélange complexe d'hydrocarbures avec de petits contés d'azote, oxygène et soufre. Il présente aussi une grande variété entre le gaz naturel, les formes semi solides et solides (ex : asphaltes et bitumes) en passant par les formes liquides.

Il est en effet d'usage courant aujourd'hui de faire remonter les origines de l'industrie du pétrole à l'année 1859, lorsque le colonel Drake, effectuant un forage à *Titusville* en Pennsylvanie (U S A), le trouva à une trentaine de mètres de profondeur. La production algérienne de pétrole débuta en 1956 par le forage du premier puits dans la région d'Edjeleh (In Amenas).

### I-2- Origine et réserves de pétrole brut :

Le problème de l'origine du pétrole, bien que très étudié, n'est pas encore parfaitement résolu. Différentes théories ont été émises à ce sujet. Parmi elles, la théorie de l'origine minérale du pétrole, proposée par Sabatier et Moissan et qui supposent que l'eau, en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre, entre en réaction avec les carbures de fer. Les vapeurs d'hydrocarbures ainsi formées, remontent par les mêmes fissures vers les parties supérieures de l'écorce terrestre où elles se concentrent pour former des accumulations de pétrole [32].

Le pétrole se forme au dépend de la décomposition des restes animaux des végétaux marins par l'effet de bactéries anaérobies. Le pétrole résultant, imbibe les roches ou bien s'accumule dans les roches dont la base est imperméable [4].

A l'heure actuelle, l'hypothèse de l'origine organique du pétrole semble la plus plausible.

L'idée de l'origine organique du pétrole avait été avancée pour la première fois par *Lomonossov* (1763) [17].

On peut argumenter cette hypothèse ou cette théorie organique de deux façons comme suit :

❖ Arguments géologiques : [17], [19]

1- Presque la totalité des gisements exploitables dans le monde sont abrités par des terrains sédimentaires. Par revanche, on trouve des gisements dans des roches cristallines éruptives qui sont en contact avec des roches sédimentaires d'où le pétrole aurait pu migrer. Par là, on a pu conclure que, la roche sédimentaire qui sert d'abri au pétrole, est le milieu même de sa formation.

2- On sait qu'il existe un rapport manifeste et direct entre les processus de formation du pétrole, de la houille et les processus d'accumulation des bitumes et de la matière organique dispersée.

3- La composition du pétrole et des asphaltes est semblable à celle des autres combustibles fossiles d'origine organique : houille et schistes.

4- Le pétrole se formait à toutes les époques géologiques.

❖ Arguments géochimiques : [11], [18]

1- Les substances optiquement actives qu'on trouve dans le pétrole, d'origine biogénétique, ont été découvertes dans les bitumoïdes (partie de la matière organique dispersée dans les roches sédimentaires, que l'on peut extraire par le chloroforme et autres solvants organiques).

2- Certains composés constituant le pétrole ont une origine biologique incontestable, ce sont les marqueurs biologiques (porphyrines, alcanes de structure normale, hydrocarbures isoprénoïdes et stéroïdes). Ces mêmes composés se trouvent dans les bitumoïdes de la matière organique dispersée des roches sédimentaires.

3- Il existe des études des groupes d'hydrocarbures, ainsi que des hydrocarbures individuels constituant les bitumoïdes contenus dans la matière organique dispersée et dans le pétrole. Les proportions et les corrélations caractéristiques des hydrocarbures individuels des bitumoïdes des roches sédimentaires se sont avérées les mêmes que dans les pétroles.

Périodiquement, on annonce l'épuisement des réserves mondiales de pétrole brut. En fait, l'évaluation des réserves prouvées qui est faite chaque année ne montre qu'un moment d'une situation toujours changeante. D'autre part, étant donnée les frais de plus en plus lourds entraînés par la prospection, il n'est pas de l'intérêt de l'industrie de découvrir des réserves supérieures à ce qui lui est nécessaire pour assurer sa marche normale pendant une vingtaine d'années. Si donc, en face de l'accroissement continu de la production, le problème des réserves et de leur épuisement est fréquemment posé, d'une façon générale, l'accroissement des réserves prouvées suit cependant régulièrement l'accroissement de la production [9].

Les constituants des roches sédimentaires sont variés : particules clastiques terrigènes dérivant des phénomènes d'altération et d'érosion sur le continent, précipités chimiques et biochimiques à partir des solutés du milieu marin ou lacustre et, en moindre importance, produits des émissions volcaniques et hydrothermales et enfin, plus rare encore, la pluie de matériel extraterrestre. Le sédiment est défini comme un ensemble constitué de minéraux et de particules d'origine organique qui se déposent dans un bassin de sédimentation [3].

### **I-3- Prospection, forage et production :**

Assurer l'approvisionnement pétrolier, c'est avant tout consacrer une partie importante de l'activité pétrolière et des capitaux à la découverte de nouveaux gisements car, la caractéristique de tout gisement minier quel qu'il soit, est d'être inéluctablement voué à l'épuisement.

Prospecter, c'est rechercher dans les zones géographiques préalablement sélectionnées les structures qui sont susceptibles de receler des réserves d'hydrocarbures, mais les incertitudes demeurent grandes de ne pas trouver de pétrole.

Deux méthodes essentielles classiques permettent de définir les structures supposées favorables : la géologie et la géophysique. La gravimétrie qui mesure les variations de champ de la pesanteur. La magnétométrie qui mesure les variations du champ magnétique terrestre. L'ensemble de ces enregistrements ne donne que des indications générales sur les formations souterraines ; il est nécessaire de les compléter par des opérations de sismique.

Aujourd'hui, l'information sismique est devenue à son tour essentielle, surtout en géologie pétrolière ; avec les outils tridimensionnels, elle permet des représentations cartographiques du sous-sol que les seules études de surface ne permettent pas [3].

La sismique permet de calculer les profondeurs approximatives des structures terrestres. Elle consiste à émettre un signal en surface (par exemple une charge d'explosif ou une lourde charge) pour provoquer une onde de choc qui se propage à travers les couches du sous-sol, se réfléchit en partie sur chacune d'elles à la manière de rayons lumineux sur un miroir, pour être finalement enregistrée à son retour en surface. La sismique marine utilise des procédés destinés à protéger la faune, en évitant l'effet trop brutal d'une explosion (détente de gaz).

Notons que toutes les techniques décrites ne fournissent que des possibilités d'existence du pétrole, seul le forage peut donner une certitude absolue.

Le forage est constitué par l'ensemble des techniques mises en œuvre pour creuser un puit, jusqu'aux profondeurs où le pétrole est supposé exister. L'ensemble de l'appareillage qui sert au forage, d'un poids parfois supérieur à 150 tonnes, est suspendu à la charpente d'un derrick qui peut atteindre 50 mètres de haut. Lorsque la couche productrice a été atteinte et qu'elle s'est révélée exploitable, la mise en production du gisement commence.

Pour éviter que le puit ne se comble par un éboulement, on le renforce en mettant en place un cuvelage constitué par un tube d'acier de 15 cm de diamètre à l'intérieur duquel on descend une colonne nommée « *Tubing* » dont le diamètre varie entre 6 et 10 cm [18].

Sous l'action de la pression des gaz que contient la roche-magasin, le pétrole monte dans le *tubing*. Cette pression peut atteindre, dans certains cas plusieurs centaines de Kg par  $\text{cm}^2$ , et l'on se trouve alors en présence d'un puit éruptif qu'il convient de maîtriser avec des techniques appropriées [18].

Pour contrôler la production, on installe, au dessus du puit, sur une plate-forme en béton, un dispositif qui en raison de son aspect, est appelé « arbre de Noël ».

Il comprend un jeu de commande de vannes ainsi que le système de blocs d'obturation du puit destiné à en assurer très rapidement la fermeture en cas de nécessité.

Le pétrole brut, à sa sortie du puit, passe dans des séparateurs pour le débarrasser de l'eau et du gaz qu'il contient, puis il est dirigé vers les bacs de stockage. Les gaz inutilisés, séparés du pétrole brut, sont brûlés par la torchère.

#### **I-4- Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières :**

Le pétrole brut est un mélange liquide d'hydrocarbures, c'est-à-dire de molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Un pétrole brut contient également des impuretés, en particulier du soufre, mais aussi des traces de métaux (nickel, vanadium), d'azote, etc. [10].

Les pétroles sont donc constitués par un très grand nombre de corps purs, et bien sûr la difficulté de la description des différentes fractions croît avec le nombre d'atomes de carbone.

## 1- Constituants purs : [11]

### 1-1- Hydrocarbures :

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles; leurs molécules ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène; elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence du carbone.

L'enchaînement moléculaire carbone – carbone peut être:

- Soit réunis par une simple liaison  $\begin{array}{c} | \quad | \\ - C - C - \\ | \quad | \end{array}$  (suffixe ane)
- Soit par des liaisons multiples,  
 Doubles,  $\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ C = C \\ / \quad \backslash \end{array}$  (suffixe éne)
- OU triples,  $-C \equiv C-$  (suffixe yne)

Une même molécule peut comporter plusieurs liaisons multiples (pour deux doubles liaisons, suffixe diène); ces liaisons multiples sont dites conjuguées dans le cas où deux d'entre elles sont séparées par une simple liaison.

#### 1-1-1- Hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes ou paraffines :

Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (sauf pour le plus simple d'entre eux, le méthane : CH<sub>4</sub>). Chaque carbone est toujours lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène); leur formule générale est : C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>

Ils peuvent être structurés en chaînes droites : ce sont les paraffines normales ou alcanes, de formule développée :



#### 1-1-2- Hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes ou naphènes :

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou partie du squelette carboné. Le nombre d'atomes de carbone du cycle ainsi formé peut varier.

Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (dite alkyle).



### 1-1-3- Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques poly insaturés, présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à 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 :  $C_nH_{2n-6}$

### 1-1-4- Hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines ou alcènes :

Dans ce type de molécules, certains atomes de carbone de la molécule ne sont plus liés qu'à trois atomes, ce qui implique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

Compte tenu de cette double liaison, on rencontrera une situation en isomères beaucoup plus complexe pour les oléfines que pour les familles précédentes. Par exemple les butènes  $C_4H_8$  sont (butène1, butène2 cis, butène2 trans, isobutène).

### 1-1-5- 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. En particulier on peut citer le 1-3 butadiène, ainsi que l'isoprène.

## 1-2- Composés autres que les hydrocarbures :

### 1-2-1- Composés organiques hétéro atomiques :

#### ✓ Composés soufrés :

Le soufre est l'hétéro élément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa 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 furanes et benzofuranes, les acides carboxyliques, et les esters.

✓ **Composés azotés :**

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de points d'ébullition supérieurs à 250 °C et est particulièrement concentré 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).

**1-2-2- Composés organométalliques :**

Dans les fractions les plus lourdes, tels que résines et 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.

**2- Composés chimiquement mal définis :**

**2-1- Asphaltènes :**

Les asphaltènes sont concentrés en hétéroéléments : soufre, azote, nickel et vanadium. Leur teneur est très variable dans les pétroles. Dans toute l'industrie pétrolière, ils sont la cause de nombreux problèmes.

**2-2- Résines :**

Si l'on soumet les maltènes à une chromatographie liquides, les produits élués avec les solvants les plus polaires sont appelés résines. Leur composition, là aussi, dépend du protocole utilisé.

Ce sont en général des molécules à caractère aromatique très marqué et renfermant des hétéro éléments (N, O, S et parfois Ni et V) ; leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1000.

## I-5- Analyse des pétroles bruts :

### I-5-1- Essais préliminaires sur le pétrole brut :

A la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, une série d'essais normalisés est effectuée au laboratoire afin de déterminer la composition de ce pétrole, le rendement en certaines fractions, reproduire et comparer aisément les résultats.

#### ❖ La densité :

Quoique n'étant pas le seul critère de qualité d'un pétrole brut, la densité reste néanmoins 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 [14].

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative, les pétroles bruts en pétroles légers ( $0.77 \leq d \leq 0.84$ ), pétroles moyens ( $0.84 \leq d \leq 0.89$ ) et pétroles lourds ( $d \geq 0.89$ ) [12].

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

Dans le cas d'un mélange ou d'une fraction pétrolière, sachant que la densité est une grandeur additive, on écrira :

$$d = \sum d_i x_i / \sum x_i \quad (1.2)$$

$x_i$  : fraction molaire.

$d_i$  : densité du constituant  $i$ .

Dans les pays anglo-saxons, on entendra parler plutôt, de « specific gravity » définie par deux températures standards identiques :  $60^\circ\text{F}$ . Les Américains, par contre utilisent le degré API.

$$^\circ\text{API} = (141.5 / \text{Sp.gr. } 60^\circ\text{F} / 60^\circ\text{F}) - 131.5 \quad (1.3)$$

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 IP160.

❖ **La viscosité :**

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

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.

Les Anglais utilisent le viscosimètre Redwood et les Allemands le viscosimètre Engler [14].

❖ **Teneur en soufre :**

La teneur en composés soufrés du brut est en pourcentage variable d'une fraction pétrolière à une autre, se concentrant généralement dans les fractions lourdes. Sa connaissance nous permet d'éviter les risques de corrosion des installations et d'empoisonnement chimique du brut.

Pour la détermination expérimentale de ce paramètre, il existe plusieurs tests normalisés qui sont :

- NF M 07-005 et A.S.T.M. D 1266 : méthode à la lampe ;
- NF T 60-109 et A.S.T.M. D 129 : méthode à la bombe ;
- NF T 60-108 et A.S.T.M. D 1551 : méthode au tube de quartz;
- NF M 07-015 et A.S.T.M. D 130 : lame de cuivre [14].

❖ **Le point d'écoulement :**

Il est très important de connaître le point d'écoulement d'un pétrole brut, car il nous permet la bonne manipulation de ce dernier, surtout en hiver, en connaissant les limites de températures à respecter lors de son pompage.

Les tests normalisés utilisés pour ce faire sont :  
AFNOR NF T60-105 ; A.S.T.M. D97-47 et IP 76/70.

❖ **Le point éclair :**

La détermination du point éclair revient à la détermination de la température à laquelle le brut pourra être chauffé sans danger. On y trouve plusieurs tests normalisés comme :

AFNOR NF T60-118 ; A.S.T.M. D92 et IP 36/67 en vase ouvert.  
NF M07-011 ; A.S.T.M. D93 et IP 170/59 en vase fermé.

❖ **La tension de vapeur :**

La tension de vapeur d'un pétrole brut est une caractéristique importante à connaître, notamment pour savoir la quantité de produits légers et connaître les conditions de sécurité lors de son transport. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes :

AFNOR NF M07-007

A.S.T.M. D323 et IP 69-63.

❖ **Teneur en eau et sédiments :**

La présence d'eau et de sédiments cause des problèmes de corrosion des équipements utilisés. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes suivantes :

AFNOR NF M07-020 ; A.S.T.M. D96 et IP75.

❖ **Résidu de carbone conradson :**

Le résidu de carbone conradson, nous permet d'évaluer la quantité de produits lourds présente dans le brut analysé. Ces analyses sont normalisées par :

AFNOR NF T60-11 ; A.S.T.M. D189 et IP13.

❖ **Teneur en sels et acidité :**

La connaissance de ces deux paramètres permet d'éviter les problèmes de corrosion des installations. Pour une évaluation expérimentale, les normes utilisées sont :

Teneur en sels : AFNOR NF M07-023 ; A.S.T.M. D526 et IP 77-66T.

Acidité : AFNOR NF T60-112 ; A.S.T.M. D974-64 et IP 182/63.

### **I-5-2- La distillation du pétrole brut :**

Dans l'industrie du raffinage, la séparation des mélanges de fluides nécessite la mise en œuvre 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.

La distillation est à la fois une opération unitaire et un procédé physique de séparation qui permet de fractionner les hydrocarbures d'après leur volatilité.

➤ **La distillation T.B.P. :** (true boiling point)

La T.B.P. est une distillation discontinue qui permet de séparer un pétrole brut ou une fraction pétrolière en fonction de la température d'ébullition. Pour cela, une colonne à nombre de plateaux élevé est utilisée, au sommet de laquelle passe les constituants par ordre de volatilité.

Les vapeurs issues de la vaporisation passent dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, tout en abandonnant les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne.

Ces vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent dans la tête de colonne et constituent deux parties, le reflux (la partie qui retourne à la colonne) et le distillat (la partie du liquide soutirée).

Les fractions pétrolières sont recueillies tous les 5° C de température. En notant le pourcentage massique (ou volumique) de chacune d'elles, on pourra tracer la courbe T.B.P. du pétrole brut en portant sur un graphe la température de fin de coupe en fonction du pourcentage distillé cumulé.

➤ **La distillation A.S.T.M. :**

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement global du brut lorsqu'il est soumis à une distillation fractionnée. Elle est moins sélective que cette dernière mais présente l'avantage d'être plus rapide [21].

Comme appareillage, on utilise un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et on distille.

Le point initial de la distillation correspond à la température de l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, et le point final sera le maximum de température ainsi atteint.

Pour tracer la courbe ASTM, on porte la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette analyse suit la norme AFNOR NF M07-002 et la norme ASTM D2287.

➤ **La distillation simulée :**

La stabilité des colonnes en CPG haute température est un paramètre important pour l'analyse de routine. Une des principales applications dans ce domaine est la distillation simulée utilisée notamment pour la caractérisation des produits pétroliers. Cette méthode permet d'établir la courbe de distillation donnant la fraction massique en fonction de la température d'ébullition, à partir d'un profil chromatographique de l'échantillon et d'une courbe d'étalonnage reliant les temps de rétention de paraffines normales à leur température d'ébullition. La maîtrise de cette analyse implique de suivre le niveau de la dérive de 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 [32].

**I-5-3- Types de pétroles bruts et classification :**

On dit que les pétroles sont à base paraffinique ou à base naphénique suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères. On ne parle pas de pétrole à base aromatique parce que dans les pétroles bruts qu'on a trouvés jusqu'ici, les hydrocarbures aromatiques n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. Par contre, on emploie quelquefois la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions les plus lourdes du pétrole brut contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels [4].

Classification par le degré API ou la masse volumique : [32]

Bruts légers : $d^{\circ} \text{ API} > 34$	$MV > 0.860$
(Ex. : Sahariens)	
Moyens : $24 - 25 < d^{\circ} \text{ API} < 34$	$0.860 < MV < 0.900$
(Ex. : Khursaniya)	
Lourds : $10 < d^{\circ} \text{ API} < 24$	$0.900 < MV$

Tableau 1.1 : Pétroles bruts - degré API - % soufre :

° A P I	densité	pays	Appellation du brut	d° API moyen	% S masse
10	1,000	VENEZUELA	BOSCAN	10,1	5,5
12	0,986	//	MONAGAS	12,2	2,3
14	0,973	//	BACHAQUERO	13,5	2,7
16	0,959	//	LAGUNILLAS	16,8	2,2
18	0,946				
20	0,934	IRAN	CYRUS	19,1	3,8
22	0,922	SUMATRA	DURI	21,5	0,2
		CONGO	EMERAUDE	23,6	0,5
24	0,910	SYRIE	TARTOUS	23,9	4,05
26	0,898	NIGERIA	BONNY MEDIUM	24,8	0,24
28	0,887	ARABIE SAOUDITE	SAFANIYA (AI lourd)	28,7	2,8
30	0,876	NIGERIA	FORCADOS	30,3	0,2
		ARABIE SAOUDITE	KHUR SANIYA	30,7	2,3
31	0,871	IRAN	IRAN LOURD	31,3	1,6
		KOWEIT	KOWEIT	31,3	2,5
32	0,865	DUBAI	DUBAI FATEH	32,6	1,4
		OMAN	OMAN	33,4	1,2
		IRAQ	JAMBUR	33,5	2,5
34	0,853	IRAN	IRAN LEGER	33,7	1,4
		ARABIE SAOUDITE	ARABE LEGER	34,5	1,7
		IRAQ	BASBAH/ZUBAIR	34,5	2,0
		OMAN	OMAN	34,7	1,0
		NORVEGE	EKOFISK	34,9	0,22
		LIBYE	AMNA	35,7	0,1
36	0,845	IRAQ	KIRKUK	36,0	1,9
		LIBYE	ES SIDER	36,5	0,45
38	0,833	ABU DHABI	OMMSHAIF	37,0	1,4
		//	MURBAN	39,4	0,74
40	0,825	//	ZAKUM	40,1	1,0
42	0,816	ALGERIE	ZARZATTINE	42,0	0,08
44	0,806	//	ARZEW	44,3	0,10
		//	HASSI MESSAOUD	44,5	0,14
46	0,797	AUSTRALIE	KING FISH	46,0	0,11
48	0,783				
50	0,780				
52	0,771	AUSTRALIE	MARLIN	51,5	0,06
60	0,739	//	BARRACOUTA	60,7	0,06



## I-6- Méthodes physico-chimiques de séparation et d'analyse :

### I-6-1- Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques de séparation et d'identification des composants du pétrole et du gaz ont perdu beaucoup de leur importance avec l'avènement de la chromatographie et d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Mais il y'a des cas où les méthodes chimiques constituent un complément indispensable du schéma de séparation. La séparation est basée sur le comportement différent des composants lors des réactions d'hydrogénation, d'halogénéation, etc. [25].

### I-6-2- Méthodes physiques chromatographiques :

La chromatographie a été découverte en 1906 par le botaniste russe *Tswett* qui l'utilisa pour séparer les matières colorantes des feuilles par percolation d'extraits végétaux sur une colonne d'adsorbant. Le nom « chromatographie » convenait particulièrement bien à cette méthode de séparation qui était basée sur la différence des couleurs des divers constituants du mélange [19].

Abandonnée jusqu'en 1930, la chromatographie a été reprise par *Kuhn* et *Ledrer*, pour l'étude de la carotène et de la xanthophylle par adsorption sur de l'alumine. Depuis lors, la méthode s'est développée et, sous l'impulsion de *Martin* et *Synge*, elle a subi un développement considérable en devenant « la chromatographie de partage », puis la « chromatographie des gaz », méthodes dans lesquelles la particule « chromato » signifiant « couleur » a perdu toute sa raison d'être [19].

On a néanmoins gardé le mot et on désigne sous le nom de chromatographie une méthode d'analyse par percolation d'un liquide ou d'un gaz sur une matière poreuse ou divisée. Il se produit des échanges répétés entre phases, et les constituants de la phase mobile se séparent par suite de la différence de leurs vitesses de migration [19].

Les méthodes chromatographiques sont actuellement les plus importantes parmi celles de l'analyse immédiate. Elles ont pour but de séparer les constituants d'un mélange plus ou moins complexe, mais on peut également identifier chaque constituant, ou du moins d'aider à son identification. Enfin, ces méthodes nous permettent dans certaines conditions, d'approcher la composition d'une fraction pétrolière.

### **I-6-2-1- Chromatographie en phase gazeuse (CPG) : [31], [21]**

La chromatographie en phase gazeuse est caractérisée par le fait que la phase stationnaire est continue dans une colonne et, après introduction du mélange à analyser, on pratique une élution. Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y révèle la présence de substance différentes du gaz vecteur. De plus il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les informations reçues du détecteur. Chaque constituant sera alors élué par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction du soluté retenu par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile.

On appelle coefficient de partage  $K$ , le rapport entre la masse de vapeur du soluté par unité de volume contenu dans la phase fixe et celle contenue dans la phase mobile. Le temps mis par les corps à traverser les colonnes est appelé temps de rétention et ne dépend que de la valeur de  $K$  qui est une caractéristique du couple soluté /phase mobile. Ainsi, des solutés différents présentant des coefficients de partage différents, introduits ensemble dans un mélange en tête de colonne chromatographique, vont en sortir à des instants différents et se trouveront par ce fait plus ou moins séparés.

### **I-6-2-2- Chromatographie en phase liquide (H.P.L.C.) : [5]**

A l'inverse de la C.P.G., la chromatographie en phase liquide haute pression (High Pressure Liquid Chromatography) utilise un liquide (solvant) comme phase mobile.

EN H.P.L.C., nous rencontrons trois types d'interactions :

Soluté ↔ phase stationnaire

Phase stationnaire ↔ Phase mobile, et

Phase mobile ↔ Soluté.

En raison de ces trois types d'interactions, les possibilités de séparation sont beaucoup plus grandes que celle de la C.P.G., mais en revanche la méthode est plus complexe. La H.P.L.C. a comme autre avantage la possibilité d'améliorer la séparation en jouant sur la composition de la phase mobile.

### **I-6-3- Méthodes physiques :**

#### **I-6-3-1- Couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (CG/SM):**

Pour les fractions de point d'ébullition inférieur à 150° C, l'étalonnage joue un rôle très important, il sera préférable d'utiliser la C.P.G. au-delà de 150° C, sauf pour les aromatiques, le nombre d'isomères devient trop important pour que le problème soit résolu par C.P.G.

L'analyse par S.M. est basée sur la mesure des hauteurs de pics fragments, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures.

Les fractions ayant  $50^{\circ} \text{C} < T_{\text{eb}} < 200^{\circ} \text{C}$  sont analysées en utilisant les pics fragments caractéristiques. L'application directe de ces méthodes à des échantillons moyens de composition chimique connue, donne des écarts systématiques et montre qu'un étalonnage de l'appareil est nécessaire. Les pics fragments sont toujours les mêmes et sont donnés dans la littérature.

#### **I-6-3-2- Spectroscopie infrarouge : [5]**

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

Notons que dans le cas des essences, la spectroscopie infrarouge permet de déterminer tous les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120° C et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en  $\text{C}_{10}$ . Cependant, cette méthode n'est plus applicable lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres infrarouges des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

### **I-6-3-3- Spectroscopie ultraviolette : [11], [24]**

Dans le spectre du rayonnement électromagnétique, l'ultraviolet se situe en énergie entre les rayons X mous et le visible, ce qui correspond à des énergies  $h\nu$  d'une centaine à quelques dizaines d'électrons-volts (longueur d'onde de 180 à 400 nm).

Ce domaine d'énergie est celui qui correspond à l'énergie électronique des molécules, laquelle est quantifiée et ne peut donc prendre que des valeurs discrètes bien définies.

Un spectromètre est constitué d'une source continue émettant dans l'ultraviolet, généralement une lampe à deutérium. Ce rayonnement poly chromatique est analysé par un monochromateur (prisme, réseau). La rotation de ce dernier fait défiler les longueurs d'onde sur l'échantillon puis, après passage par des fentes destinées à jouer sur la résolution, le rayonnement atteint le détecteur (cellule de sulfure de plomb par exemple).

La spectroscopie UV ne permet d'identifier et de doser que les hydrocarbures polyéniques et aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen : 200 – 400 nm.

### **I-6-3-4- Résonance magnétique nucléaire (RMN) : [11], [32], [1]**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) concerne les transitions entre les états d'énergie du quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin et seuls certains noyaux, ceux qui possèdent un spin non nul, peuvent être étudiés par cette technique. Ont un spin nul les noyaux ayant à la fois un nombre de protons et de neutrons pairs, exemples : le carbone 12, l'oxygène 16 et le silicium 28.

Dans un spectromètre RMN, l'échantillon est entouré d'une bobine, parcourue par un courant alternatif de fréquence  $\mu$  variable (quelques centaines de MHz) et émettant des photons possédant une énergie  $h\mu$ . Quand  $\mu$  est telle que cette énergie est égale à celle séparant les niveaux d'énergie des spins nucléaires, on change la répartition des noyaux sur les niveaux donc l'alimentation  $M_0$  du milieu. Cette condition d'égalité d'énergie de deux systèmes photons et spin nucléaires est appelée résonance. A la résonance, la répartition des noyaux sur les différents niveaux, donc l'aimantation, change, entraînant une variation du courant dans la bobine, cette variation sert de détection et permet de calculer la différence d'énergie entre les niveaux et donc de caractériser l'isotope.

Depuis quelques années, le champ d'application de cette technique s'est élargi au domaine des hydrocarbures pour l'analyse des bruts et des produits pétroliers.

L'enregistrement d'un spectre  $C^{13}$  d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut et présente l'avantage de distinguer entre les atomes de carbone dans les ramifications saturées des aromatiques.

## I-7- Conclusion :

L'industrie pétrolière a eu un rôle majeur dans les grands événements de ces 150 dernières années : elle a accompagné les grandes découvertes et ainsi permis le développement économique. A partir d'une matière première abondante, à faible coût de production, facile à transporter et à stocker et dont la transformation permet la satisfaction d'exigences les plus diverses, les produits pétroliers sont présents dans notre vie de tous les jours et souvent synonymes de confort et de qualité de la vie [13].

L'augmentation du nombre de phases stationnaires disponibles, l'amélioration technique des appareils, la possibilité de coupler la C.P.G. avec d'autres techniques physiques d'analyses fonctionnelles (S.M., I.R., dans le visible et dans l'ultraviolet) permettent de dire que la C.P.G. doit rester longtemps l'une des méthodes fondamentales en analyse organique.

La mesure des propriétés physiques de mélanges complexes a conduit à développer un important savoir faire dans le domaine de l'analyse quantitative par couplage entre chromatographie gazeuse (CG) et spectrométrie de masse de basse résolution (SM). Le protocole d'analyse des fractions pétrolières (C5-C40) développé à partir de ce savoir faire est l'un des plus performants existant actuellement. Ce savoir faire est diversifié vers d'autres applications, en chimie fine notamment [32].

Chapitre II :

**Les propriétés physiques et  
thermodynamiques des  
hydrocarbures et de leurs mélanges**

## Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges

La connaissance des propriétés physiques des fluides est essentielle à l'ingénieur de procédé car elle lui permet de spécifier, dimensionner ou vérifier le fonctionnement des différents équipements d'une unité de fabrication [11].

Dans ce chapitre nous proposons quelques corrélations permettant le calcul de certaines propriétés thermiques, critiques, optiques, thermodynamiques, spécifiques et de transport.

### II-1- Propriétés thermiques :

Toute transformation physique ou chimique d'une substance est suivie d'un changement d'état caractérisé par un certain nombre de propriétés dont la connaissance est indispensable pour la mise en œuvre de cette substance [23].

Dans ce chapitre, on va présenter deux de ces propriétés thermiques, la température d'ébullition et la chaleur latente de vaporisation.

#### A) La température d'ébullition :

##### ➤ Définition :

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

##### ➤ Mesure expérimentale :

Au laboratoire, la température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres. Des couples thermoélectriques sont utilisés pour la mesure des températures d'ébullition supérieures à 500° C. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation. Pour les fractions étroites, elles peuvent être assimilées à la température du point 50 % de distillation [23].

➤ Estimation des températures d'ébullition des corps purs : [7]

Dans le cas d'un corps pur, la détermination de la température d'ébullition à la pression atmosphérique (température d'ébullition normale) est facile à atteindre, elles sont tabulées dans les « Hand book », (API projet-44 et DIPPR), comme elles peuvent aussi être estimées par plusieurs équations dont on va présenter quelques une dans ce qui suit :

❖ Equation de Sudgen :

$$T_b = (637(R_d) + B) / [P] \quad (2.4)$$

B fonction de la famille chimique du composé.

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

❖ Equation de Stiel-Thodos :

Elle est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_b = 1209 - 1163 / (1 + 0.0742(N)^{0.85}) \quad (2.5) \quad \text{avec :}$$

$T_b$  : température d'ébullition normale (K).

$N$  : nombre d'atomes de carbone dans le composé.

❖ Equation de Kreglewski-Zwolinski:

Cette équation empirique est valable pour la famille des alcanes.

$$\ln(1071.28 - T_b) = 6.97596 - 0.116307.N^{2/3} \quad (2.6)$$

$T_b$  : température d'ébullition en degrés Kelvin.

$N$  : nombre d'atomes de carbone

Le maximum de déviation atteint est de 0,1%

❖ Corrélation de ZidelKheir-Chitour :

$$T_b = T_b(6) - P(1 - K^{(N-6)}) \quad (2.7)$$

$P$  et  $K$  : constantes dépendantes de la famille.

$T_b(6)$  : température d'ébullition de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone.



- Estimation des températures d'ébullition des mélanges de corps purs :

L'application de la règle d'additivité à la température d'ébullition ne rend compte de la température d'ébullition moyenne vraie du mélange que si les constituants dans le mélange ont des points d'ébullition voisins. Dans ce cas la température moyenne est calculée de la manière suivante :

$$T_{\text{bmél}} = \sum X_i T_{\text{bi}} \quad (2.8)$$

Où  $T_{\text{bi}}$  et  $X_i$  représentent respectivement la température d'ébullition et la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange [22].

- Estimation des températures d'ébullition des fractions pétrolières : [23], [7]

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.

Il est possible de l'estimer si d'autres grandeurs physiques sont disponibles ou si la composition par familles chimiques est disponible. 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. Nous évaluons par la suite la température moyenne de la fraction en appliquant l'additivité.

❖ Additivité :

$$T_{\text{mav}} = T_{\text{mavp}} \cdot X_P + T_{\text{mavn}} \cdot X_n + T_{\text{mava}} \cdot X_a \quad (2.9)$$

❖ Riazi et Daubert :

$$T_{\text{mav}}(^{\circ}\text{R}) = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \cdot \theta_1^e \theta_2^f \quad (2.10)$$

$(\theta_1, \theta_2)$  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 :

$$T_{\text{mav}}(^{\circ}\text{R}) = (K_{\text{uop}} \cdot \text{SpGr})^3 \quad (2.11)$$

B) La chaleur latente de vaporisation :

➤ Définition :

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur à une température donnée ; à la température d'ébullition on parle de chaleur de vaporisation normale. Elle s'exprime généralement en cal/Kg ou Btu/lb [14].

➤ Fondement thermodynamique :

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à température constante alors que pour les mélanges, elle peut se réaliser de deux façons :

- Soit à pression constante et à température variable.
- Soit à température constante et à pression variable.

A partir de l'équilibre liquide vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme était la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température, comme indiqué sur la figure (2.1). De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

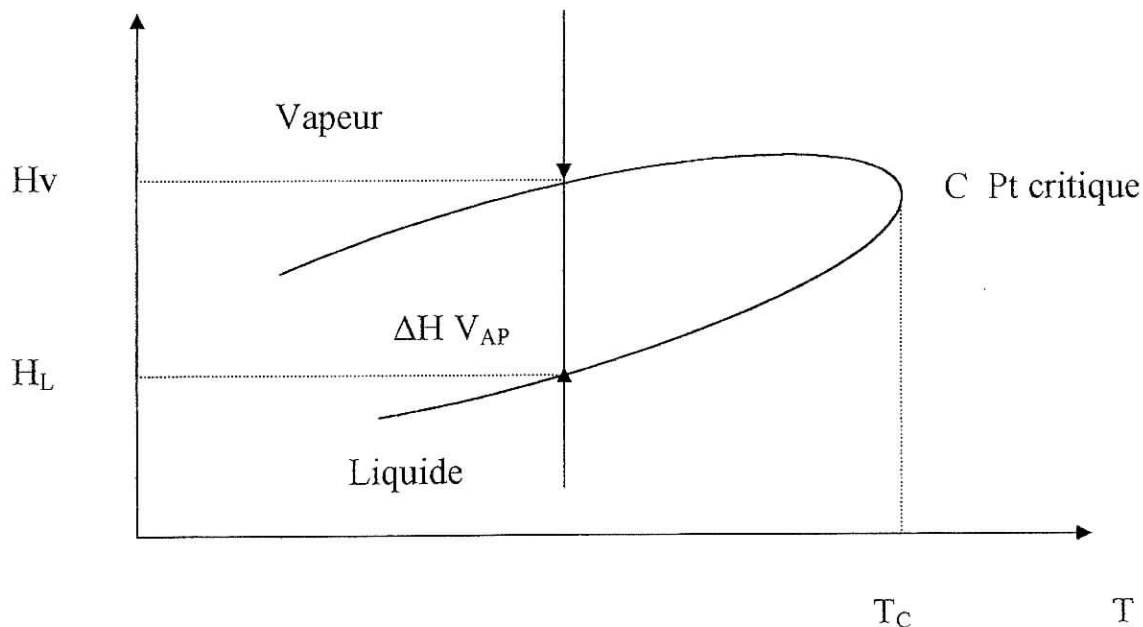


Fig (2.1) : Détermination de la chaleur de vaporisation [7]

➤ Estimation de la chaleur latente de vaporisation des **corps purs** :

❖ Relation de Clapeyron :

$$\Delta H_v = RT (-\ln P_v) + Cte. \quad (2.12)$$

❖ Equation de Kistiakowsky :

$$\Delta H_{vcb} / T_{cb} = \Delta S_{vcb} = 8,75 + R \ln T_{cb} \quad (2.13)$$

$T_{cb}$  en °K,  $\Delta S_{vcb}$  en cal/g.mol°K,  $R = 1,98$  cal/g.mol et  $\Delta H$  en cal/g.mol

❖ Corrélation de Pitzer :

L'application de la loi des états correspondants permet d'écrire :

$$d \ln P_{vap} = (\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v) d (1/T_r) \quad (2.14)$$

D'où la corrélation suivante :

$$\Delta H_v / RT_c = 7,08 (1 - T_r)^{0,354} + 10,95 \omega (1 - T_r)^{0,456} \quad (2.15)$$

❖ Corrélation de Riedel :

$$\Delta H_v = 1,095 RT_c [T_{br} - (\ln P_c - 1) / (0,930 - T_{br})] \quad (2.16)$$

avec :

- $T_c$  la température critique (K) ;
- $T_{br}$  la température d'ébullition réduite ;
- $P_c$  la pression critique (atm) ;
- $P_{vap}$  la pression de vaporisation ;
- $H_v$  la chaleur latente de vaporisation ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ;
- $Z$  le facteur de compressibilité ;
- $\omega$  le facteur acentrique.

➤ Estimation de la chaleur latente de vaporisation **des mélanges de corps purs** :

Les règles d'additivité admises pour les enthalpies sont les suivantes.

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

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

➤ Estimation de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières : [7]

❖ La loi des états correspondants : Règle de Maxwell

Elle consiste à dire que la chaleur de vaporisation d'une fraction pétrolière est égale à la chaleur de vaporisation d'un hydrocarbure pur de même poids moléculaire ou de même  $T_{\text{max}}$  à une température pour laquelle cet hydrocarbure a une tension de vapeur égale à la pression considérée pour la fraction.

❖ Abaque de Adler et Hall : [7]

Adler et Hall proposent un abaque basé sur la connaissance de la température mean average, la gravité et ceci pour les fractions pétrolières issues de la distillation.

## II-2- Propriétés de transport :

Leur connaissance est nécessaire dans les calculs de simulation de procédés et de dimensionnement des équipements faisant intervenir des écoulements ou le stockage, ou encore dans le calcul des réacteurs chimiques. Dans ce qui suit nous présentons la densité à 20°C et la tension superficielle [23].

A) La densité à 20° C :

➤ Définition et normes: [5]

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides. Pour les vapeurs, nous faisons appel soit à la masse volumique  $\text{Kg/m}^3$  ou la densité par rapport à l'air.

La densité légale se mesure à 20° C et a pour symbole :

$$d_4^{20} = \text{Poids d'un volume de produit à } 20^\circ \text{ C} / \text{Poids du même volume d'eau à } 4^\circ \\ = \rho / \rho_{\text{eau}} \quad (2.17)$$

$\rho$  : est la masse volumique (*density* en anglais).

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific-gravity ; définie pour deux températures standard identiques, soit 60° F : ( Sg 60/60° F), c'est-à-dire environ la densité à 15° C.

Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité : le degré API, défini par l'Americain Petroleum Institut comme étant une fonction hyperbolique de la specific gravity.

$$^\circ\text{API} = (141.5 / \text{Sg } 60/60^\circ\text{F}) - 131.5 \quad (2.18)$$

➤ Estimation de la densité à 20° C des corps purs : [5]

❖ Equation de Rackett :

L'équation de Rackett est la plus connue en ce qui concerne l'estimation de la densité du liquide saturé, elle est de la forme :

$$1/\rho_s = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = (RT_c/P_c) Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (2.19)$$

$\rho_s$  : Masse volumique du liquide saturé (g/cm<sup>3</sup>).

$V_c$  : Volume critique (cm<sup>3</sup>/gr).

$P_c$  : Pression critique (atm).

$T_r$  : Température réduite (T/T<sub>c</sub>).

❖ Equation de Spencer et Danner :

L'équation de Rackett a été modifiée par Spencer et Danner pour donner :

$$1/\rho_s = (RT_c/P_c) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (2.20)$$

$Z_{RA}$  représente le coefficient SDR de Rackett modifié par Spencer-Danner et sa valeur est donnée dans la littérature.

❖ Equation de Gun-Yamada :

Cette équation a été établie en 1971, elle estime aussi la densité du liquide saturé pour  $T_r$  compris entre 0.2 et 0.98 sur la base de la loi des états correspondants posée par Curl et Pitzer.

$$V_R = V_R^{(0)} + \omega V_R^{(1)} \quad (2.21)$$

$$1/\rho_s = V_s = [V_R^{(0)} (1.0 - \omega V_R^{(1)}) - V_R^{(0)} (1.0 - \omega V\delta)] V_{sc} \quad (2.22)$$

$V_{sc}$  : volume d'échelle (scaling volume) et qui a pour expression :

$$V_{sc} = -V_{0.6} / (0.3862 - 0.0866 \omega) \quad (2.23)$$

$V_{0.6}$  : volume molaire du liquide à la température réduite de 0.6.

$$V_R^{(0)} = 0.33593 - 0.33593 T_r - 1.51941 T_r^2 - 2.02512 T_r^3 + 1.11422 T_r^4 \quad (2.24)$$

Pour  $T_r$  compris entre 0.2 et 0.8.

$$\delta = 0.29607 - 0.09045 T_r - 0.04842 T_r^2 \quad (2.25)$$

Pour  $T_r$  compris entre 0.2 et 1.0.

Si  $V_{0.6}$  n'est pas disponible, on prend  $V_{sc} = V_c$  (volume critique).

➤ Estimation de la densité à 20° C des mélanges de corps purs : [5]

❖ Loi d'additivité classique :

La densité est une propriété additive, nous pouvons donc écrire :

$$d = \sum V_i d_i / \sum V_i \quad (2.26)$$

Avec :

$V_i$  : volume du constituant  $i$ .

$d_i$  : densité du constituant  $i$ .

❖ Loi d'additivité de Chiu, Ruchter et Lu :

La densité du liquide saturé ( $\rho_s = 1 / V_m$ ) d'un mélange d'hydrocarbures peut être estimée par les corrélations citées auparavant en utilisant la loi d'additivité de Chiu, Ruchter et Lu suivante :

$$V_{sc_m} = \sum x_i \cdot (V_{sc})_i \quad (2.27)$$

$$\omega_m = \sum x_i \cdot \omega_i \quad (2.28)$$

Pour un mélange binaire :

$$T_{c_m} = [x_1 (b_1 / b_2) \cdot T_{c_1} + x_2 \cdot T_{c_2}] / [x_1 (b_1 / b_2) + x_2] \quad (2.29)$$

Pour les hydrocarbures aliphatiques :

$$(b_1 / b_2) = \exp(0.000226 (T_{c_1} - T_{c_2})^{3/2}) \quad (2.30)$$

Pour les hydrocarbures dont l'un des constituants n'est pas aliphatique on a :

$$(b_1 / b_2) = \exp(0.000976(\omega_1 - \omega_2)(T_{c_1} - T_{c_2})^{3/2}) \quad (2.31)$$

Avec :

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$ .

$\omega$  : facteur acentrique.

$T_c$  : température critique.

➤ Estimation de la densité à 20° C des fractions pétrolières : [5]

❖ Additivité :

La densité moyenne de la fraction pétrolière est calculée en admettant l'additivité des densités des fractions, soit :

$$d = X_p \cdot d_p + X_N \cdot d_N + X_A \cdot d_A \quad (2.32)$$

❖ Corrélation de Riazi- Daubert:

- Pour  $70 \leq M \leq 300$  et  $80 \leq T_{eb} \leq 650^\circ F$

$$\rho (20) = 0.982554 \cdot (T_{eb})^{0.002016} \cdot (Sg)^{1.0055} \quad (2.33)$$

$\rho (20)$  : masse volumique à 20° C, g/cm<sup>3</sup>

$T_{eb}$  : température d'ébullition en ° R

- Pour  $300 \leq M \leq 600$  et  $650 \leq T_{eb} \leq 1000^\circ F$

$$\rho (20) = 2.83086 \cdot (M)^{0.03975} \cdot (I)^{1.13543} \quad (2.34)$$

M : poids moléculaire.

I : indice de corrélation.

$$I = [n^2 - 1] / [n^2 + 2] \quad (2.35)$$

n : indice de réfraction.

B) La tension superficielle : [5]

➤ Définition :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\delta S$ , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\delta GS$ . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons noté  $T_s$  et est exprimée en ergs/cm<sup>2</sup>, ou en dyne/cm. Elle s'écrit alors :

$$T_s = (\delta GS / \delta S)_{T,P} \quad (2.36)$$

Où :

$\delta GS$  : énergie libre de surface ;

$\delta S$  : surface correspondant à 1 cm<sup>2</sup>.

T : température.

P : pression.

➤ Mesure expérimentale :

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

- La méthode de la goutte pendante :

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

- La méthode de la bulle :

Le soufflage des bulles fournit un second procédé commode de mesure des tensions superficielles. La pression  $P_{max}$  appliquée pour faire une bulle est équilibrée par la différence de pression entre les deux côtés de la surface courbée ( $\Delta P = 2*Ts/r$ ) à laquelle s'ajoute la pression hydrostatique correspondant à la profondeur  $h$  de l'orifice du tube au dessous de la surface du liquide.

$$P_{max} = (2 * Ts/r) + g * h * (d - d_0) \quad (2.37)$$

r: rayon de l'orifice du tube;

d: densité du liquide;

$d_0$ : densité de l'air soufflé;

g: accélération de la pesanteur;

h: différence d'hauteur dans le tube en U.

➤ Estimation de la tension superficielle des corps purs:

❖ Corrélation de Goldhammer:

$$Ts = ([P] * d_{lb})^{4n} * (1 - T_r) / (1 - T_{ebr})^{4n} \quad (2.38)$$

Où :

$4n$  : varie entre 1.0 et 1.24 ;

$d_{lb}$  : masse volumique du liquide à  $T_{eb}$  (g.mole/cm<sup>3</sup>) ;

$T_r$  : température réduite égale à  $T/T_c$  ;  $T_{eb}$  : température d'ébullition normale en °K ;

$T_{ebr}$  : température d'ébullition réduite égale à  $T_{eb}/T_c$  ;

$T$  : température en °K ;  $T_c$  : température critique en °K.



❖ Relation d'Othmer :

$$T_s = T_{s1} * [(T_c - T) / (T_c - T_1)]^n \quad (2.39)$$

Où :

- $T_{s1}$  : tension superficielle à la température  $T_1$  ;
- $T_s$  : tension superficielle à la température  $T$  ;
- $T, T_1$  : températures en °K ;
- $n$  : paramètre dépendant de la nature du liquide.

❖ Utilisation de la loi des états correspondants :

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

$$T_s / (P_c^{2/3} * T_c^{1/3}) = (0.133 * \alpha_c^\Phi - 0.281) * (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.40)$$

Où :

- $P_c$  : pression critique (atm) ;
- $T_c$  : température critique (°K) ;
- $T_r = T / T_c$  ;  $T_{ebr} = T_{eb} / T_c$  ;

$$\alpha_c = 0.9076 * (1 + (T_{ebr} * \ln P_c) / (1 - T_{eb})) \quad (2.41)$$

$$\Phi = 0.1207 * (1 + (T_{ebr} * \ln P_c) / (1 - T_{ebr})) - 0.281 \quad (2.42)$$

$$T_s = P_c^{2/3} * T_c^{1/3} * \Phi * (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.43)$$

Cette corrélation des états correspondants n'est pas applicable aux alcools et aux acides. Les erreurs commises par toutes ces méthodes atteignent 5 à 10 %.

➤ Estimation de la tension superficielle des mélanges de corps purs:

❖ Variation de la tension superficielle à basses pressions

Corrélation de MacLeod-Sudgen modifiée :

Ces auteurs proposent une relation de la forme suivante :

$$(T_s)^{1/4} = d_{ml} * \sum (x_i * T_{si}^{1/4}) / d_{li} \quad (2.44)$$

Où :

- $T_s$  : tension superficielle du mélange en dyne/cm ;
- $T_{si}$  : tension superficielle du constituant  $i$  ;
- $d_{ml}$  : densité du mélange liquide ;  $d_{li}$  : densité du constituant  $i$  liquide.

- ❖ Variation de la tension superficielle pour des pressions élevées  
Equation de Weinaug et Katz :

Pour des mélanges définis et à haute pression, la tension superficielle peut se calculer par l'expression suivante donnée par Weinaug et Katz :

$$T_{s_m} = \left\{ \sum [P_i] * \left( \frac{d_l}{M_l} * x_i - \frac{d_v}{M_v} * y_i \right) \right\}^4 \quad (2.45)$$

$T_{s_m}$  : tension superficielle du mélange ;  
 $[P_i]$  : parachor du constituant  $i$  ;  
 $M_l$  : masse molaire du mélange liquide ;  
 $M_v$  : masse molaire du mélange vapeur ;  
 $d_l$  : densité du mélange liquide ;  
 $d_v$  : densité du mélange vapeur ;  
 $x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide ;  
 $y_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase vapeur.

➤ Estimation de la tension superficielle des fractions pétrolières :

- ❖ Utilisation des méthodes d'additivité :

$$T_{s_{mél}} = \sum T_{s_i} * x_i \quad (2.46)$$

$x_i$  et  $T_{s_i}$  : composition molaire et tension superficielle du constituant  $i$ .

- ❖ Corrélation de Weinaug-Katz :

Weinaug-Katz proposent l'équation suivante :

$$T_s = (P_l / V_l) - (P_G / V_G) \quad (2.47)$$

Avec  $n = 1/4$ ,  $P_l$  et  $P_G$  parachors des liquides et des gaz,  $V_l$  et  $V_G$  volumes molaires des phases liquides et de gaz en  $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$ .

Le parachor du mélange se déduit en écrivant :

$$P_l = \sum x_i P_{li} \quad (2.48)$$

$$P_G = \sum y_i P_{Gi} \quad (2.49)$$

$P_{li}$  et  $P_{Gi}$  étant les parachors du composé  $i$  ;  
 $x_i$  et  $y_i$  étant les fractions molaires du composé  $i$  dans les phases liquides et gazeuses.

### II-3- Propriétés critiques :

La connaissance des propriétés critiques des substances pures, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières est d'une grande importance pour corrélérer ou estimer les propriétés inaccessibles ou difficilement accessibles expérimentalement [24].

La connaissance des coordonnées critiques constitue un « point de passage » obligé chaque fois que l'on souhaite appliquer l'une des corrélations des états correspondants [16].

La prédiction de ces propriétés nécessite un fondement thermodynamique défini dans ce qui suit : [6]

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, fusion et vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, les courbes de bulle et courbes de rosée montre que le changement de phases isotherme d'un corps pur s'effectue à pression constante, alors que dans le cas d'un mélange il s'effectue avec un changement de pression. Le même phénomène est observé lors d'un changement de phase isotherme.

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au-delà d'un point C appelé « point critique ». Ce point qui a pour coordonnées  $T_C$ ,  $P_C$  et  $V_C$  (température, pression et volume critiques), constitue la borne supérieure au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible.

Le point critique d'un corps pur correspond donc à la limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au-delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. Dans le cas d'un mélange, il se trouve à la jonction des courbes de bulle et de rosée. Au point critique les courbes d'ébullition et de rosée admettent une tangente horizontale, qu'elles partagent d'ailleurs avec l'isotherme critique ( $T = T_C$ ). Cette dernière possède au point critique C un point d'inflexion, souvenir d'un palier de liquéfaction évanescent. Cette caractéristique de l'isotherme critique se traduit alors par les deux expressions algébriques suivantes :

$$(\partial P / \partial V)_{T_C} = 0 \quad \text{(a)}$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_C} = 0 \quad \text{(b)}$$

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

On va présenter dans ce qui suit deux propriétés qui sont la température critique et la pression critique.

➤ Définition :

Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé [15].

➤ Mesures expérimentales : [6]

-Méthode de l'ampoule :

Cette méthode permet de déterminer la température et le volume critiques d'une substance. Elle consiste à chauffer dans une ampoule hermétique ou un tube en verre un volume de la substance égal au volume critique de la substance. Dès que le ménisque disparaît et que l'opalescence est observée, on note la température critique de la substance.

Le refroidissement de l'ampoule a pour effet de faire réapparaître le ménisque et ainsi de suite par des chauffages et refroidissements répétés, il est possible de mesurer à chaque fois la température critique de la substance.

En général, les températures de disparition et de réapparition du ménisque ne sont pas identiques, dans ce cas il est conseillé de prendre la moyenne des deux valeurs.

-Méthode de l'écoulement :

Cette méthode permet quant à elle de mesurer la pression et la température critiques des substances. Elle consiste à pomper un fluide à travers une cellule placée dans un four, à une température, pression et débit permettant de visualiser le phénomène de coalescence lors du passage de la substance dans la cellule.

➤ Estimation des propriétés critiques des corps purs : [6]

1- Température critique :

❖ Méthode de Nokay (1959) :

Nokay propose une corrélation pour l'estimation de la température critique, basée sur la contribution non pas des groupements constitutifs de la molécule, mais de la nature chimique de la molécule elle-même :

$$\text{Log } T_c = A + B * \log (\text{SpGr}) + C * \log T_b \quad (2.50)$$

Où :

$T_c$  : température critique (K) ;

$T_b$  : température d'ébullition (K) ;

SpGr : specific gravity 60°F/60°F ;

A, B et C: constantes empiriques déterminées par Spencer et Daubert pour chaque famille.

❖ Méthode de Lee-Kesler (1976) :

Pour les types d'hydrocarbures rencontrés dans les fractions pétrolières et les sables bitumineux, Lee-Kesler propose la relation suivante :

$$T_c = 341.7 + 811 \cdot \text{SpGr} + (0.4244 + 0.1174 \cdot \text{SpGr}) T_b + (0.4669 - 3.263 \text{SpGr}) \cdot 10^5 / T_b \quad (2.51)$$

Avec :

- T<sub>c</sub> : température critique (°R) ;
- T<sub>b</sub> : température d'ébullition normale (°R) ;
- SpGr : specific-gravity 60°F/60°F.

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 0.70 % et 3.2 % respectivement.

❖ Méthode de Zidelkheir-Chitour (1993) :

Une corrélation a été élaborée sur la base des contributions du groupe CH<sub>2</sub> dans les propriétés physiques :

$$T_c = T_c(7) + P(1 - K(N - 7)) \quad (2.52)$$

Avec :

- T<sub>c</sub> : température critique (K) ;
- T<sub>c</sub>(7) : température critique de l'hydrocarbure à 7 atomes de carbone ;
- P, K : deux constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbure (tableau a).
- N : nombre d'atomes de carbone.

Tableau 2.1 : Valeurs des constantes K et P d'après Zidelkheir-Chitour

	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
K	0.9138118	0.9330062	0.9176653	0.9216416
P	336.1488	362.7049	332.2955	310.391

2- Pression critique :

❖ Méthode de Lee-Kesler (1976) :

Lee-Kesler propose l'équation suivante :

$$\ln P_c = 8.3634 - (0.566/SpGr) - (0.24244 + (2.2898/SpGr) + (0.11857/SpGr^2)) \cdot 10^{-3} \cdot T_b + (1.4685 + (3.648/SpGr) + (1.6977/SpGr^2)) \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3 \quad (2.53)$$

Avec :

P<sub>c</sub> : pression critique (psia).  
 T<sub>b</sub> : température d'ébullition (°R).  
 SpGr : specific gravity 60°F/60°F.

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 4 et 12.4 % respectivement.

❖ Méthode de Watanasiri, Owens et Starling (1985) :

L'équation proposée par ces auteurs utilise les valeurs de la température et du volume critiques calculés à partir des équations proposées par ces mêmes auteurs, ainsi que de la valeur de la masse moléculaire :

$$\ln P_c = 3.9543 + 0.70682(T_c/V_c)^{0.8} - 4.8400M/T_c - 0.15919T_b/M \quad (2.54)$$

Avec :

P<sub>c</sub> : pression critique (atm).  
 T<sub>c</sub> : température critique (K).  
 V<sub>c</sub> : volume critique (cm<sup>3</sup>/gmol).  
 T<sub>b</sub> : température d'ébullition (K).  
 M : masse moléculaire.

Cette équation permet d'estimer la pression critique avec une erreur moyenne de l'ordre de 5.1 %.

❖ Corrélation de Zidelkheir-Chitour (1993) :

Une corrélation est proposée en fonction du nombre d'atomes de carbone :

$$P_c = P_c(6) - P(1-K)(N-6) \quad (2.55)$$

Où :

P<sub>c</sub>(6) est la pression critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone, K et P deux constantes caractéristiques de la substance étudiée (donnés dans la littérature).

➤ Estimation des propriétés critiques des mélanges de corps purs : [6]

❖ Méthode de Grieves et Thodos (1962) :

$$T_{c_m} = \sum T_{c_i} / (1 + 1/x_i \sum A_{ij} \cdot x_j) \quad (2.56)$$

Pour un système binaire, cette expression devient :

$$T_{c_m} = T_{c_1} / (1 + A_{12} \cdot x_2 / x_1) + T_{c_2} / (1 + A_{21} \cdot x_1 / x_2) \quad (2.57)$$

Avec:

- $T_{c_m}$ : température critique du mélange (°R),
- $T_{c_i}$ : température critique du constituant i (°R),
- $x_i$ : fraction molaire du constituant i dans le mélange,
- $A_{ij}$ : coefficient propre à chaque paire de molécules i et j.

Les coefficients  $A_{ij}$  sont obtenus à partir d'une corrélation liant ces coefficients au rapport  $\tau = T_{b_i} / T_{b_j}$ ,  $T_{b_i}$  et  $T_{b_j}$  étant les températures d'ébullitions des constituants i et j respectivement. Les constituants sont numérotés de telle manière que  $\tau$  est toujours supérieur à l'unité. Cette corrélation est donnée dans la littérature sous forme graphique.

❖ Méthode de Kreglewski (1969) :

Kreglewski propose une relation faisant intervenir le facteur acentrique :

$$P_{c_m} = P_{pc} [5.808 + 4.93 (\sum x_i w_i) I(T_{c_m} - T_{pc}) / T_{pc}] \quad (2.58)$$

Avec :

- $P_{c_m}$  : pression critique du mélange (psia),
- $P_{pc}$  : pression pseudo-critique du mélange (psia),
- $T_{c_m}$  : température critique du mélange (°R),
- $T_{pc}$  : température pseudo-critique du mélange (°R),
- $w_i$  : facteur acentrique du constituant i,
- $x_i$  : fraction molaire du constituant i.

L'écart moyen par rapport à l'expérience pour les mélanges ne contenant pas de méthane est de 12 psia. Cette méthode ne s'applique pas aux mélanges contenant le méthane.

➤ Estimation des propriétés critiques des fractions pétrolières : [6]

❖ Equation de Roess (1936) :

Roess a proposé une équation pour le calcul de la température critique vraie des fractions pétrolières :

$$T_c = 186.16 + 1.6667\delta - 0.7127 \cdot 10^{-3} \delta^2 \quad (2.59)$$

Où :

$$\delta = \text{SpGr} (\text{VABP} + 100.0) \quad (2.60)$$

Avec :

$T_c$  : température critique vraie de la fraction (°F),

SpGr : specific gravity 60°F/60°F,

VABP: température moyenne volumétrique de la fraction (°F).

❖ Méthode graphique : abaque de Smith-Watson

Cet abaque permet de connaître la pression critique vraie d'une fraction pétrolière connaissant la température critique vraie, la température et la pression pseudo-critiques de la fraction.

#### II-4- Propriétés optiques :

Ces propriétés sont directement liées à la nature chimique des hydrocarbures. Parmi ces propriétés, nous présentons ci-après deux propriétés : l'indice de réfraction à 20°C et l'indice de corrélation I.

##### A) L'indice de réfraction à 20 °C :

➤ Définition : [24]

L'indice de réfraction nous renseigne sur la tendance d'un pétrole ou d'une fraction pétrolière.

Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. L'indice de réfraction des composés cycliques est plus élevé que celui des composés aliphatiques renfermant le carbone et l'hydrogène dans la même proportion.



➤ Mesure expérimentale : [5]

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'Abbe.

L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle l'expérience est faite et de la longueur d'onde de la lumière utilisée. D'habitude la détermination est faite par rapport aux raies de Fraunhofer les plus lumineuses (c'est le plus souvent la raie jaune du Sodium D = 589.3nm) à 20°C. Pour cela, on désigne l'indice de réfraction par  $n_D^{20}$ . L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule :

$$n_D^{t_0} = n_D^t - 4.10^{-4} \times (t_0 - t) \quad (2.61)$$

Où :  $t_0 = 20^\circ\text{C}$

t : température à la détermination expérimentale de l'indice de réfraction.

➤ Estimation de l'indice de réfraction des corps purs : [5]

Les arènes possèdent l'indice de réfraction maximal, les alcanes ont l'indice minimal (hexane : 1.3749 ; cyclohexane : 1.4262 ; benzène : 1.5011). Les valeurs des indices de réfraction des corps purs sont tabulées.

❖ Equation de Lipkin-Martin :

$$n = (69.878 d - 0.4044 A d - 0.797 A + 136.566) / K \quad (2.62)$$

Où :

$$K = (5.543 d - 0.746 A + 126.683),$$

n: indice de réfraction à 20°C,

d : densité à 20°C,

$$A = -10^5 \alpha$$

$\alpha$ : coefficient de température de la densité, donné par :

$$10^5 \alpha = - 55.3 - 3516 / (M + 12) \quad (2.63)$$

M : masse molaire.

Cette corrélation est applicable même aux mélanges de corps purs. L'indice de réfraction est considéré comme une propriété additive.

➤ Estimation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières : [5]

❖ Corrélation de Dermoune-Chitour :

A partir de la compilation des données prises de l'API projet 44, ces auteurs proposent des corrélations valables pour les fractions légères, basées sur la connaissance de la masse molaire et de la température d'ébullition. Le domaine de validité est que la température devant être comprise entre 40 et 200°C.

$$n_p = 4.062 \cdot 10^{-4} M + 2.001 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.3235 \quad (2.64)$$

$$n_N = 1.336 \cdot 10^{-4} M + 0.739 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.4063 \quad (2.65)$$

$$n_A = -9.993 \cdot 10^{-5} M - 5.313 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 1.510 \quad (2.66)$$

❖ Corrélation de Riazi-Daubert :

Riazi et Daubert proposent une corrélation basée sur la connaissance de l'indice de corrélation I (paramètre de Huang)

$$n = [(2x I + 1) / (I - 1)]^{1/2} \quad (2.67)$$

B) Indice de corrélation :

➤ Définition : [5]

L'indice de corrélation I, encore appelé facteur de caractérisation de Huang, est défini par :

$$I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \quad (2.68)$$

L'indice de corrélation I est estimé à partir de différentes corrélations. Il peut être estimé à partir de la connaissance de la réfraction molaire en écrivant :

$$I = R_m \times d / M \quad (2.69)$$

➤ Estimation de l'indice de corrélation : [5]

❖ Corrélation de Riazi :

Elle est définie de la façon suivante :

$$I = 1.896 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^{1.0848} (M/d)^{-0.4439} \quad (2.70)$$

$T_{eb}$  : température normale d'ébullition en °R.

❖ Corrélation de Riazi-El-Sahhaf :

Ces auteurs proposent une équation pour estimer l'indice de corrélation des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes à partir de la masse molaire :

$$\ln(I_{\infty} - I) = a - b M^c \quad (2.71)$$

Où :

$I_{\infty}$  : indice de corrélation de l'hydrocarbure dont la masse molaire tend vers l'infini ;

$M$  : masse molaire ;

$A, b, c$  et  $d$  : constantes dépendant de la famille de l'hydrocarbure.

## II-5- Propriétés thermodynamiques :

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose sur la connaissance des relations liant la pression, le volume et la température.

Les variations de température, pression, phase ou encore de nature chimique d'une substance sont souvent accompagnées d'effets thermiques, quantifiées le plus souvent au moyen de fonctions thermodynamiques dont les plus importantes sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et l'entropie [23].

Dans le cadre de ce travail, on va s'intéresser aux deux propriétés suivantes : la chaleur spécifique et l'entropie.

A) La chaleur spécifique :

➤ Définition : [7]

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour élever sa température de un degré est appelée capacité calorifique, nous verrons que cette capacité calorifique varie avec la transformation envisagée et avec la température. Ramenée à l'unité de masse du système, on définit la chaleur spécifique, elle est exprimée en cal/g.mol.K ou Btu/lb. °F.

D'une manière générale, on définit la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_v$ .

$$C_p = (\Delta H / \Delta T)_p \quad (2.72)$$

$$C_v = (\Delta U / \Delta T)_v \quad (2.73)$$

H est l'enthalpie

U est l'énergie interne.

➤ Estimation de la chaleur spécifique des corps purs :

❖ La chaleur spécifique des gaz réels : [7]

Des équations empiriques ont été proposées pour estimer la chaleur spécifique à pression constante des gaz réels. Pour des températures comprises entre 300 et 1500 K, la capacité calorifique de la plupart des gaz est représentée aussi par une équation quadratique de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2.74)$$

a,b,c sont des constantes dépendant de la nature du gaz.

A basse pression, nous pouvons considérer que l'influence de la pression est négligeable.

❖ Chaleur spécifique des liquides : [7]

La chaleur spécifique des liquides est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers.

➤ Estimation de la chaleur spécifique des mélanges de corps purs :

❖ La chaleur spécifique à pression constante d'un mélange de corps purs à l'état de gaz parfait : [7]

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, la chaleur spécifique à l'état de gaz parfait s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants :

$$C_{pm}^{\circ} = \sum \Delta C_p^{\circ} / M \quad (2.75)$$

$\sum \Delta C_p^{\circ}$  est la sommation des contributions de groupe individuels à la chaleur spécifique à l'état de gaz parfait à la température désirée.

$C_{pm}$  est la chaleur spécifique du mélange à pression constante exprimée en Btu/lb.F. Ou en Kj/Kg.K.

❖ Utilisation des règles d'additivité : [7]

Connaissant les corrélations données pour les différentes familles d'hydrocarbures par Dermoune-Chitour et Bouamra-Chitour, nous pourrions utiliser les règles d'additivité pour la chaleur spécifique.

$$C_{pm} = \sum C_{pi} x_i \quad (2.76)$$

$x_i$  : fraction massique ou molaire.

Soit encore :

$$C_{pm} = X_P C_{PP} + X_N C_{PN} + X_A C_{PA} \quad (2.77)$$

$X_P, X_N$  et  $X_A$  : composition du mélange en paraffines, naphènes et aromatiques.

$C_{PP}, C_{PN}$  et  $C_{PA}$  : chaleur spécifique du mélange considéré comme une paraffine, un naphène ou un aromatique.

➤ Estimation de la chaleur spécifique des fractions pétrolières :

❖ Equation de Fallon et Watson : [7]

Fallon et Watson ont établi une équation empirique pour déterminer la chaleur spécifique des hydrocarbures liquides et des fractions pétrolières.

$$C_P = (0.0450.K - 0.233) + (0.440 + 0.01777.K) 10^{-3}.T - 0.1530 10^{-6}.T^2 \quad (2.78)$$

K étant le facteur de caractérisation Kuop. T est la température exprimée en °F. Cette équation est valable dans le domaine de 0 à 1400 °F.

❖ Corrélations simples rapportées par Perry et Chilton : [7]

La capacité calorifique des fractions pétrolières à l'état gazeux peut être estimée par l'équation empirique suivante :

$$C_p = (4 - SpGr) (T - 60) / 6450 \quad (2.79)$$

Où  $C_p$  est la chaleur spécifique estimée en Btu/lb.mol.  
SpGr est la specific gravity.

B) L'entropie :

➤ Définition :

Il existe une propriété dite entropie et désignée par S, qui est une propriété intrinsèque d'un système, elle est liée fonctionnellement aux coordonnées mesurables caractérisant ce système. Pour une transformation réversible, les variations d'entropie sont données par la relation :

$$dS = \partial Q / T \quad (2.80)$$

$\partial Q$  : variation de la chaleur apportée au système. T : la température [25].

En thermodynamique statistique on peut calculer le nombre de configurations w que peut prendre un système, l'énergie et le volume étant donnés. Il est possible de montrer que ce nombre est lié à l'entropie par la relation :

$$S = k \ln w \quad (2.81)$$

k étant la constante de Boltzmann.

Ainsi l'entropie est une mesure du désordre du système, de son indétermination si l'on veut ; cette relation doit être retenue pour interpréter le signe des variations de l'entropie avec le volume, de l'entropie de mélange et établir l'expression de l'entropie combinatoire [16].

➤ Fondement théorique : [7]

La première loi de la thermodynamique permet d'écrire :

$$dU = T dS - P dV \quad (2.82)$$

$$\text{De plus : } dU = C_v dT \quad (2.83)$$

$$C_v dT = T dS - P dV \quad (2.84)$$

$$\text{Soit : } dS = C_v dT/T + P dV/T \quad (2.85)$$

D'après les gaz parfaits nous pouvons écrire :  $P/T = R/V$

D'où

$$dS = C_v dT/T + R dV/V \quad (2.86)$$

L'entropie d'un gaz parfait est une fonction de T et V, il vient :

$$S = \int C_v dT/T + R \ln V + S_0 \quad (2.87)$$

$S_0$ : constante d'intégration que l'on ne peut pas déterminer, mais comme nous avons très souvent affaire à des changements d'état, seules alors les valeurs de S sont requises, en intégrant entre deux limites de température: (1) (2).

$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_2} C_v dT/T + R \ln V_2/V_1 \quad (2.88)$$

Comme l'entropie d'un gaz parfait est aussi une fonction de T et P en écrivant pour un gaz parfait :

$$dV/V + dP/P = dT/T \quad (2.89)$$

Et que :

$$C_v = C_p - R \quad (2.90)$$

Il vient pour le gaz parfait :

$$dS = C_p dT/T - R dP/P \quad (2.91)$$

Et l'intégrale permet d'écrire :

$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_2} C_p dT/T - R \ln P_2/P_1 \quad (2.92)$$

Les expressions (85) et (89) permettent d'écrire :  
à volume constant : (isochore) :

$$dS = C_v dT/T \quad (2.93)$$

à pression constante (isobare) :

$$dS = C_p dT/T \quad (2.94)$$

➤ Estimation de l'entropie des corps purs :

❖ Méthode de Lee-Kesler :

Pour déterminer l'entropie totale du fluide réel (liquide ou gaz), nous écrivons :

$$S = S^0 - R/M ((S^0-S)/R) \quad (2.95)$$

Avec S : entropie totale à une température et une pression donnée relative à lieu à une température de 0 K dans un état de solide parfait en Kilojoules/Kg.k.

$S^0$  : entropie de gaz parfait à une température donnée et 101Kpa, relative à celle à une température absolue de 0 K dans un état de solide parfait en Kilojoules/Kg K.

M : masse moléculaire [7].

➤ Estimation de l'entropie des mélanges de corps purs :

Dans le cas où nous connaissons la composition qualitative et quantitative d'un mélange, l'entropie de ce mélange se calcule de la même façon que précédemment, en prenant à la place des propriétés critiques, les propriétés pseudo critiques, définies par les règles de Kay [7].

➤ Estimation de l'entropie des fractions pétrolières :

Si la composition en hydrocarbures nous est inconnue, on peut cependant déterminer les propriétés pseudo critiques de cette fraction pétrolière, ce qui nous permettra de calculer :

$$((S^0-S)/R)_{FP}^0 \text{ et } ((S^0-S)/R)_{FP}^1.$$

De même il existe des méthodes nous permettant de calculer le facteur acentrique, ce qui permet d'atteindre  $((S^0-S)/R)_{FP}$  [7].

## II-6- Propriétés spécifiques :

Les propriétés spécifiques des hydrocarbures et des produits pétroliers sont très utiles pour la caractérisation de ces derniers ainsi que pour l'établissement de corrélations d'autres propriétés physiques ou encore, pour la composition [23].

Dans le présent chapitre, nous allons présenter deux propriétés : le point d'aniline et le point d'éclair.



A) Point d'aniline :

➤ Définition :

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

Le point d'aniline est une relation avec l'aromaticité du produit et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés [5].

➤ Mesure expérimentale : [5]

L'essai de sa détermination, régi par la norme américaine ASTM D61164, consiste à introduire deux volumes de 10 cm<sup>3</sup> d'aniline et de produit dans un tube, que l'on agite mécaniquement.

Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que nous obtenons une seule phase, puis refroidi à une vitesse définie jusqu'à l'apparition d'un trouble net, à ce moment, on notera la température à l'aide d'un thermomètre qui est centré dans le tube en traversant un bouchon en liège qui se trouve à l'entrée du tube. Nous pouvons aussi nous servir de la norme française NFM.07.021 pour le déterminer.

➤ Estimation du point d'aniline des corps purs :

❖ Corrélation de Skander-Chitour : [5]

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.

$$PA = a + b/(1+(N/c)^d) \quad (2.96)$$

PA : point d'aniline

N : le nombre d'atome de carbone

Les constantes a, b, c, et d sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudiée. Leurs valeurs sont données dans le tableau (2.2) suivant :

PA(° C)	a	b	c	d
<b>n-paraffines</b>	333.64213	97.486266	22.396911	-2.0066929
<b>Naphtènes</b>	296.00338	97.638592	12.98634	-2.7272983
<b>Aromatiques</b>	237.028	634.49156	50.006516	-2.3025448

Tableau 2.2: valeurs des constantes a, b, c, et d de la corrélation de Skander-Chitour.

➤ Estimation du point d'aniline des fractions pétrolières : [5]

❖ 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.

$$PA = -204.9 - 1.498 \cdot NC_{50} + 100.5 \cdot (NC_{50}^{1/3} / d) \quad (2.97)$$

$$PA = 68.25 - 1.498 \times N_{50\%} + (100.5 \times N_{50\%}^{1/3}) / d_4^{20} \quad (2.98)$$

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

PA : point d'aniline en °C pour la fraction pétrolière ;

D : densité de la fraction pétrolière.

❖ Corrélation de Robert :

La corrélation est de la forme suivante :

$$PA = (M - 1705.45 \times n_D^{20} - 792.93 \times d_4^{20} + 3287) / 4.553 + 273.15 \quad (2.99)$$

B) Le point d'éclair :

➤ Définition : [5]

Le point d'éclair caractérise la teneur en produits volatils, et permet de connaître jusqu'à qu'elle température un produit pourra être chauffé sans danger.

➤ Mesure expérimentale : [5]

L'essai consiste à chauffer dans un creuset ouvert ou fermé à vitesse déterminée un échantillon du produit pétrolier jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils passent en phase vapeur et puissent pouvoir être enflammée par une petite flamme placée au bord du creuset. Dès que l'explosion se produit avec l'éclair (flash), on note cette température qui correspond au point éclair ou flash point.

➤ Estimation du point d'éclair des corps purs :

❖ Corrélation de Riazi et Daubert : [5]

Riazi et Daubert proposent une corrélation faisant intervenir la température d'ébullition en degrés Rankine.

$$1/T_f(^{\circ}\text{R}) = -0.014568 + (2.84947/T_{eb}(^{\circ}\text{R})) + 1.903\text{E-}3\ln T_{eb}(^{\circ}\text{R}) \quad (2.100)$$

$T_f$  étant la température d'éclair.

➤ Estimation du point d'éclair des mélanges de corps purs : [5]

En toute rigueur, il n'est pas possible d'appliquer la règle d'additivité au point d'éclair. Butler propose d'appliquer l'équation (97) à des mélanges en écrivant :

$$\sum (x_i M_i P_i^0) = 15.19 \text{ psi} \quad (2.101)$$

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

➤ Estimation du point d'éclair des fractions pétrolières :

❖ Corrélation de Aiba, Souahi, Chitour : [5]

Chitour et coll. Proposent une corrélation basée sur les méthodes de contribution de groupe. A partir des données du D.I.P.P.R. et de l'A.P.I., les contributions de chaque atome de carbone à l'intérieur d'une famille chimique ont été déterminées. L'équation est de la forme suivante :

$$T_f = A + B * \ln(N_c) + C / \ln(N_c) + D * \ln(N_c)^2 + E / \ln(N_c)^2 + F * \ln(N_c)^3 + G / \ln(N_c)^3 \quad (2.102)$$

Les valeurs des constantes sont les suivantes :

Famille	A	B	C	D	E	F	G
<b>N.paraf.</b>	-98905.7	51891.9	49133.74	-11735.3	80274.6	1001.87	-82468.7
<b>Naphtène</b>	118260	-36007	-170778.5	4113.46	91870.8	-	-
<b>Aromat.</b>	73698.8	-38928.8	-34979.36	8927.78	-62117.4	-762.26	

Tableau 2.3: Constantes de l'équation de Chitour et coll.

L'erreur maximale constatée est de 4 %.

Chapitre III:

**Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures**

## Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures

### III-1- Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul de ces propriétés souvent intégrées dans des logiciels de simulation de type PROSIM, HYSIL ou ASPEN. Et pour accéder à certaines de ces données expérimentales on a recours à des banques de données dont les plus importantes sont les suivantes :

-« *The properties of gases and liquids* » ouvrage original datant de 1958 et publié chez *Mac-Graw-Hill* en 1977 par *Reid, Prausnitz et Sherwood*. Une version plus récente a été publiée en 1987 sous la signature de *Reid, Prausnitz et Poling* chez le même éditeur.

-*API Technical Data Book of petroleum refining* : tables publiées par l'*American Petroleum Institute* en 1977 et 1983 et plus récemment en 1994.

-*DIPPR (Design Institute of Chemical Enginners)* : banque de données développée par l'*American Institute of Chemical Enginners*. Cette banque de données a été publiée en 1983, 1994 et 1995.

-*TRC data bases for chemistry and engineering- TRC thermodynamic tables* : banque de données développée par le *Thermodynamic Research Center* de l'université de Houston au Texas en décembre 1994, version 1.3 qui a servi à l'établissement de nos corrélations.

Les propriétés de certains hydrocarbures dont les valeurs ne figurent pas dans les tables et banques de données sont, quant à elles déterminées à partir de méthodes de calcul parmi les plus recommandées dans la littérature, telles que les corrélations des états correspondants ou celles de contribution de groupes.

Pour ce qui est des mélanges de corps purs, on utilise pour la prédiction de leurs propriétés des règles de mélange de type :

$$P_{\text{mél}} = \sum f(P_i, x_i)$$

Avec  $f$  : fonction mathématique.

$P_i$  : la propriété du constituant  $i$ .

$x_i$  : la fraction molaire, massique ou volumique du constituant  $i$ .

Si la propriété étudiée n'est pas additive, on utilise d'autres règles de mélanges spécifiques à ces propriétés, ou bien des corrélations existantes dans la littérature. En ce qui concerne les fractions pétrolières, connaissant les teneurs en paraffines, naphtènes et aromatiques, on calcule leurs propriétés de la manière suivante :

$$P_{f.p.} = P_p * X_p + P_n * X_n + P_a * X_a$$

Avec  $X_p$ ,  $X_n$  et  $X_a$  les fractions molaires des paraffines, des naphènes et des aromatiques respectivement. Ces teneurs sont obtenues soit expérimentalement, soit par des corrélations de type corrélations ndM [5], ndPA [5], Riazi Daubert [5].

Il existe plusieurs méthodes prédictives ; leurs imperfections les rendent évolutives ; la simplicité de certaines d'entre elles, et leur efficacité laisse la place à des applications abusives. C'est dire qu'il s'agit d'un domaine difficile, où toute synthèse est obsolète dès lors qu'elle est réalisée.

Fondamentalement, le problème qui est posé réside en la prise en compte, au niveau de leur résultante macroscopique, des forces d'interaction moléculaires. Il convient donc de rappeler quelques notions simples à ce sujet, nous limitant ici aux solutions de « non-électrolytes ». Les forces d'attraction intermoléculaires sont essentiellement de quatre sortes :

- **Les forces d'orientation** qui s'établissent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Ce moment dipolaire reflète la dissymétrie des charges électriques due à la présence d'atomes électronégatifs. L'énergie d'interaction dépend bien entendu des orientations respectives des dipôles, mais la moyenne peut en être faite en tenant compte de toutes les orientations, conformément à la statistique de Boltzmann. Désignant par  $\mu_i$  le moment dipolaire,  $r$  la distance entre deux dipôles et  $K$  la constante de Boltzmann ; on trouve :

$$\varepsilon = -(2/3) (\mu_1^2 \mu_2^2 / r^6) (1/KT) \quad (2.1)$$

- **Les forces d'induction** : un dipôle permanent peut induire une dissymétrie électrique dans une molécule voisine apolaire mais polarisable. Il s'établit alors entre dipôle permanent et dipôle induit une énergie d'interaction qui dépend de la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule siège du dipôle induit ; son expression est :

$$\varepsilon = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / r^6 \quad (2.2)$$

- **Les forces de dispersion** : il faut en effet rendre compte des forces de cohésion existant entre molécules non polaires, telles que les hydrocarbures. On peut pour cela considérer qu'existent des dipôles instantanés, de résultante nulle dans le temps ou l'espace, mais susceptibles d'interagir eux aussi par induction. Un calcul simplifié aboutit à l'expression suivante de l'énergie de dispersion en fonction des polarisabilités  $\alpha$  et des fréquences propres d'oscillation  $V$  :

$$\varepsilon = -(3h/2r^6) (\alpha_1 \alpha_2 V_1 V_2 / V_1 + V_2) \quad (2.3)$$

- **Les liaisons hydrogène** : On sait enfin que deux molécules sont susceptibles d'être liées par un « pont » hydrogène ; tel est le cas des alcools qui subissent une autodissociation en chaîne polymérique et bien entendu de l'eau. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de même nature (autodissociation) ou de nature différente (complexation) comme dans les solutions eau / alcool ou les mélanges éther / alcool. A côté des forces d'attraction intermoléculaires existent, à courte distance, des forces de répulsion, dont témoigne la faible compressibilité de la phase liquide, et qui interdisent aux molécules de se rapprocher en deçà d'une certaine limite, telles des « sphères (ou des chaînes) dures » [16].

### III-2- La loi des états correspondants : [16]

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose très souvent sur la loi des états correspondants soit de manière explicite ; comme lorsqu'on applique la méthode de *Lee* et *Kesler*, soit implicitement lorsqu'on utilise une équation d'état dont les paramètres sont corrélés en fonction, par exemple, de la température réduite et du facteur acentrique. Cette loi s'applique en premier lieu aux corps purs, mais, en fait, elle a été étendue aux mélanges.

La loi des états correspondants peut s'énoncer sous la forme très simple : les écarts aux lois du gaz parfait (ou grandeurs résiduelles) ne dépendent que des coordonnées réduites.

Utilisée dans des limites raisonnables, elle est d'une valeur inestimable ; il convient cependant de se garder d'extensions abusives. On ne peut l'appliquer aux composés polaires. Son extension à des composés de haut poids moléculaire est sujette à caution et il conviendrait, dans ce cas, d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule, et, bien entendu, de tenir compte de la taille et de la forme de celle-ci.

### III-3- Les méthodes numériques des réseaux de neurones :

C'est en 1943, que Mc Culloch et Pitts ont inventé le premier « neurone artificiel » de l'histoire. Cette idée a fleuri et fait son chemin.

Il a fallu attendre 1982 pour voir, avec le travail de *J.Hopfield*, puis celui de *M.A Cohen* et *S.Grossberg*, définitivement réglé le problème de stabilité des réseaux dynamiques. Ce premier obstacle franchi, plusieurs travaux ont pu voir le jour tels que les BAM de *B.Ksko*, les OLAM de *L.Personaz* et bien d'autres [22].

Le plus grand événement qui est venu propulser les réseaux de neurones par la suite, est sans doute le résultat du travail d'un groupe de chercheurs de l'université de *Stanford Rumelhart, Hinton, et Williams* en 1986. Ce travail a permis la résolution du vieux problème posé par *Minsky* et *Papert*, en mettant en œuvre l'algorithme d'apprentissage de Backpropagation. Désormais, il est possible d'effectuer l'apprentissage des réseaux de neurones statiques à plusieurs couches et de ce fait de s'attaquer aux problèmes non linéaires [22].

Un neurone est une fonction algébrique non linéaire, paramétrée à valeurs bornées. L'intérêt des neurones réside dans les propriétés qui ressortent de leur association en réseaux. On distingue deux types de réseaux de neurones :

- Les réseaux non bouclés
- Les réseaux bouclés

On choisit les subroutines suivantes :

Newff : désigne le réseau de neurone de type feedforward.  
Trainlin : c'est l'algorithme d'apprentissage de Levenberg.  
Tansing : c'est la fonction d'activation des neurones cachés  
Purelin : c'est la fonction d'activation des neurones de sortie.

La démarche adoptée est la suivante :

- 1- Collecter une base de données sur les fractions pétrolières.
- 2- Choisir les entrées du réseau
- 3- Créer le réseau de structure déterminée
- 4- Procéder à l'apprentissage du réseau
- 5- Extraire le paramètre optimum du modèle.

Ces méthodes ont fait l'objet de travaux dans le domaine de la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques, citons à titre d'exemple la prédiction des propriétés critiques, des propriétés thermiques et du facteur de caractérisation Kuop.

#### III-4- Les méthodes de contribution de groupe (relation propriétés- structure chimique) :

Les thermodynamiciens des fluides se sont souvent intéressés à deux méthodes, la prédiction des propriétés des mélanges de fluides à partir des propriétés des corps purs et la représentation des interactions moléculaires par les contributions des groupements fonctionnels. L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges en termes de contribution de groupes a été suggérée pour la première fois par Langmuir (1925), cité par Deal et Derr (1968), qui a essayé de décrire les équilibres liquide-vapeur basées sur les surfaces d'interaction entre différents groupes ; en admettant que le champ de forces autour d'un groupe ou d'un radical d'une molécule, caractéristique de ce groupe ou radical, est dans une large mesure indépendant de la nature du reste de la molécule. De cette manière il a posé le principe d'indépendance des surfaces d'action, cependant il a rencontré des difficultés concernant la prise en compte des effets d'entropie. L'incertitude avec laquelle la contribution entropique est considérée explique le peu de crédit accordé à cette démarche à l'époque. Elle a toutefois eu le mérite d'avoir présenté les avantages du modèle de contribution de groupes.

La thermodynamique note ensuite des travaux très intéressants et des méthodes plus élaborées telle que la méthode ASOG proposée par Derr et Deal (1969) et la méthode UNIFAC proposée par Abrams et Prausnitz (1975) pour le calcul des coefficients d'activités en négligeant les effets intramoléculaires tels que les effets de cycle et de proximité, et celle de Nitta et Coll. (1977), Chien et Coll. (1984), Sandler et Coll. (1989), ainsi que Dahmani et Ait Kaci (1997).

La thermodynamique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire.

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue (n paraffines, alkyls aromatiques, alcools primaires,...) avec la longueur de la chaîne est un fait d'expérience qui conduit tout naturellement à décomposer la valeur de cette propriété en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule ; cette correspondance étant établie, on est alors en mesure de prédire les valeurs prises par la propriété considérée pour des édifices moléculaires nouveaux, construits à partir des mêmes groupes.

Il s'agit d'une approche particulièrement puissante ; en effet le nombre de groupes que l'on rencontre dans le domaine de la chimie organique, est incomparablement plus



restreint que le nombre d'individus chimiques distincts. Selon la propriété considérée, elle s'applique avec plus ou moins de succès.

Il faut tout d'abord préciser quelques limites aisément compréhensibles. Ces méthodes s'appliquent généralement mal aux premiers membres des séries homologues qui seront souvent considérés comme formant un groupe particulier. Cette restriction n'est pas grave tant qu'il ne s'agit que de propriétés de corps purs et non de mélanges ; en effet les propriétés de ces composés sont généralement bien connues. On ne pourra cependant pas les utiliser pour établir les lois propres à la série homologue à laquelle ils appartiennent en tant que membres « singuliers ».

On devra par ailleurs tenir compte, dans la mesure du possible, de « l'effet de proximité » : les groupes constitutifs d'une molécule ne sont pas isolés, et une définition trop succincte, qui négligerait l'influence exercée par le voisinage, conduirait à des erreurs importantes.

On conçoit, par exemple ; que les groupes hydroxyles des  $\alpha$   $\omega$ -diols ne soient indépendants, et comparables à ceux caractérisant les alcools, que s'ils sont séparés par plusieurs groupes  $\text{CH}_2$ . A fortiori est-il impossible de séparer en groupes autonomes un carbone poly substitué. On devrait donc toujours, ainsi que le font Benson et al. (1969), de définir un groupe par la nature de l'atome central et celle de son entourage immédiat ; ainsi seraient différenciés, par exemple, le groupe méthylène d'une paraffine linéaire, désigné par  $\text{C} - (\text{C})_2(\text{H})_2$  et celui d'un alkylbenzène,  $[\text{C} - (\text{C}_{\text{ar}})(\text{C})(\text{H})_2]$ ,  $\text{C}_{\text{ar}}$  symbolisant le carbone aromatique. L'inconvénient d'une telle description est évidemment d'augmenter considérablement le nombre de groupes, et donc le volume de la base de données expérimentale à partir de laquelle sont évaluées les contributions de chacun d'entre eux. En outre, pour les molécules polyfonctionnelles, elle s'avère insuffisante, l'interaction entre deux fonctions pouvant s'exercer même si ces deux fonctions sont séparées par un groupement méthylène. On devrait également discerner les isoméries cis / trans, et les ramifications ortho, méta, para du noyau aromatique, etc.

Enfin, les caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes hydrocarbonées se révèle, quand elle peut être confrontée aux données expérimentales, souvent imprécises, parfois aberrantes [16].

Le principe de ces méthodes postule que chaque liaison, atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Elles ont pour objectif de rapporter les propriétés des corps à leur structure moléculaire. Leurs formes sont assez variées, et dépendent des types de groupements et d'environnements choisis pour évaluer les contributions qui sont généralement additives. La précision de ces méthodes dépend fortement des données expérimentales des propriétés des corps purs utilisées pour déterminer les valeurs des contributions de groupes [23].

III-4-1- Corrélations existantes pour la prédiction du volume molaire, du facteur de caractérisation Kuop, et du facteur de caractérisation I/d :

III-4-1- 1- Le volume molaire :

➤ **Définition :**

Le volume molaire d'une substance est le volume d'une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression [5].

➤ **Estimation du volume molaire :**

❖ Riazi et Daubert :

$$V_m = 10^{-5} [7.6211x(Teb (K) \times 1.8)^{2.1262} / (SpGr^{1.8688})] \quad (3.1)$$

$V_m$  est en  $cm^3 / mol$ .

❖ Corrélation de Winn :

$$M = 5.805 \times 10^{-5} [Teb^{2.3776}] / [Sg^{0.9371}] \quad (3.2)$$

❖ Corrélation de l'API :

$$M = 204.38 \times (Teb)^{0.118} \times (Sg)^{1.88} \times \exp(0.00218x Teb) \times \exp(-3.07 \times Sg) \quad (3.3)$$

Avec : Teb calculée en °R.

Le volume molaire est calculé en divisant la masse molaire calculée sur la densité expérimentale.

❖ Prédiction du volume molaire au point normal d'ébullition : [29]

Une méthode de contribution de groupe pour la prédiction du volume molaire au point normal d'ébullition a été développée. La méthode peut être utilisée pour des composés organiques et inorganiques, elle ne peut pas être utilisée pour des éléments et des molécules diatomiques.

Idéalement, la molécule est divisée en plusieurs groupes tel que  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ , pour arriver à trouver le volume molaire du composé. Mais, le volume molaire dépend aussi de la forme de la molécule. Une correction est enfin nécessaire à appliquer sur la chaîne moléculaire. Empiriquement, la suivante corrélation concernant le volume molaire au point d'ébullition normal est développée :

$$v = 0.32 L (L-1) + \sum A_j G_j \quad (3.4)$$

Le premier terme de cette équation représente l'effet de la longueur de la chaîne et le second terme comprend les contributions de groupe et les corrections sur les cycles. Les valeurs de ces contributions et corrections sont données dans la littérature.

- ❖ Méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume des hydrocarbures liquides saturés : [28]

$$V^* = 19.05 - 0.005465 T b^{1.75} + \sum V_j G_j - 5.85 V_{st} \quad (3.5)$$

Avec :  $j = 1$  à  $4$ .

Dans le cas des hydrocarbures, le terme de contribution de groupe est calculé en utilisant quatre groupes :

$$V_1 = 87.862, V_2 = 81.097, V_3 = 65.933, V_4 = 51.014.$$

$V_{st}$  est un terme structural, il se calcule par exemple pour les alcanes comme suit :

$$V_{CH_3} = V_1, V_{CH_2} = V_2, V_{CH} = V_3, V_C = V_4.$$

$$V_{st} = \sum(\text{ethyl substituent}).$$

- ❖ Estimation du volume molaire liquide à 298 K en utilisant une méthode de contribution de groupes : [27]

$$V_l - d = \sum N_i v_{1i} + A \sum M_j v_{2j} \quad (3.6)$$

Avec :  $v_{1i}$  la contribution de groupe du premier ordre du type  $i$  existante  $N_i$  fois ;

$v_{2j}$  la contribution de groupe du second ordre du type  $j$  existante  $M_j$  fois ;

$d$  constante universelle ;

Les contributions de groupe du premier et du second ordre sont présentées dans la littérature.

- ❖ Volume molaire des mélanges liquides des  $n$ - et  $i$ -alcanes basé sur la loi des états correspondants avec potentiel entre les groupements fonctionnels : [30]

On présume que le mélange a un potentiel intermoléculaire pair  $v$  pour des molécules  $i$  et  $j$ , qui est représenté par la somme des potentiels intergroupes entre des groupes fonctionnels  $l$  et  $m$ .

$$v_{ij}(r) = 4 \varepsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] = \sum \sum 4 \varepsilon^{lm} [(\sigma^{lm}/r^{lm})^{12} - [(\sigma^{lm}/r^{lm})^6] \quad (3.7)$$

Les détails concernant cette équation existent dans la littérature.

### III-4-1- 2- Le facteur de caractérisation Kuop :

#### ➤ Définition :

A partir de l'examen de la variation de la specific-gravity ou de l'inverse de la densité (°API) en fonction de la température d'ébullition à pression atmosphérique, pour différentes familles d'hydrocarbures, Nelson, Watson et Murphy de la société U.O.P. (Universal Oil Products) ont remarqué que les hydrocarbures se superposaient régulièrement sur des courbes différentes selon la famille considérée.

Ces auteurs ont alors proposé en 1937 la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop pour pouvoir rendre compte de la tendance de la fraction pétrolière ou du pétrole brut.

$$\text{Kuop} = (\text{Teb en } ^\circ\text{R})^{1/3} / \text{SpGr } 60^\circ / 60^\circ\text{F} \quad (3.8)$$

Où:

SpGr: specific gravity;

Teb: température d'ébullition en °R.

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts :

Kuop ~ 13 : paraffines normales et les isoparaffines ;

Kuop ~ 12 : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents ;

Kuop ~ 11 : naphènes purs ou aromatiques légèrement substitués ;

Kuop ~ 10 : aromatiques purs [5].

#### ➤ Estimation du Kuop :

❖ Skander- Chitour :

$$\text{Kuop} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (3.9)$$

Avec : a, b et c des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures données dans la littérature.

❖ Whiston (1983) :

$$\text{Kuop} = 4.5579 \times M^{0.15178} \times \text{SpGr}^{0.84573} \quad (3.10)$$

III-4-1- 3- Le facteur de caractérisation I / d : [26]

➤ Définition :

Les auteurs proposent un nouveau facteur de caractérisation pour les hydrocarbures et les fractions fluides de pétrole en tant que fonction de l'indice de réfraction et de la densité des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières. Ce facteur est spécifique à chaque fraction d'hydrocarbure et de pétrole, en particulier par rapport à d'autres facteurs de caractérisation. Il permet de délimiter avec précision les plages de valeurs correspondant aux différentes séries homologues d'hydrocarbures, telles les séries paraffiniques, naphéniques et aromatiques, sans chevauchement entre plages apparentées. Par ailleurs, on propose, pour ce paramètre, une règle de mélange reposant sur une base théorique. Alors que pour les autres facteurs de caractérisation, on applique la règle de Kay, qui n'en possède aucune.

- Pour les aromatiques :  $I/d \leq 0.324$
- Pour les naphènes :  $0.331 \leq I/d < 0.334$
- Pour les n-paraffines :  $0.334 \leq I/d \leq 0.347$

➤ Estimation du facteur de caractérisation I / d :

❖ G.R. Vakili-Nezhaad et H. Modarress :

$$R = 4 \Pi \alpha N_A / 3 = M/d (n^2 - 1/n^2 + 2) \quad (3.11)$$

Avec : R étant la réfraction molaire ;  $\alpha$  la polarisabilité de déformation ;  $N_A$  le nombre d'Avogadro ; M la masse moléculaire ; d la densité et n l'indice de réfraction.

Ensuite il a été trouvé que :  $(R / M)_{Aro} < (R / M)_{Naph} < (R / M)_{Par}$ , et que

$$R / M = I / d \quad (3.12)$$

❖ Riazi et Daubert (1980):

- Pour  $M < 200$  :

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times (M / d_4^{20})^{-0.4787} \quad (3.13)$$

- Pour  $M > 200$  :

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.09} \times (M / d_4^{20})^{-0.3984} \quad (3.14)$$

❖ Huang (1977) :

$$I = 0.3824 \times T_{eb}^{-0.02269} \times SpGr^{0.9182} \quad (3.15)$$

Le facteur de caractérisation est alors obtenu en divisant l'indice de corrélation sur la densité expérimentale.

### III-4-2- Démarche adoptée pour l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes des propriétés étudiées

Afin de mettre au point les trois corrélations, pour le volume molaire, le Kuop, et le I/d, nous avons adopté la démarche suivante :

- La collecte des données :

Cette étape a consisté en le recueil de données des propriétés des hydrocarbures purs de type : normales paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. Nous avons eu l'opportunité de consulter la base de données du TRC, développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas, et de l'API Technical Data book développée par l'American Petroleum Institute à New York.

Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel. Les données expérimentales des trois propriétés que nous avons utilisé, sont reportées dans les deux tableaux ci-dessous, sous formes d'intervalles pour les six familles d'hydrocarbures purs, comme suit :

Tableau 3.1 : Intervalles de données des propriétés étudiées

Propriétés	n-Paraffines		i-Paraffines		Oléfines	
	Intervalle	Valeur [min, max]	Intervalle	Valeur [min, max]	Intervalle	Valeur [min, max]
MM (g/mole)	C <sub>5</sub> - C <sub>100</sub>	72,15028 - 1404.70386	C <sub>5</sub> - C <sub>100</sub>	72.15028 - 1404.70386	C <sub>4</sub> - C <sub>100</sub>	54,09160 - 1402.68790
d <sub>20</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>5</sub> - C <sub>40</sub>	626.2 - 914.0	C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	591.0 - 606.0	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	605,1 - 823.8
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	C <sub>5</sub> - C <sub>40</sub>	115,21923 - 686,36100	C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	116.50296 - 359.29997	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	82,96264 - 681,08181
Tb (K)	C <sub>5</sub> - C <sub>80</sub>	309,215 - 945.000	C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	282.65 - 614.00	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	274.03 - 794.00
Kuop	C <sub>9</sub> - C <sub>40</sub>	12.79789 - 13.78670	C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	11.14743 - 13.60137	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	11.72204 - 13.72378
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	C <sub>1</sub> - C <sub>32</sub>	1.00041 - 1.45490	C <sub>4</sub> - C <sub>20</sub>	1.00121 - 1.45210	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	1,35500 - 1,46220
I	C <sub>1</sub> - C <sub>32</sub>	0.00027 - 0.27127	C <sub>4</sub> - C <sub>20</sub>	0.00081 - 0.52575	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	0,21794 - 0,27502
I / d	C <sub>1</sub> - C <sub>32</sub>	0.29 - 0.41	C <sub>4</sub> - C <sub>20</sub>	0.29 - 0.68	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	0,33 - 0,38

Tableau 3.2 : Intervalles de données des propriétés étudiées

Propriétés	Alcynes		Naphènes		Aromatiques	
	Intervall e	Valeur [min, max]	Intervalle	Valeur [min, max]	Intervalle	Valeur [min, max]
MM (g/mole)	C <sub>2</sub> - C <sub>40</sub>	26.03788 - 559.059326	C <sub>3</sub> - C <sub>102</sub>	42.08064 - 1430.74170	C <sub>6</sub> - C <sub>102</sub>	78.114 - 1424.694
d <sub>20</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	650.0 - 831,7	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	660.4 - 893.1	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	851.7 - 1024.3
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	78,28023 - 672,18868	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	80.81164 - 701.26052	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	88.86648 - 682.60513
Tb (K)	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	281.2 - 793.0	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	285.64 - 816	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	353.206 - 815.00
Kuop	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	11.85446 - 13.58712	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	10.67327 - 13.57943	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	9.81096 - 13.34099
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	1.37230 - 1.46400	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	1.36500 - 1.48480	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	1.4791 - 1.6087
I	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	0.31869 - 0.386948	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	0.16018 - 0.18963	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	0.28362 - 0.34611
I / d	C <sub>4</sub> - C <sub>40</sub>	0.38 - 0.58	C <sub>4</sub> - C <sub>42</sub>	0.18 - 0.29	C <sub>6</sub> - C <sub>42</sub>	0.33 - 0.35

Les valeurs des trois propriétés étudiées ont été obtenues comme suit :  
 Le volume molaire est obtenu en divisant la masse molaire sur la densité à 20°C ; le facteur de caractérisation Kuop est calculé par le biais de la formule suivante :

$$Kuop = (Tb(^{\circ}R))^{1/3} / SpGr\ 60/60^{\circ}F \quad (3.16)$$

La densité à 15°C est quand à elle obtenue à partir de la densité à 20°C qui est une donnée tabulée en utilisant la formule : [14]

$$d_4^{20} = d_4^{15} + K (T - 20) \quad (3.17)$$

Où K est un coefficient dépendant de la densité du produit.

Tableau 3.3 : Les valeurs du coefficient K

d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.80	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90
K	0.0009	0.00085	0.00080	0.00075	0.00065	0.00062

Les valeurs de la SpGr sont obtenues ensuite par la formule suivante : [5]

$$d_4^{15} = 0,99904 \cdot Sg\ 60/60^{\circ}F$$

Quant au facteur de caractérisation I / d, il est obtenu en divisant l'indice de corrélation par la densité à 20°C après avoir calculer l'indice I en utilisant la formule:

$$I = [(n_D^{20})^2 - 1] / [(n_D^{20})^2 + 2]$$

▪ La définition des groupements structuraux :

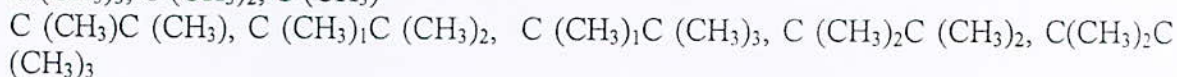
Après avoir constitué la base de données, nous avons procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions aux propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Ainsi nous avons sélectionné les groupements chimiques caractéristiques pour chaque type de famille d'hydrocarbures comme suit :

-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -			caractéristiques des normales paraffines ;
-CH<	>C<			caractéristiques des paraffines ramifiées ;
=CH <sub>2</sub>	=CH-	=C<	=C=	caractéristiques des oléfines ;
≡CH	≡C-			caractéristiques des alcynes.

Ainsi, nous avons déterminé pour chaque hydrocarbure de la base de données le nombre de chacun des groupements spécifiques présents dans les différentes molécules. Notons qu'en première approximation, aucune distinction n'est faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Citons à titre d'exemple, la même contribution est attribuée au groupement -CH<sub>2</sub>- du n-hexane et du cyclohexane, de même pour le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

Les groupements ainsi choisis se sont avérés alors insuffisants d'une part pour différencier entre certaines molécules telles que les isomères de positions, et d'autre part ils ne permettent pas de distinguer entre les différentes familles d'hydrocarbures, en l'occurrence les naphènes et les aromatiques par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour palier à cela, nous avons introduit les facteurs correctifs suivants dans la corrélation de contribution de groupes pour tenir compte de ces effets :

- ✓ Effets de proximités dues à la présence de groupements de type -CH<sub>3</sub> :



- ✓ Corrections dues au cycle saturé (cas des naphènes). Ces corrections diffèrent en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans le cycle.
- ✓ Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.
- ✓ Corrections dues au noyau aromatique.
- ✓ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées : position ortho, méta et para.
- ✓ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées.



▪ **Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée :**

Pour l'élaboration des corrélations de contribution de groupes, nous avons proposé une corrélation de forme généralisée reliant la propriété  $\theta$  et les valeurs des contributions  $\Delta \theta_i$  des groupements de type  $i$ , tel que le montre l'équation suivante :

$$F(\theta) = a + b \times \sum \Delta \theta_i + c \times (\sum \Delta \theta_i)^m + d \times (\sum \Delta \theta_i)^n \quad (3.1)$$

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

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

La forme généralisée de l'équation (3.1) a été établie de façon à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Ainsi vingt (20) équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée:

- $a = 0, c = 0$  et  $d = 0$
- $c = 0$  et  $d = 0$
- $d = 0$
- $a, b, c$  et  $d \neq 0$

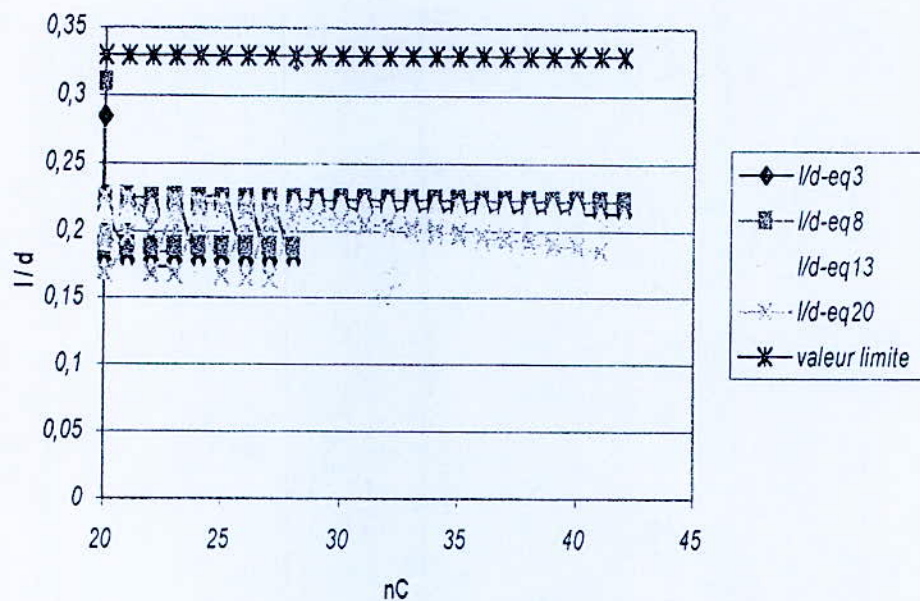
Ou selon que l'on modifie la forme de la fonction  $F$  :

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

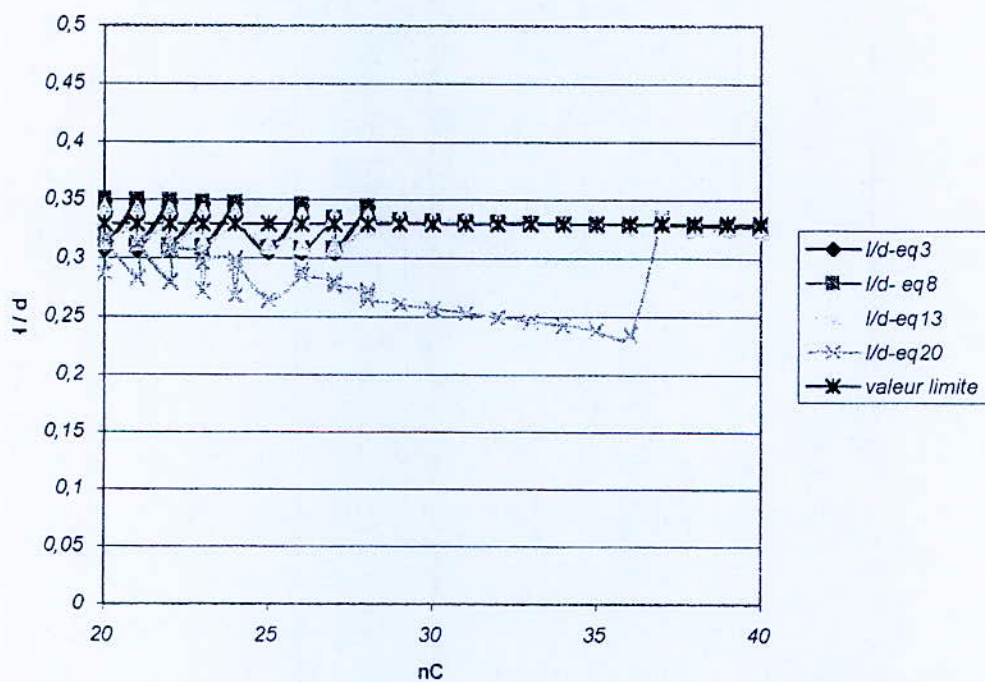
Avec  $\theta$  la propriété étudiée,  $MM$  la masse molaire,  $Tb$  la température d'ébullition et  $p$  une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

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

$I/d$  en fonction du nombre de carbone des naphènes



$I/d$  en fonction du nombre de carbone des aromatiques



## III-4-3- Les corrélations proposées :

## ❖ Le volume molaire :

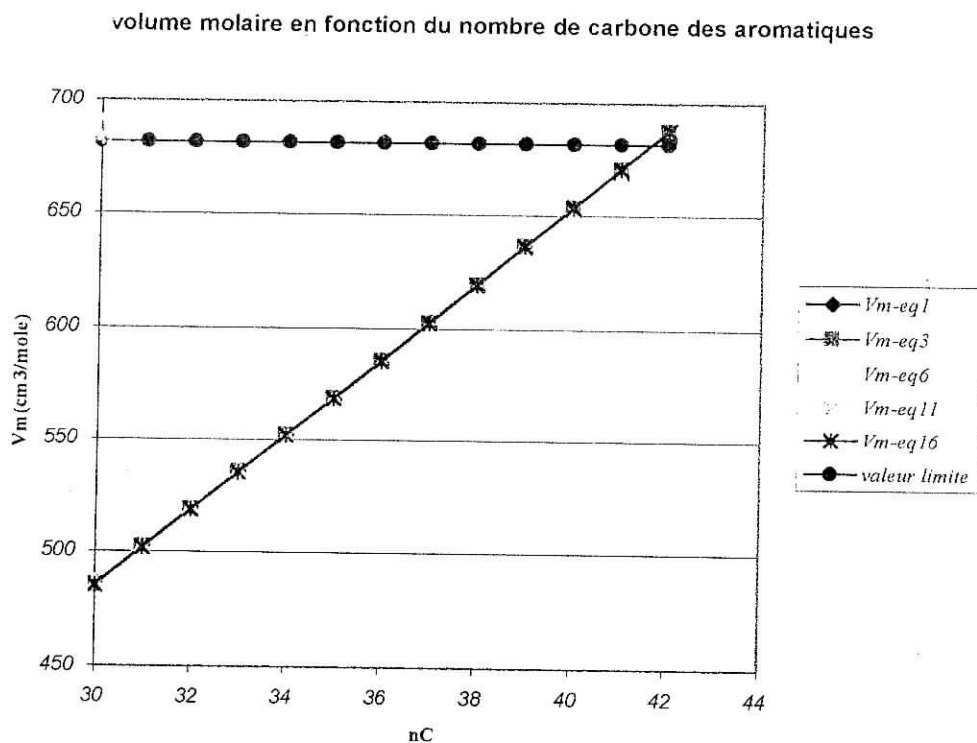
Après avoir testé les différentes formes mathématiques, Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3.5 : Ecart moyen et maximum enregistrés par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation du volume molaire

	n-Paraffines		i-Paraffines		Oléfines		Alcynes		Naphthènes		Aromatiques		MAD (%)
Nb. Pts.	34		519		227		85		265		197		1327
Intervalle	C <sub>3</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>3</sub> – C <sub>20</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>42</sub>		C <sub>6</sub> – C <sub>42</sub>		
	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	
Equation1	2.82	<b>1.0</b>	1.95	<b>0.9</b>	1.41	<b>1.0</b>	1.49	<b>0.8</b>	4.64	<b>2.7</b>	2.67	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>
Equation3	3.18	<b>1.0</b>	1.99	<b>1.0</b>	1.59	<b>1.0</b>	2.63	<b>1.6</b>	3.73	<b>2.3</b>	2.88	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>
Equation4	6.05	<b>2.7</b>	3.46	<b>1.7</b>	5.09	<b>3.4</b>	4.35	<b>2.6</b>	5.49	<b>2.9</b>	6.46	<b>3.2</b>	<b>2.5</b>
Equation5	15.79	<b>5.6</b>	5.79	<b>2.8</b>	10.82	<b>6.9</b>	19.35	<b>11.7</b>	18.89	<b>10.7</b>	18.42	<b>10.3</b>	<b>6.8</b>
Equation6	2.82	<b>1.0</b>	1.95	<b>0.9</b>	1.41	<b>1.0</b>	1.49	<b>0.8</b>	4.66	<b>2.7</b>	2.67	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>
Equation8	3.18	<b>0.4</b>	129.54	<b>99.9</b>	16.33	<b>14.6</b>	14.70	<b>12.0</b>	16.27	<b>11.2</b>	10.59	<b>11.9</b>	<b>46.4</b>
Equation9	6.05	<b>2.7</b>	3.46	<b>1.7</b>	5.10	<b>3.4</b>	4.34	<b>2.6</b>	5.50	<b>2.9</b>	6.45	<b>3.3</b>	<b>2.6</b>
Equation 10	15.79	<b>5.6</b>	5.79	<b>2.8</b>	10.82	<b>6.9</b>	19.36	<b>11.7</b>	18.90	<b>10.7</b>	18.42	<b>10.3</b>	<b>6.8</b>
Equation 11	3.14	<b>0.9</b>	1.98	<b>0.9</b>	1.52	<b>1.0</b>	2.44	<b>1.4</b>	3.79	<b>2.4</b>	2.87	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>
Equation 13	3.18	<b>1.1</b>	90.92	<b>74.5</b>	15.38	<b>15.4</b>	18.80	<b>18.4</b>	22.15	<b>21.9</b>	15.53	<b>17.5</b>	<b>40.0</b>
Equation 14	3.27	<b>1.0</b>	8.09	<b>4.1</b>	9.23	<b>6.3</b>	5.42	<b>3.2</b>	8.21	<b>4.0</b>	32.56	<b>14.9</b>	<b>5.9</b>
Equation 15	5.38	<b>1.8</b>	3.76	<b>1.8</b>	4.38	<b>2.9</b>	14.13	<b>9.7</b>	8.14	<b>4.8</b>	11.21	<b>6.6</b>	<b>3.8</b>
Equation 16	3.14	<b>0.9</b>	1.98	<b>1.0</b>	1.53	<b>1.0</b>	2.46	<b>1.4</b>	3.78	<b>2.4</b>	2.87	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>
Equation 18	3.18	<b>1.1</b>	88.83	<b>61.5</b>	22.71	<b>23</b>	22.32	<b>18.1</b>	9.02	<b>8.6</b>	15.62	<b>17.6</b>	<b>33.5</b>
Equation 19	3.25	<b>1.0</b>	8.02	<b>4.1</b>	9.15	<b>6.3</b>	5.40	<b>3.2</b>	6.59	<b>2.7</b>	31.83	<b>14.5</b>	<b>5.6</b>
Equation 20	3.62	<b>1.2</b>	114.12	<b>93.5</b>	23.62	<b>16.4</b>	16.18	<b>13.9</b>	7.13	<b>6.0</b>	64.64	<b>10.8</b>	<b>43.1</b>

## a) Sélection de la meilleure corrélation de contribution de groupes :

Les résultats présentés dans le tableau (3.5) montrent que les équations 1, 3, 6, 11 et 16, sont celles qui donnent les plus faibles erreurs. Ainsi nous les avons sélectionné de prime abord comme étant les meilleures corrélations. Le second critère qui nous a permis de sélectionner la meilleure corrélation est relatif au pouvoir d'extrapolation de la corrélation aux hydrocarbures lourds. La valeur du volume molaire de 690,58976cm<sup>3</sup>/mole par exemple (volume molaire calculé pour nC = 42) correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées de type normales paraffines, est prise comme référence pour sélectionner la meilleure corrélation. Ainsi nous avons pris pour les naphthènes et les aromatiques le volume molaire qui correspond à nC = 42 pour tester leurs pouvoirs d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. Cette étape nous a permis la sélection de la meilleure corrélation, qui est la sixième équation (voir figures (3.1), (3.2) et (3.3



Figs (3.1), (3.2) et (3.3) : le pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

b) Paramètres de la corrélation sélectionnée :

Les valeurs des paramètres de la meilleure corrélation sélectionnée sont consignées dans le tableau (3.6) suivant :

Propriété	Volume molaire (cm <sup>3</sup> / mole)
Equation	Eq.6
a	-16,85090
b	0,89424
-CH3	44,10779
-CH2-	18,33377
-CH<	-14,03338
>C<	-48,95854
=CH2	44,81607
=CH-	14,25356
=C<	-18,76298
=C=	9,58008
≡CH	38,05552
≡C-	10,63516
C(CH3)3	16,61209
C(CH3)2	8,54753

C(CH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	2,41638
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )	0,63207
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,19180
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-2,43714
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2,04880
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-3,78122
Cis	1,36244
Trans	1,99634
3 membered ring	56,16781
4 membered ring	48,99818
5 membered ring	48,04890
6 membered ring	40,61815
7 membered ring	25,89668
8 membered ring	22,25918
9 membered ring	19,88589
10 membered ring	18,43104
11 membered ring	17,33933
12 membered ring	16,94952
13 membered ring	17,06576
14 membered ring	17,22488
15 membered ring	17,74551
16 membered ring	18,35413
17 membered ring	19,05136
18 membered ring	19,83785
19 membered ring	20,71419
20 membered ring	21,68106
Aromatic ring	44,54034
Ortho substitution	2,54983
Meta substitution	4,90251
Para substitution	5,44357
Substitution in position 1-2-3	7,17371
Substitution in position 1-2-4	8,88411
Substitution in position 1-3-5	11,17153
Substitution in position 1-2-5	5,92909
Substitution in position 1-2-6	5,28811
Substitution in position 1-3-4	10,61167
Substitution in position 1-2-4-5	13,68468
Substitution in position 1-2-3-4	10,48053
Substitution in position 1-2-3-5	13,09657
Substitution in position 1-2-3-4-5	14,11218

c) Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Tableau (3.7) : Ecart enregistré par la corrélation proposée et la corrélation de Riazi-Daubert par rapport aux données des tables

	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphènes		aromatiques	
	AAD	%MA D	AAD	%MA D	AAD	%MAD	AAD	%MA D	AAD	%MA D	AAD	%MA D
Eq. proposée	2.82	1.0	1.95	0.9	1.41	1.0	1.49	0.8	4.66	2.7	2.67	1.6
Riazi-Daubert	38,78	8.09	9.55	4.44	10.06	4.72	21.26	7.17	14.19	4.24	13.74	4.46

Dans le tableau ci-dessus, nous avons comparé notre corrélation à la corrélation de Riazi-Daubert qui prédit le volume molaire à 20°C. Nous remarquons que la corrélation proposée donne de faibles écarts par rapport à la corrélation de Riazi-Daubert et ce pour les différentes familles d'hydrocarbures

❖ Le facteur de caractérisation Kuop :

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau (3.8) : Ecart moyens et maximum enregistré par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation du facteur Kuop

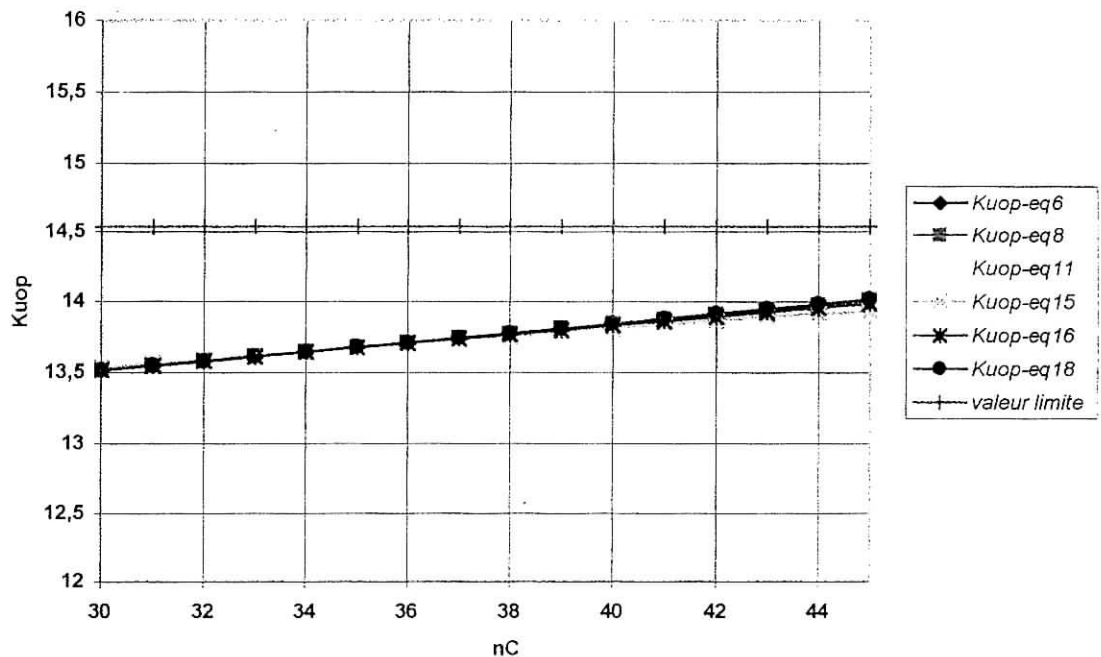
	n-Paraffines		i-Paraffines		Oléfines		Alcynes		Naphtènes		Aromatiques		MAD (%)
Nb. Pts.	31		676		227		85		264		184		1467
Intervalle	C <sub>9</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>3</sub> – C <sub>20</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>42</sub>		C <sub>6</sub> – C <sub>42</sub>		
	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	
Equation1	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.17	<b>1.4</b>	0.33	<b>6.9</b>	0.61	<b>5.6</b>	<b>2.5</b>
Equation2	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.7</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.12	<b>1.0</b>	0.31	<b>6.7</b>	0.51	<b>4.8</b>	<b>2.3</b>
Equation3	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.19	<b>1.6</b>	0.34	<b>7.1</b>	0.50	<b>4.6</b>	<b>2.4</b>
Equation5	0.59	<b>4.5</b>	0.29	<b>2.3</b>	0.60	<b>4.8</b>	0.82	<b>6.6</b>	0.68	<b>5.8</b>	0.52	<b>4.7</b>	<b>3.9</b>
Equation6	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.17	<b>1.4</b>	0.28	<b>2.5</b>	0.45	<b>4.1</b>	<b>1.0</b>
Equation7	0.04	<b>0.3</b>	1.59	<b>11.7</b>	0.72	<b>6.2</b>	2.71	<b>22.0</b>	1.25	<b>11.4</b>	1.32	<b>12.7</b>	<b>11.3</b>
Equation8	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.19	<b>1.5</b>	0.29	<b>2.6</b>	0.62	<b>4.9</b>	<b>1.7</b>
Equation 10	0.59	<b>4.5</b>	0.29	<b>2.3</b>	0.60	<b>4.8</b>	0.82	<b>6.6</b>	0.68	<b>5.8</b>	0.47	<b>4.3</b>	<b>3.9</b>
Equation 11	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.17	<b>1.4</b>	0.29	<b>2.5</b>	0.43	<b>4.0</b>	<b>1.5</b>
Equation 12	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.7</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.11	<b>0.9</b>	0.32	<b>2.9</b>	1.17	<b>11.0</b>	<b>2.4</b>
Equation 13	0.04	<b>0.3</b>	1.63	<b>12.0</b>	3.16	<b>26.9</b>	2.25	<b>19.1</b>	0.60	<b>6.1</b>	1.54	<b>14.6</b>	<b>13.7</b>
Equation 15	0.01	<b>0.1</b>	0.18	<b>1.4</b>	0.16	<b>1.3</b>	0.19	<b>1.6</b>	0.31	<b>2.7</b>	0.28	<b>2.6</b>	<b>1.8</b>
Equation 16	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.17	<b>1.4</b>	0.29	<b>2.5</b>	0.43	<b>3.9</b>	<b>1.5</b>
Equation 17	0.03	<b>0.2</b>	2.91	<b>23.5</b>	1.54	<b>12.5</b>	0.88	<b>7.2</b>	2.00	<b>17.8</b>	2.55	<b>23.6</b>	<b>19.3</b>
Equation 18	0.04	<b>0.3</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.09	<b>0.8</b>	0.19	<b>1.5</b>	0.30	<b>2.6</b>	0.44	<b>4.0</b>	<b>1.6</b>
Equation 20	0.04	<b>0.3</b>	2.45	<b>19.6</b>	4.31	<b>34.9</b>	1.52	<b>12.5</b>	1.47	<b>13.3</b>	0.34	<b>3.2</b>	<b>18.0</b>

a) Sélection de la meilleure corrélation de contribution de groupes :

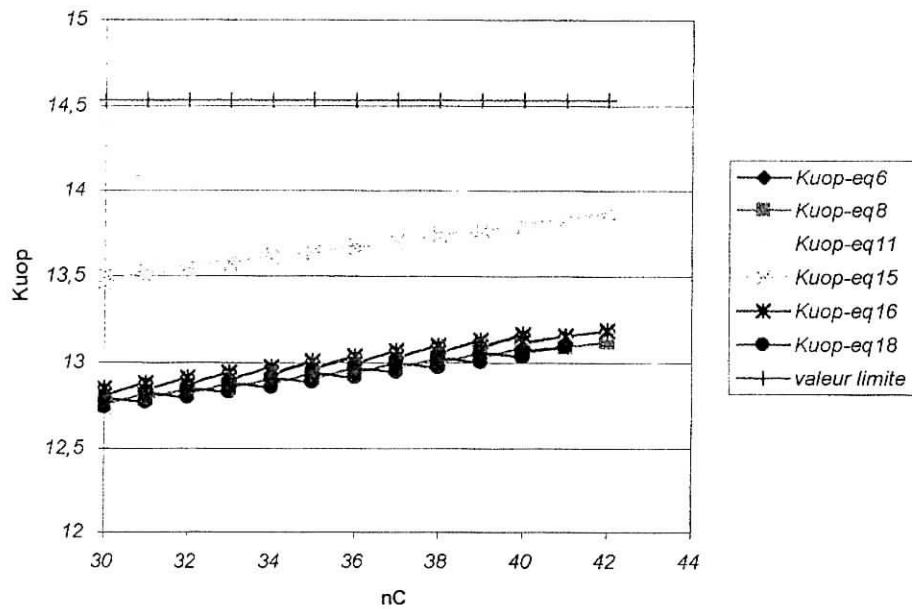
Les résultats du tableau (3.8) montrent que les équations 6, 8, 11, 15, 16 et 18, sont celles qui donnent les plus faibles erreurs. Ainsi, nous les avons sélectionnées comme étant les meilleures corrélations. Ensuite, la sélection de la meilleure corrélation a été basée sur le deuxième critère relatif au pouvoir d'extrapolation de la corrélation établie aux hydrocarbures lourds. Dans ce cas, une valeur du  $K_{uop}$  de 14.53572 a été prise en compte (connaissant la température d'ébullition donnée par Riazi-El sahaf  $T_{eb} = 1070$  K pour un nombre d'atomes de carbone  $n_C = 1000$  et la densité limite des hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonnée d'après Wuithier  $d_{lim} = 0.856$ .)

L'équation n° 15 est celle qui satisfait de la meilleure manière possible les deux critères.

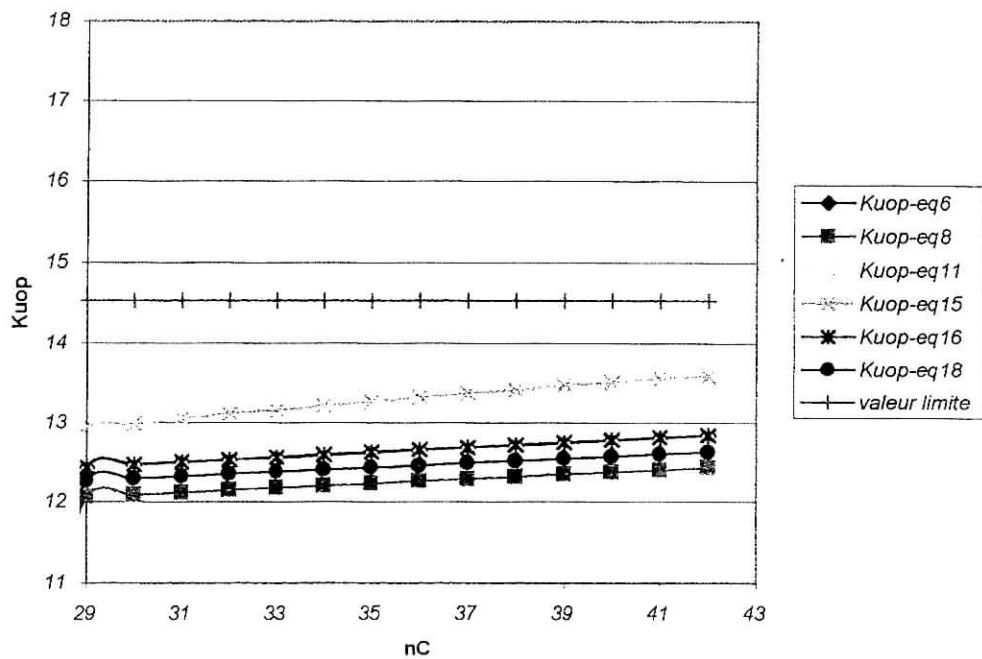
Kuop en fonction du nombre de carbone des n-paraffines



Kuop en fonction du nombre de carbone des naptènes



Kuop en fonction du nombre de carbone des aromatiques



Figs (3.4), (3.5) et (3.6) : Pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds



b) Paramètres de la corrélation sélectionnée :

Les paramètres de l'équation 15 sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau (3.9) : Paramètres de la corrélation proposée pour la prédiction du Kuop

Propriété Equation	Facteur de caractérisation Kuop Eq. 15
b	-0,24364
a	4,16081
c	7,24754
m	0,50786
-CH3	-0,82878
-CH2-	3,25006
-CH<	8,08798
>C<	13,91577
=CH2	-1,23404
=CH-	4,08694
=C<	9,42336
=C=	5,66748
≡CH	-0,88240
≡C-	5,63335
C(CH3)3	-3,95076
C(CH3)2	-1,75313
C(CH3)1	-0,40415
C(CH3)C(CH3)	0,19419
C(CH3)C(CH3)2	0,71721
C(CH3)C(CH3)3	1,54287
C(CH3)2C(CH3)2	1,73899
C(CH3)2C(CH3)3	2,94879
Cis	-0,22625
Trans	-0,45775
3 membered ring	-7,80984
4 membered ring	-5,60808
5 membered ring	-4,84819
6 membered ring	-1,69915
7 membered ring	2,90974
8 membered ring	6,41119
9 membered ring	9,11677
10 membered ring	10,95621
11 membered ring	11,99652
12 membered ring	12,53770
13 membered ring	12,69353
14 membered ring	12,55526
15 membered ring	12,31489
16 membered ring	11,93406
17 membered ring	11,39236
18 membered ring	10,66864
19 membered ring	10,00905

20 membered ring	8.99173
Aromatic ring	37.09523
Ortho substitution	3.47402
Meta substitution	1.62263
Para substitution	0.79972
Substitution in position 1-2-3	9.10165
Substitution in position 1-2-4	7.15069
Substitution in position 1-3-5	3.65430
Substitution in position 1-2-5	8.73471
Substitution in position 1-2-6	10.04276
Substitution in position 1-3-4	5.04834
Substitution in position 1-2-4-5	13.09430
Substitution in position 1-2-3-4	17.23531
Substitution in position 1-2-3-5	13.64784
Substitution in position 1-2-3-4-5	27.72298

c) Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Nous avons comparé notre corrélation à la corrélation proposée dans la littérature par Whiston. Nous avons porté les résultats dans le tableau suivant.

Tableau (3.10) : comparaison de la corrélation établie avec celle de la littérature

	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphènes		aromatiques	
	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD
Corrélation proposée	0.01	0.1	0.18	1.4	0.16	1.3	0.19	1.6	0.31	2.7	0.28	2.6
Whiston	0.15	1.1	0.09	0.8	0.08	0.6	0.12	1.0	0.17	5.5	0.08	0.7

D'après les résultats du tableau, nous remarquons que notre corrélation donne de faibles erreurs pour les normales paraffines. Dans le cas des naphènes, notre corrélation a donné un plus faible écart maximum et un écart moyen cependant légèrement supérieur à celui enregistré par la corrélation de Whiston. Pour toutes les autres familles, la corrélation de Whiston est meilleure en terme d'écart moyen et maximum.

## ❖ Le facteur de caractérisation I / d :

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (3.11) : Ecart moyen et maximum enregistrés par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation du facteur I / d

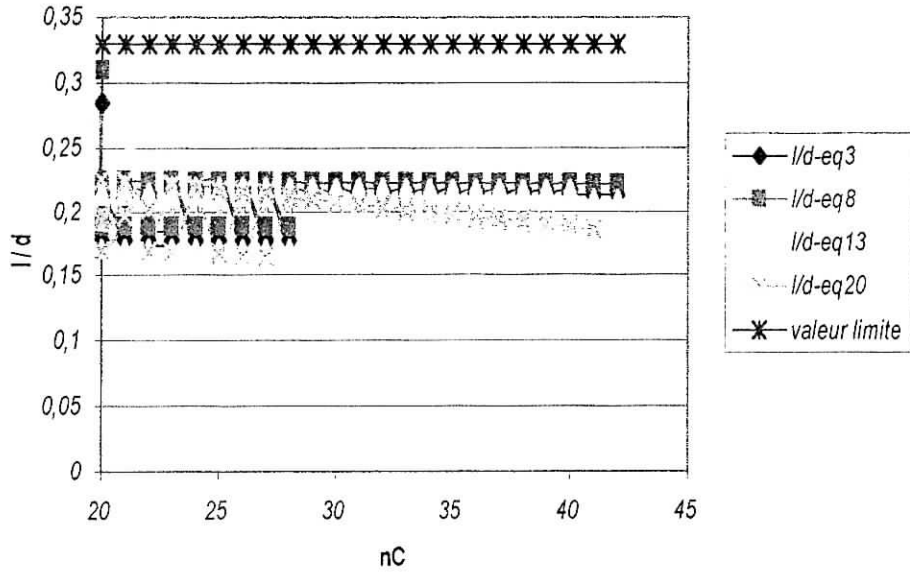
	n-Paraffines		i-Paraffines		Oléfines		Alcynes		Naphtènes		Aromatiques		MAD (%)
Nb. Pts.	28		189		226		84		265		194		986
Intervalle	C <sub>1</sub> – C <sub>32</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>20</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>40</sub>		C <sub>4</sub> – C <sub>42</sub>		C <sub>6</sub> – C <sub>42</sub>		
	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	AAD	MAD %	
Equation1	0.02	<b>5.6</b>	0.12	<b>18.9</b>	0.05	<b>15.2</b>	0.02	<b>4.5</b>	0.04	<b>16.8</b>	0.03	<b>9.5</b>	<b>14.0</b>
Equation2	0.01	<b>3.3</b>	0.18	<b>27.9</b>	0.08	<b>24.6</b>	0.03	<b>6.5</b>	0.22	<b>98.0</b>	0.08	<b>25.5</b>	<b>43.0</b>
Equation3	0.01	<b>2.8</b>	0.14	<b>21.1</b>	0.02	<b>6.7</b>	0.04	<b>9.3</b>	0.01	<b>6.7</b>	0.01	<b>3.8</b>	<b>9.0</b>
Equation4	0.01	<b>2.1</b>	0.16	<b>25.1</b>	0.04	<b>11.4</b>	0.06	<b>13.3</b>	0.03	<b>15.5</b>	0.03	<b>9.5</b>	<b>14.7</b>
Equation6	0.01	<b>2.4</b>	0.12	<b>18.5</b>	0.05	<b>14.9</b>	0.02	<b>5.5</b>	0.03	<b>16.6</b>	0.03	<b>9.0</b>	<b>13.7</b>
Equation7	0.01	<b>2.4</b>	0.12	<b>18.6</b>	0.05	<b>15.5</b>	0.02	<b>5.4</b>	0.03	<b>15.7</b>	0.03	<b>8.7</b>	<b>13.6</b>
Equation8	0.01	<b>2.6</b>	0.14	<b>21.8</b>	0.02	<b>6.4</b>	0.04	<b>9.8</b>	0.02	<b>8.8</b>	0.02	<b>4.0</b>	<b>9.7</b>
Equation 9	0.01	<b>2.0</b>	0.16	<b>25.0</b>	0.04	<b>11.3</b>	0.06	<b>13.3</b>	0.03	<b>15.2</b>	0.03	<b>9.5</b>	<b>14.5</b>
Equation 11	0.01	<b>2.4</b>	0.34	<b>51.5</b>	0.03	<b>8.1</b>	0.04	<b>8.8</b>	0.08	<b>36.6</b>	0.07	<b>21.4</b>	<b>26.6</b>
Equation 12	0.01	<b>2.8</b>	0.12	<b>18.5</b>	0.10	<b>29.0</b>	0.03	<b>5.6</b>	0.22	<b>96.6</b>	0.11	<b>34.8</b>	<b>43.6</b>
Equation 13	0.01	<b>2.4</b>	0.27	<b>40.5</b>	0.01	<b>4.0</b>	0.03	<b>6.0</b>	0.01	<b>4.7</b>	0.01	<b>2.8</b>	<b>11.1</b>
Equation 14	0.01	<b>2.0</b>	0.16	<b>24.7</b>	0.04	<b>11.3</b>	0.06	<b>13.3</b>	0.03	<b>15.4</b>	0.03	<b>9.5</b>	<b>14.5</b>
Equation 15	0.01	<b>2.4</b>	0.18	<b>28.1</b>	0.03	<b>8.4</b>	0.06	<b>14.5</b>	0.04	<b>21.4</b>	0.02	<b>5.4</b>	<b>15.4</b>
Equation 16	0.12	<b>36.6</b>	0.22	<b>33.1</b>	0.04	<b>11.4</b>	0.04	<b>10.2</b>	0.13	<b>58.7</b>	0.13	<b>40.2</b>	<b>34.6</b>
Equation 17	0.01	<b>3.2</b>	0.18	<b>27.0</b>	0.09	<b>26.3</b>	0.03	<b>6.1</b>	0.25	<b>98.4</b>	0.13	<b>39.4</b>	<b>46.0</b>
Equation 18	0.01	<b>2.0</b>	0.23	<b>35.7</b>	0.01	<b>2.7</b>	0.08	<b>18.7</b>	0.13	<b>61.6</b>	0.01	<b>1.3</b>	<b>25.9</b>
Equation 19	0.01	<b>2.1</b>	0.16	<b>25.0</b>	0.04	<b>11.4</b>	0.06	<b>13.4</b>	0.03	<b>15.4</b>	0.03	<b>9.4</b>	<b>14.6</b>
Equation 20	0.03	<b>10.1</b>	0.14	<b>21.6</b>	0.03	<b>10.1</b>	0.04	<b>8.7</b>	0.01	<b>6.8</b>	0.03	<b>8.5</b>	<b>11.0</b>

## a) Sélection de la meilleure corrélation de contribution de groupes :

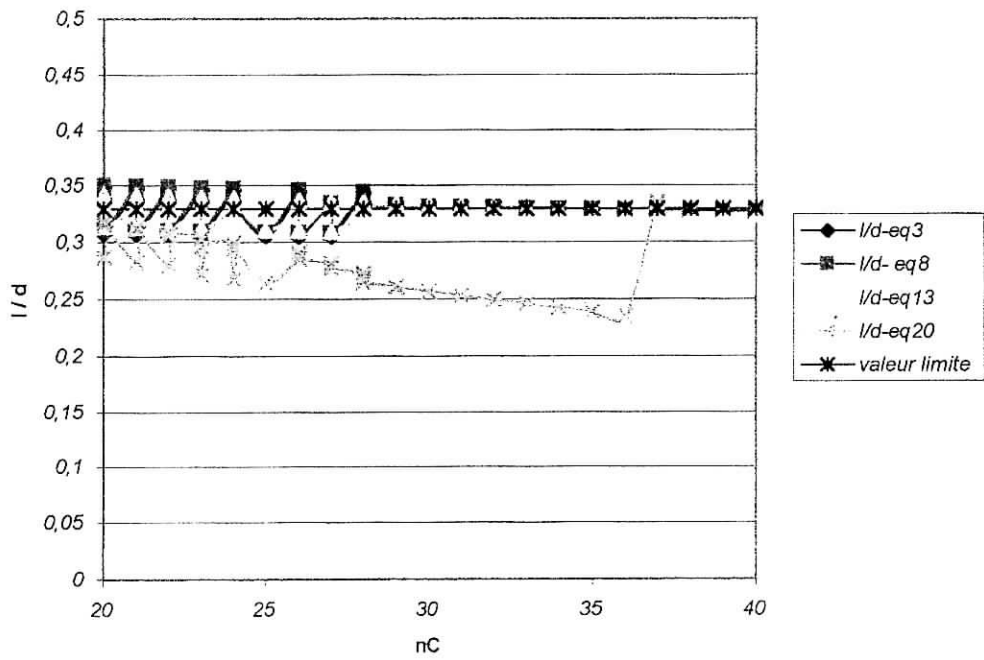
Les résultats du tableau ci-dessus nous ont permis de sélectionner les équations 3, 8, 13 et 20 comme étant les meilleures corrélations, car se sont celles qui ont fourni les plus faibles écarts par rapport aux données des tables.

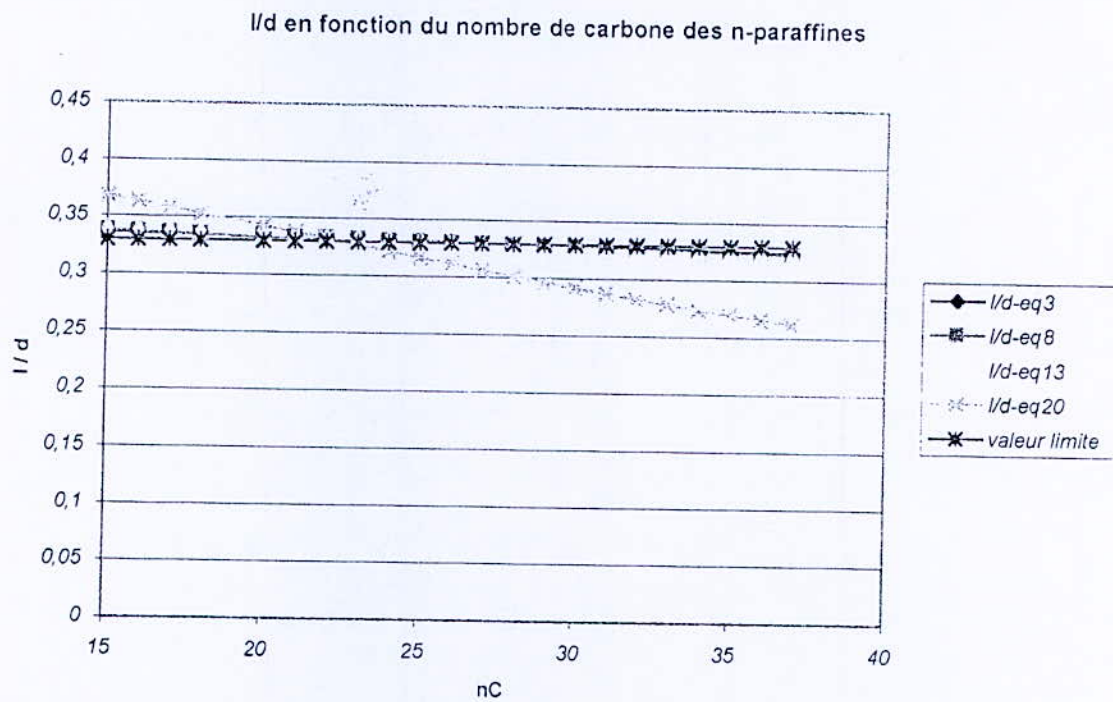
La vérification du deuxième critère de sélection à savoir le pouvoir d'extrapolation de la corrélation aux hydrocarbures lourds, a nécessité tout d'abord la détermination de la valeur limite pour la propriété en question. Nous avons alors utilisé la valeur de l'indice de réfraction  $n = 1.476$  donnée par Wuithier pour un nombre de carbone élevé. Nous avons calculé ensuite l'indice de corrélation I et nous avons divisé sa valeur par la densité limite  $d = 0.856$  donnée également par Wuithier. Sur la base de cette référence nous avons sélectionné l'équation 8 comme étant la meilleure corrélation (voir figs (3.7), (3.8) et (3.9))

I/d en fonction du nombre de carbone des naphthènes



I/d en fonction du nombre de carbone des aromatiques





Figs (3.7), (3.8), (3.9) : Pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds

b) Paramètres de la corrélation sélectionnée :

Les paramètres de l'équation 8 sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau (3.12) : Paramètres de la corrélation proposée pour la prédiction de I / d

Propriété Equation	Facteur de caractérisation I / d Eq.08
b	209158.12
a	-18486.52
p	2.9825139
-CH <sub>3</sub>	50059.595
-CH <sub>2</sub> -	647.26748
-CH<	-53866.05
>C<	-106143
=CH <sub>2</sub>	57062.314
=CH-	10168.169
=C<	-22459.74
=C=	-14532.441
≡CH	25718.614
≡C-	-14806.18
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-27014.85
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-21280.12
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-18353.24
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )	7475.4279
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6284.6025
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9658.6729
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7700.27
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6445.5339
Cis	11260
Trans	11509.111
3 membered ring	179811.57
4 membered ring	172196.9
5 membered ring	355809.58
6 membered ring	357152.67
7 membered ring	127222.64
8 membered ring	128780.68
9 membered ring	129476.23
10 membered ring	129731.18
11 membered ring	129839.69
12 membered ring	129658.89
13 membered ring	129360.11
14 membered ring	129018.84
15 membered ring	128642.44
16 membered ring	128223.39
17 membered ring	127851.64
18 membered ring	127482.41
19 membered ring	127115.53

20 membered ring	126705.3
Aromatic ring	19952.51
Ortho substitution	-9247.3524
Meta substitution	-10105.454
Para substitution	-12114.715
Substitution in position 1-2-3	-16290.123
Substitution in position 1-2-4	-23251.433
Substitution in position 1-3-5	-21149.685
Substitution in position 1-2-5	-10751.708
Substitution in position 1-2-6	-16299.377
Substitution in position 1-3-4	-16081.417
Substitution in position 1-2-4-5	-10886.105
Substitution in position 1-2-3-4	-14997.611
Substitution in position 1-2-3-5	-20039.282
Substitution in position 1-2-3-4-5	-6099.5221

c) Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Dans le tableau suivant, nous avons comparé la corrélation établie à d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

Tableau (3.13) : comparaison de la corrélation établie avec celle de la littérature

	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphtènes		aromatiques	
	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD	AAD	%MAD
Cor. proposée	0.01	2.6	0.14	21.8	0.02	6.4	0.04	9.8	0.02	8.8	0.02	4.0
Riazi-Daubert	0.44	50.9	0.44	69.0	0.16	45.0	0.25	56.9	0.03	15.8	0.16	47.2
Huang	0.02	7.0	0.32	48.0	0.01	1.0	0.10	22.4	0.14	65.0	0.01	0.8

D'après ces résultats, nous remarquons que notre corrélation donne de faibles erreurs pour les différentes familles d'hydrocarbures, à l'exception des oléfines et des aromatiques pour lesquels la corrélation de Huang, a enregistré les plus faibles erreurs.

### III-5- Conclusion :

Dans cette partie de l'étude, nous avons proposé trois corrélations de contribution de groupe concernant les trois propriétés suivantes : le volume molaire, le facteur de caractérisation  $Kuop$  et le facteur de caractérisation  $I / d$  pour six familles d'hydrocarbures : les normales paraffines, les isoparaffines, les oléfines, les alcynes, les naphènes et les aromatiques. Les trois corrélations établies ont enregistré, pour la plupart des cas, les plus faibles écarts par rapport aux données des références recueillies comparativement aux corrélations de la littérature.



Chapitre IV :

Application des corrélations établies

**Application des corrélations établies  
au calcul des propriétés  
des mélanges simples  
et des fractions pétrolières**

## Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges simples et des fractions pétrolières

### IV-1- Introduction :

L'une des applications des corrélations proposées dans le cas des hydrocarbures purs est leur application au calcul des propriétés moyennes des mélanges simples dont la composition est parfaitement connue mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières. Dans ce qui suit, nous avons appliqué ces corrélations à quelques mélanges et fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) en admettant l'hypothèse d'additivité.

### IV-2- Application aux mélanges simples :

Nous avons considéré une quinzaine de mélanges d'hydrocarbures binaires et ternaires et un multi composant (coupe essence). Ces mélanges représentent une combinaison de lourds ou de légers, appartenant soit à la même famille, soit à deux familles différentes. Les caractéristiques de ces mélanges sont portées dans le tableau suivant.

Tableau (4.1) : caractéristiques des mélanges binaires et ternaires

N°	Mélange			Composition			Indice de réfraction	densité
	Composé 1	Composé 2	Composé 3	%mass1	%mass2	%mass3		
M <sub>1</sub>	n-hexane	n-heptane	-	48.49	51.51	-	1.3859	0.6721
M <sub>2</sub>	n-hexane	cyclohexane	-	78.18	21.82	-	1.3892	0.6819
M <sub>3</sub>	benzène	cyclohexane	-	56.74	43.26	-	1.4665	0.8269
M <sub>4</sub>	benzène	éthylbenzène	-	50.06	49.94	-	1.4994	0.8714
M <sub>5</sub>	n-décane	n-tétradécane	-	72.84	27.16	-	1.4203	0.7387
M <sub>6</sub>	n-heptane	benzène	-	50.97	49.03	-	1.4418	0.7795
M <sub>7</sub>	cyclohexane	Méthylcyclohexane	-	50.8387	49.1613	-	1.4398	0.774
M <sub>8</sub>	benzène	tertiobutylbenzène	-	75.1537	24.8463	-	1.5008	0.8745
M <sub>9</sub>	n-hexane	1-hexène	-	49.119	50.881	-	1.3853	0.6668
M <sub>10</sub>	toluène	pentylbenzène	-	49.70351	50.2965	-	1.4957	0.8622
M <sub>11</sub>	n-hexane	n-heptane	n-nonane	33.20	33.43	39.35	1.3963	0.6878
M <sub>12</sub>	cyclohexane	benzène	n-hexane	32.99	36.20	30.85	1.4332	0.7636
M <sub>13</sub>	n-hexane	n-décane	n-dodécane	37.2183	31.2365	31.2365	1.4372	0.774
M <sub>14</sub>	benzène	éthylbenzène	tertiobutyl benzène	33.3329	32.9923	33.6748	1.4989	0.8693
M <sub>15</sub>	cyclohexane	Méthylcyclohexane	1,2-diméthyl cyclohexène	33.1745	33.0457	33.7798	1.4312	0.7798

Tableau (4.2) : caractéristiques du mélange multi composant (coupe essence)

constituant	%mâss	Densité	Indice de réfraction
n-hexane	8.8612	0.7945	1.4503
n-décane	8.8667		
n-tétradécane	10.00		
cyclohexane	9.4904		
Méthylcyclohexane	9.1265		
1,2-diméthylcyclohexène	9.4974		
benzène	10.4139		
toluène	11.6908		
éthylbenzène	11.1844		
tertiobutylbenzène	10.8684		

➤ **Le volume molaire :**

Pour calculer le volume molaire des mélanges de composition connue, nous avons appliqué la règle d'additivité qui consiste à pondérer en pourcentages molaires les volumes molaires des différents constituants, soit  $V_m = \sum V_{mi} x_i / \sum x_i$  avec  $V_{mi}$  le volume molaire du constituant  $i$  obtenu par la corrélation établie. La valeur ainsi calculée est comparée ensuite à une valeur de référence ainsi qu'à d'autres corrélations recommandées dans la littérature. La valeur du volume molaire de référence est obtenue en divisant la masse molaire du mélange ( $MM = \sum MM_i x_i$ ) par la densité expérimentale du mélange mesurée à 20°C.

Les résultats des quatre tableaux n° (4.3), (4.4), (4.5) et (4.6) qui suivent nous permettent de dire que la corrélation proposée a donné les plus faibles écarts pour la majorité des mélanges.

Tableau (4.3) : Calcul des volumes molaires des mélanges binaires et ternaires par différentes corrélations

	x1mol	x2mol	x3mol	corrélation proposée (cm <sup>3</sup> /mol)	MM(g/mol)	Tmoy (°R)	Val.exp (cm <sup>3</sup> /mol)	Riazi-Daubert(cm <sup>3</sup> /mol)	MM API	API(cm <sup>3</sup> /mol)
M1	0,52	0,48	-	135,44	92,87	610,88	138,18	134,66	99,35	147,82
M2	0,78	0,22	-	125,44	85,73	641,71	125,72	147,36	106,72	156,51
M3	0,59	0,41	-	107,07	80,62	615,69	97,50	131,36	100,04	120,99
M4	0,58	0,42	-	110,59	89,99	679,97	103,27	159,68	116,21	133,37
M5	0,79	0,21	-	207,03	154,12	838,19	208,64	218,37	164,42	222,59
M6	0,45	0,55	-	119,40	88,00	630,36	112,90	112,06	99,64	127,82
M7	0,55	0,45	-	122,60	90,52	652,26	116,95	115,98	103,86	134,19
M8	0,84	0,16	-	108,04	87,17	672,83	99,68	123,81	109,00	124,65
M9	0,49	0,51	-	126,06	85,14	627,32	127,68	95,70	94,57	141,83
M10	0,61	0,39	-	132,42	113,80	763,32	131,99	134,55	126,40	146,60
M11	0,38	0,33	0,30	147,66	103,33	654,83	150,23	118,50	104,87	152,48
M12	0,32	0,38	0,30	113,70	82,45	735,04	107,97	151,52	126,63	165,83
M13	0,52	0,26	0,22	166,47	119,42	713,65	154,29	114,84	111,81	144,45
M14	0,43	0,31	0,25	121,23	101,18	681,53	116,39	103,66	103,48	119,04
M15	0,38	0,32	0,30	125,12	96,41	666,73	123,63	98,28	99,65	127,79

Tableau (4.4) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales des mélanges

	écart corrélation proposée	écart Riazi-Daubert	écart API
M1	2,74	3,52	9,64
M2	0,28	21,63	30,79
M3	9,58	33,86	23,49
M4	7,32	56,41	30,10
M5	1,61	9,73	13,95
M6	6,50	0,83	14,93
M7	5,65	0,97	17,24
M8	8,36	24,13	24,97
M9	1,62	31,98	14,14
M10	0,43	2,56	14,60
M11	2,57	31,73	2,25
M12	5,73	43,55	57,86
M13	12,18	39,45	9,84
M14	4,85	12,73	2,65
M15	1,49	25,35	4,16
AAD <sub>mo</sub> y	4,73	22,56	18,04

Tableau (4.5) : volumes molaires calculés pour le multi composant en cm<sup>3</sup>/mol.

	x <sub>i</sub> mol	MM (g/mol)	Tbmoy (K)	corr.proposée	val.exp	Riazi-Daubert	MM API	API
C1	0,10778763	104,82557	400,75275	133,60679	131,93905	13,43145	27,52120	152,32836
C2	0,06532395							
C3	0,05283771							
C4	0,11820633							
C5	0,09743471							
C6	0,0903431							
C7	0,13975106							
C8	0,13300321							
C9	0,11043076							
C10	0,08488152							

Tableau (4.6) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales du multi composant

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	API
Ecart enregistré	1.67	6.87	20.39

Ecart enregistré des constituants des mélanges étudiés par la corrélation proposée

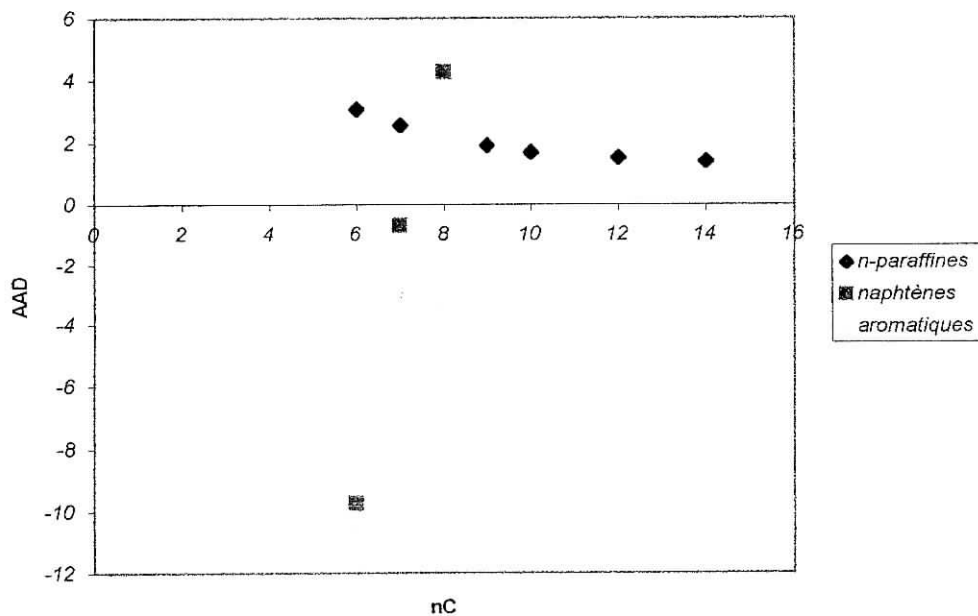


Figure (4.1) : représentation graphique des écarts enregistrés des constituants des mélanges

La figure précédente montre que la répartition des écarts enregistrés dans le cas des hydrocarbures purs favorise une compensation des écarts notamment lorsque le mélange est composé d'hydrocarbures appartenant à des familles chimiques différentes. Par contre, lorsqu'il s'agit de constituants de la même famille, les écarts ont tendance à se rajouter, c'est le cas par exemple des mélanges M15, M8 et M4. L'écart enregistré pour le mélange M3 s'explique quant à lui par le fait que les écarts enregistrés par le benzène et le cyclohexane sont du même ordre et de même type.

➤ **Le facteur de caractérisation Kuop :**

Dans ce qui suit, nous avons calculé le Kuop de chaque mélange en effectuant une pondération des Kuop des constituants calculés par notre corrélation. La corrélation de Whiston a également été utilisée pour évaluer cette propriété. Ensuite, nous avons calculé les écarts enregistrés par les deux méthodes par rapport aux données expérimentales. Nous remarquons que la corrélation proposée enregistre de faibles écarts par rapport aux valeurs de référence, cependant, la corrélation de Whiston a fourni de meilleurs résultats comme le montre le tableau (4.8).

Tableau (4.7) : Calcul des Kuop par différentes corrélations des mélanges binaires et ternaires

	x1vol	x2vol	x3vol	corrélation proposée	MM(g/mol)	Tmoy (°R)	Val.exp	Whiston	SpGr
M1	0.53	0.47	-	12.94	92,87	610,88	12.76	12.63	0.67595
M2	0.80	0.20	-	12.77	85,73	641,71	12.40	12.32	0.68574
M3	0.55	0.45	-	10.04	80,62	615,69	10.31	10.39	0.82985
M4	0.57	0.43	-	9.21	89,99	679,97	10.07	10.11	0.87381
M5	0.79	0.21	-	12.85	154,12	838,19	12.70	12.59	0.74224
M6	0.44	0.56	-	10.57	88,00	630,36	11.08	11.06	0.78275
M7	0.54	0.46	-	11.51	90,52	652,26	11.17	11.18	0.77725
M8	0.84	0.16	-	8.91	87,17	672,83	9.96	10.03	0.87691
M9	0.49	0.51	-	12.45	85,14	627,32	12.65	12.54	0.67065
M10	0.51	0.49	-	12.90	113,80	763,32	10.57	10.57	0.86462
M11	0.39	0.32	0.29	12.90	103,33	654,83	12.71	12.59	0.69163
M12	0.32	0.33	0.35	11.01	82,45	735,04	11.18	11.14	0.76686
M13	0.54	0.31	0.15	12.93	119,42	713,65	11.61	11.66	0.77725
M14	0.42	0.32	0.26	9.40	101,18	681,53	10.25	10.32	0.87171
M15	0.38	0.33	0.29	11.41	96,41	666,73	11.19	11.21	0.78305

Tableau (4.8) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales des mélanges

	écart corrélation proposée	écart Whiston
M1	0.18	0.13
M2	0.36	0.08
M3	0.27	0.07
M4	0.86	0.04
M5	0.14	0.10
M6	0.51	0.02
M7	0.33	0.01
M8	1.05	0.07
M9	0.20	0.11
M10	0.57	0.01
M11	0.19	0.13
M12	0.17	0.03
M13	1.32	0.04
M14	0.85	0.06
M <sub>15</sub>	0.22	0.02
AAD <sub>moy</sub>	0.48	0.06

Tableau (4.9) : Kuop calculés pour le multi composant

	x <sub>i</sub> vol	SpGr	Tbmoy (°R)	Corrélation proposée	val.exp	Whiston
C1	0.11	0.8	721.68	10.84	11.24	11.18
C2	0.10					
C3	0.10					
C4	0.10					
C5	0.09					
C6	0.09					
C7	0.09					
C8	0.11					
C9	0.10					
C10	0.10					

Tableau (4.10) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales du multi composant

	Corrélation proposée	Whiston
Ecart enregistré	0.4	0.06

➤ **Le facteur de caractérisation I / d :**

Comme pour les deux précédentes propriétés, nous avons admis l'additivité du facteur I / d pour pouvoir appliquer les corrélations établies. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par les corrélations de Riazi-Daubert et de Huang.

Tableau (4.11) : Calcul des facteurs I / d par différentes corrélations des mélanges binaires et ternaires

	Corrélation proposée	val.exp	Riazi-Daubert	Huang
M1	0,34342	0,34940	0,18613	0,34543
M2	0,31770	0,34700	0,20179	0,34255
M3	0,31114	0,33525	0,18021	0,28651
M4	0,36161	0,33718	0,18400	0,27340
M5	0,34039	0,34279	0,19169	0,34249
M6	0,35881	0,33930	0,18252	0,33661
M7	0,22571	0,34037	0,18711	0,34517
M8	0,36930	0,33678	0,18450	0,30540
M9	0,34192	0,35169	0,20017	0,42313
M10	0,34719	0,33864	0,18595	0,33829
M11	0,34278	0,34958	0,18752	0,38590
M12	0,31634	0,34049	0,22246	0,34668
M13	0,34113	0,33862	0,17954	0,38026
M14	0,36017	0,33771	0,17459	0,33967
M15	0,22255	0,33208	0,18492	0,38008

Tableau (4.12) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales des mélanges

	corrélacion proposée	Riazi-Daubert	Huang
M1	0,01	0,16	0,00
M2	0,03	0,15	0,00
M3	0,02	0,16	0,05
M4	0,02	0,15	0,06
M5	0,00	0,15	0,00
M6	0,02	0,16	0,00
M7	0,11	0,15	0,00
M8	0,03	0,15	0,03
M9	0,01	0,15	0,07
M10	0,01	0,15	0,00
M11	0,01	0,16	0,04
M12	0,02	0,12	0,01
M13	0,00	0,16	0,04
M14	0,02	0,16	0,00
M15	0,11	0,15	0,05
AADmoy	0,03	0,15	0,02



Tableau (4.13) : I / d calculés pour le multi composant

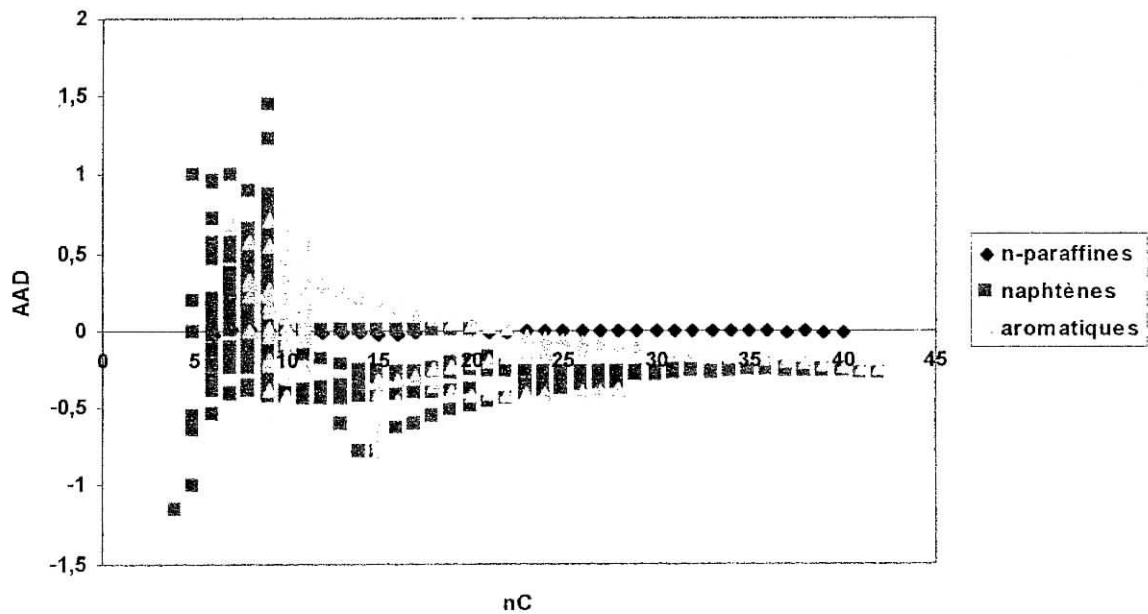
	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang	val.exp
I / d	0,31228	0,19066	0,34139	0,33844

Tableau (4.14) : Ecart enregistré par rapport aux données expérimentales du multi composant

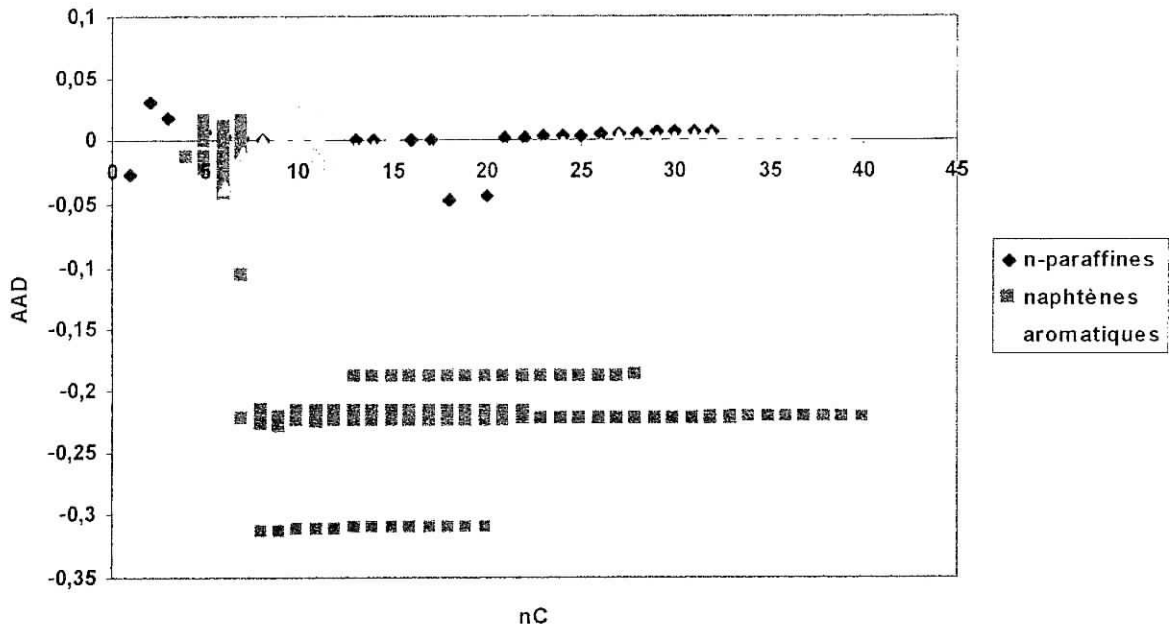
	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang
Ecart	0,03	0,15	0,00

Les tableaux précédents montrent que les trois corrélations ont donné de faibles écarts par rapport aux données de référence. Notre corrélation et celle de Huang ont présenté les plus faibles déviations qui sont d'ailleurs du même ordre de grandeur.

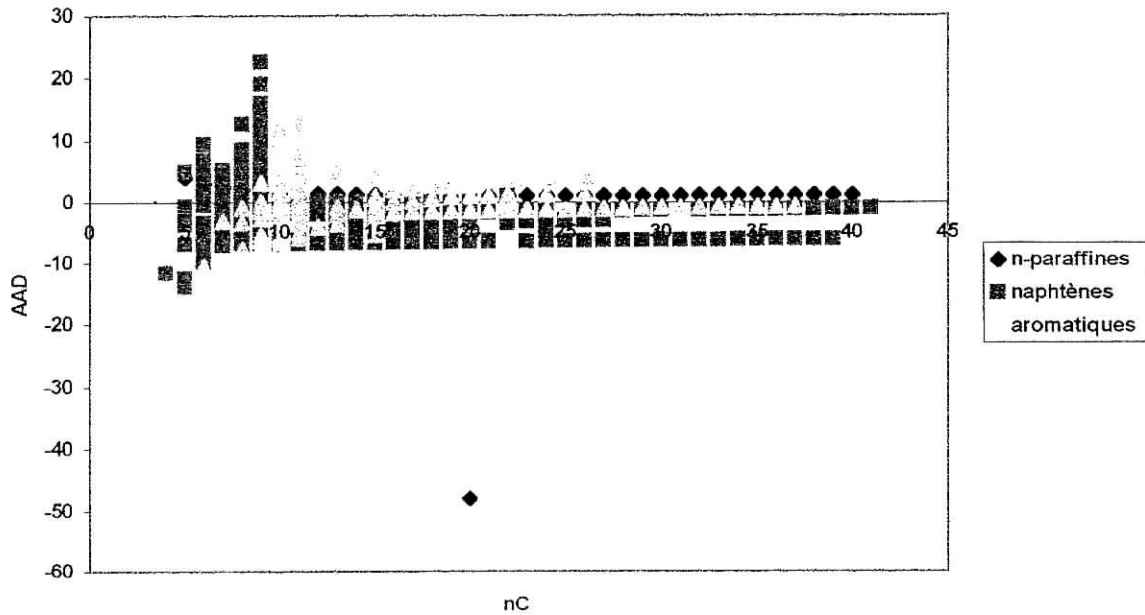
Ecart enregistré du Kuop pour les corps purs par la corrélation proposée



Ecarts enregistrés de  $l/d$  pour les corps purs par la corrélation proposée



Ecarts enregistrés de  $V_m$  pour les corps purs par la corrélation proposée



Figs (4.2), (4.3) et (4.4) : Ecarts enregistrés des corps purs par la corrélation proposée

### IV-3- Application aux fractions pétrolières :

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les corrélations établies aux fractions pétrolières en adoptant la démarche suivante:

- Concernant les fractions pétrolières légères : connaissant leurs compositions, nous avons utilisé la règle d'additivité en écrivant :

$$p = \sum p_i x_i$$

Avec :  $p_i$  la propriété calculée  
et  $x_i$  la composition

- Pour les fractions moyennes et lourdes : nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants comme suit : [20]

- 1- Nous assimilons la fraction pétrolière à une paraffine, à un naphène puis à un aromatique, ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière. Connaissant les compositions des trois familles correspondantes dans la fraction pétrolière, nous pouvons utiliser la règle d'additivité suivante :

$$P_{FP} = P_P X_P + P_N X_N + P_A X_A.$$

- 2- Nous adoptons la même démarche que précédemment, sauf que cette fois-ci nous considérons la paraffine, le naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction.
- Pour la détermination des compositions des fractions pétrolières nous avons utilisé la méthode de Riazi-Daubert qui est donnée ci-après :

#### Méthode de Riazi-Daubert : [5]

- **Pour  $M < 200$  (fraction légère) :**

$$\begin{aligned} P\% &= 373.87 - 408.29 \text{ SpGr} + 1.4772 m \\ N\% &= -150.27 + 210.152 \text{ SpGr} - 2.388 m \\ A\% &= 100 - (P\% + N\%) \end{aligned}$$

- **Pour  $M > 200$  (fraction lourde):**

$$\begin{aligned} P\% &= 198.42 - 27.722 Ri - 15.643 C/H \\ N\% &= 59.77 - 76.174 Ri + 6.80048 C/H \\ A\% &= 100 - (P\% + N\%) \end{aligned}$$

Avec:

$$\begin{aligned} C/H &= 100/[2.5531Kuop - 0.0022248T_{eb}(\text{°R}) - 14.77732618] - 1 \\ m &= M \times (n - 1.475) \\ Ri &= n - (d_{20}^4 / 2) \end{aligned}$$

- Pour la détermination de la masse molaire, nous avons utilisé l'équation qui suit:

#### Méthode de Hersh : [5]

$$\text{Log } M = 0.0019764 \times T_{eb} + 1.939436 + \log(2.1500 - n_D^{20})$$

Dans les deux tableaux suivants, nous avons regroupé les caractéristiques des fractions pétrolières utilisées pour tester nos corrélations (source brut El-Agreb).

Tableau (4.15) : Données expérimentales des fractions pétrolières utilisées (brut El-Agreb)

Fraction pétrolière	N°	T <sub>mav</sub> (°C)	SpGr	n <sub>20</sub>
légères	1	41.25	0.6432	1.372
	8	97.5	0.7149	1.4068
	16	137.5	0.7525	1.4272
	20	157.5	0.7696	1.4361
moyennes	24	177.5	0.7813	1.4432
	28	197.5	0.7926	1.4484
	32	217.5	0.7995	1.4518
	36	255	0.8211	1.465
lourdes	38	275	0.8352	1.4736
	42	315	0.8615	1.4865
	46	355	0.8795	1.4945
	48	372.5	0.8904	1.5027

Pour les fractions légères, nous disposons de leurs compositions en constituants individuels. Ces compositions sont données ci-dessous en pourcentages massiques.

Tableau (4.16) : Identification des coupes d'essences en composés individuels

N°	Noms	FP1	FP8	FP16	FP20
4	n-Butane	1,17			
6	i-Pentane	13,72	0,00		
7	n-Pentane	37,89	0,05		
8	2,2-Diméthylbutane	0,73	0,00		
9	Cyclopentane+2,3-Diméthylbutane	4,06	0,00		
10	2-Méthylpentane	16,97	0,00		
11	3-Méthylpentane	8,04	0,00		
12	n-Hexane	14,04	0,05		
13	2,2-Diméthylpentane		0,03		
14	Méthylcyclopentane	1,48	0,03		
15	2,4-Diméthylpentane	0,00	0,00		
16	2,2,3-Triméthylbutane	0,00	0,00		
17	Benzène	1,64	0,05		
19	Cyclohexane	0,26	0,34		
20	2-Méthylhexane	0,00	4,93		
21	2,3-Diméthylpentane	0,00	1,90		
22	1,1-Diméthylcyclopentane	0,00	0,66		
23	3-Méthylhexane	0,00	10,71		
24	1-trans-3-Diméthylcyclopentane	0,00	1,97		
25	1-cis-3-Diméthylcyclopentane	0,00	2,56		
26	1-trans-2-Diméthylcyclopentane+3Éthylpentane	0,00	5,09		
27	n-Heptane	0,00	48,06	0,40	
28	Méthylcyclohexane	0,00	15,54	1,07	
29	2,2-Diméthylhexane	0,00	1,40	0,25	
30	Éthylcyclopentane+2,5diméthylhexane	0,00	0,89	0,20	
31	2,4-Diméthylhexane	0,00	0,38	0,22	
32	1tr2cis1triméthylcyclopentane+23triméthylpentane	0,00	0,37	0,37	
33	1trans2cis3triméthylcyclopentane	0,00	0,22	0,32	
34	233triméthylpentane	0,00	0,04		

35	Toluène	0,00	2,90	0,37	
36	2,3-Diméthylhexane	0,00	0,50	0,88	
37	2-Méthyl-3-Ethylpentane	0,00	0,64		
38	2-Méthylheptane	0,00	0,23	2,78	0,11
39	4-Méthylheptane	0,00	0,20	0,80	0,07
40	3,4-Diméthylhexane	0,00		0,70	
41	1,2cis4tr triméthylcyclopentane	0,00		0,12	
42	3-Méthylheptane	0,00	0,09	1,96	0,10
43	1tr4diméthylcyclohexane	0,00	0,07	2,56	0,23
44	1méthyl-trans-2éthylcyclopentane	0,00	0,07	1,18	0,11
45	1,1-Diméthylcyclohexane	0,00	0,03	0,40	
46	1-cis-3-diméthylcyclohexane+1méthyl-cis-2Ethylcyclopentane	0,00	0,02	0,18	0,06
47	1méthyl-tr-3éthylcyclopentane	0,00		0,67	
48	1méthyl-cis-3éthylcyclopentane	0,00		0,14	
50	1-tr-2diméthylcyclohexane	0,00		1,55	0,22
51	n-Octane	0,00	0,03	11,38	1,04
52	1-cis-4-Diméthylcyclohexane	0,00		1,63	
53	Isopropylcyclopentane	0,00		0,62	0,07
54	225triméthylhexane	0,00		0,08	
55	224triméthylhexane	0,00		0,16	
56	244triméthylhexane	0,00		0,20	
57	235triméthylhexane	0,00		0,34	
58	2,2-Diméthylheptane	0,00		1,07	0,12
59	2,4-Diméthylheptane	0,00		0,80	0,18
61	n-propylcyclopentane	0,00		8,26	1,57
62	1éthylcyclohexane	0,00			0,07
63	113triméthylcyclohexane	0,00		3,67	1,17
64	25diméthylheptane	0,00		3,01	0,63
65	23diméthylheptane	0,00			0,07
66	35diméthylheptane	0,00		0,31	0,24
67	33diméthylheptane	0,00		0,57	
68	233triméthylhexane	0,00		0,30	
69	Ethylbenzène	0,00		1,23	0,33
70	114triméthylcyclohexane	0,00		2,80	1,04
73	Métaxylène	0,00		3,36	1,17
74	Paraxylène	0,00		3,10	0,83
75	1cis2tr4triméthylcyclohexane	0,00		1,05	0,55
76	1cis2tr4cistriméthylcyclohexane	0,00		0,90	
78	4Méthylheptane	0,00		3,80	1,30
79	2Méthylheptane	0,00		4,83	1,73
80	3Méthylheptane	0,00		8,16	3,91
81	Non identifié	0,00		0,36	0,25
82	o-xylène	0,00		2,34	1,91
83	1Méthyl-2Propyl-cyclopentane	0,00		2,04	2,95
84	1Méthyl-tr-4-Ethylcyclohexane	0,00		1,70	
85	1Méthyl-cis-4Ethylcyclohexane	0,00		1,15	1,49
86	Non identifié	0,00		0,19	0,18
87	33diéthylpentane	0,00		0,39	0,35
88	n-Nonane	0,00		8,53	16,899
89	1Méthyl-1Ethylcyclohexane	0,00		1,08	2,55
90	i-paraffine C10	0,00		0,37	0,73
91	i-paraffine C10+i-propylbenzène	0,00		0,39	1,03
92	i-propyl cyclohexane	0,00		0,61	1,58
93	tert-butyl benzène	0,00		0,23	1,18
94	n-propylbenzène	0,00		0,17	1,09
95	i-paraffines C10	0,00		0,15	0,84
96	1Méthyl-4isopropylcyclohexane	0,00		0,15	2,20
97	n-propylcyclohexane	0,00		0,41	3,22
98	1-cis-2-cis-3-cis-triméthylcyclohexane	0,00		0,07	0,90

99	n-butylcyclopentane	0,00		0,10	1,33
100	3méthylnonane	0,00		0,22	5,53
102	i-butylcyclopentane+23diméthyl-octane	0,00		0,28	4,91
103	1Méthyl-2Ethyl-benzène+ 1Méthyl-3Ethyl-benzène	0,00			1,20
104	135triméthylbenzène	0,00		0,07	2,25
105	1Méthyl-4Ethyl-benzène	0,00		0,07	1,10
106	4méthylnonane	0,00		0,10	3,67
107	i-paraffines C10	0,00		0,05	2,79
108	2méthylnonane	0,00		0,04	3,48
109	Aromatique C9	0,00			2,04
110	22diméthyl-octane	0,00			1,73
112	36diméthyl-octane	0,00			2,35
113	i-paraffines C10	0,00			0,57
114	124triméthylbenzène	0,00			3,57
115	1-cis-méthyl-3-éthylcyclohexane	0,00			1,50
117	i-paraffines C10+ 1MéthylEthylbenzène	0,00			0,29
118	1Ethyl-23diméthylcyclohexane	0,00			0,13
119	i-butylbenzène	0,00			0,18
120	n-Décane	0,00			3,20
121	Non-identifiés	0,00			0,13
122	123triméthylbenzène	0,00			1,00
123	Non-identifiés	0,00			0,29
124	4méthyl-décane	0,00			0,19
125	1Méthyl-2-isopropylbenzène	0,00			0,33
	Total	100	100	100	100

Dans le tableau suivant, nous avons calculé au moyen des corrélations établies les propriétés des différents constituants des fractions légères.

Tableau (4.17) : valeurs des trois propriétés calculées par les corrélations proposées pour les constituants des fractions pétrolières légères

N°	Vmi (cm <sup>3</sup> /mol)	Kuop i	I/d i
4	94,82458	14,25279	0,34485
6	97,14045	13,43779	0,40322
7	111,21937	13,35804	0,34411
8	128,37195	12,41334	0,41344
9	118,68403	12,07886	0,32125
10	131,52301	13,33094	0,36340
11	129,33155	12,82977	0,31519
12	127,61416	13,01040	0,34338
13	146,94616	12,83352	0,37093
14	118,58925	11,26089	0,22665
17	99,45548	8,71331	0,37190
19	117,84022	11,07544	0,22528
20	147,91783	13,05850	0,36250
21	144,57652	12,60841	0,34009
22	126,80072	10,91332	0,22712
23	145,16116	12,72309	0,31981
24	130,87341	11,36454	0,22515
25	130,30655	11,25239	0,22521
26	137,73467	12,17851	0,27525
27	144,00895	12,86503	0,34266
28	128,33917	11,01901	0,22622
29	163,34099	12,71368	0,36995

30	149,44179	11,86865	0,32230
31	161,14286	12,51497	0,35040
32	151,20609	11,66980	0,39970
33	142,59070	10,61388	0,22000
34	155,87338	12,02293	0,37687
35	109,37372	9,54154	0,34836
36	160,40612	12,57463	0,34640
37	160,57764	12,77306	0,35839
38	164,31266	12,94121	0,36160
39	160,99076	12,67684	0,32472
40	158,95141	12,57463	0,30763
41	145,48299	10,86785	0,22000
42	161,55598	12,66385	0,31927
43	147,26820	11,59209	0,22474
44	146,70134	11,18502	0,22460
45	140,05646	10,92551	0,22670
46	159,25055	11,28274	0,22479
47	146,70134	11,18502	0,22502
48	142,02384	11,13804	0,22507
50	143,15756	11,63083	0,22474
51	160,40374	12,81215	0,34194
52	140,05646	11,21292	0,22479
53	137,29967	10,89826	0,22747
54	179,32269	12,55188	0,45875
55	176,56602	12,35553	0,49110
56	174,10033	12,17857	0,48370
57	176,38782	12,41671	0,49397
58	179,73582	12,68079	0,43332
59	176,97246	12,50080	0,48592
61	140,05646	10,92551	0,22637
62	151,37883	11,13085	0,22608
63	161,87778	11,10712	0,22766
64	177,53769	12,54229	0,45647
65	176,80094	12,56166	0,46069
66	174,78101	12,28314	0,48810
67	174,51345	12,24614	0,45288
68	172,43972	12,17807	0,47768
69	125,76851	9,88017	0,34759
70	152,34062	10,95053	0,22815
73	123,67597	10,17369	0,34000
74	124,15981	10,23426	0,34000
75	152,34062	11,92520	0,23000
76	152,34062	11,21851	0,23000
78	177,38558	12,65071	0,45456
79	180,70748	12,89722	0,41138
80	177,95081	12,66148	0,43150
81	153,77810	11,73503	0,38804
82	121,57212	10,13298	0,33915
83	163,09613	10,86669	0,22494
84	157,01811	11,55937	0,22000
85	156,45125	11,51822	0,22466
86	153,77810	11,73503	0,38804

87	171,36307	12,47210	0,56488
88	176,79853	12,80297	0,34123
89	152,94543	11,78872	0,22000
90	196,13064	12,88787	0,45237
91	166,19905	11,41423	0,40000
92	155,23290	11,29639	0,22704
93	152,66225	9,96357	0,35582
94	142,16330	9,94058	0,34684
95	196,13060	12,88787	0,45237
96	171,62770	11,10712	0,22704
97	161,12875	11,97460	0,22595
98	152,99211	11,57881	0,23000
99	167,77362	11,30585	0,22623
100	194,34563	12,68658	0,42971
102	177,53678	12,59749	0,34285
103	139,01884	10,38295	0,33000
104	139,20022	10,68750	0,33345
105	140,55460	10,50669	0,33000
106	193,78041	12,66056	0,45237
107	196,13060	12,88787	0,45237
108	197,10231	12,88787	0,40990
109	138,62540	10,39535	0,33557
110	196,13064	12,68193	0,43150
112	191,17584	12,38327	0,48516
113	196,13060	12,88787	0,45000
114	137,15472	10,48261	0,33557
115	156,45125	11,56896	0,22466
117	165,77384	11,58528	0,39000
118	165,73185	11,12649	0,22367
119	154,36170	10,16819	0,35219
120	193,19332	12,81795	0,34053
121	153,77810	11,73503	0,38804
122	135,62521	10,47937	0,32874
123	153,77810	11,73503	0,38804
124	210,17475	12,86393	0,40844
125	143,49100	10,33571	0,34014

Par la suite, en admettant l'additivité, nous avons calculé les propriétés moyennes de chacune des quatre fractions légères et comparé les résultats aux ceux obtenus par d'autres méthodes de la littérature.



➤ **Le volume molaire :**

• **Fractions légères :**

Les volumes molaires des fractions légères calculés par les différentes méthodes sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau (4.18) : volumes molaires des fractions légères calculés par différentes corrélations

F.P.	MM (g/mol)	MM <sub>API</sub>	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	API	expérience
1	81.65	89.79	116.65967	123.89857	140.75203	127.99397
8	100.75	111.23	140.42057	140.64953	154.4879	139.92915
16	114.90	129.82	158.45662	163.04306	173.59759	153.65323
20	127.16	139.76	169.21316	172.96585	182.67252	166.20274

Tableau (4.19) : Ecart enregistré par la corrélation proposée et d'autres de la littérature

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	API
F.P. 1	11.33	4.10	12.76
F.P. 8	0.49	0.72	14.56
F.P. 16	4.80	9.39	19.94
F.P. 20	3.01	6.76	16.47
AAD <sub>moy</sub>	4.91	5.24	15.93

Nous remarquons que notre corrélation et celle de Riazi-Daubert ont donné des résultats très satisfaisants (inférieurs à 5 %), contrairement à la corrélation de l'API qui a enregistré des écarts plus ou moins élevés de l'ordre de 16 % en moyenne.

Pour les fractions moyennes et lourdes, en adoptant la démarche citée précédemment, nous avons obtenu les résultats suivants.

• **Fractions moyennes :**

Tableau (4.20) : Volumes molaires calculés pour les fractions moyennes en utilisant la première méthode

	F.P.24	F.P.28	F.P.32	F.P.36 légère	F.P. 36 lourde	F.P.36
MM	137,8934193	149,9217284	163,4115858	190,15536	190,15536	
C/H	6,196338373	6,236465374	6,195494403	6,308858659	6,3088587	
m	4,385010734	3,987917975	-3,79114879	-1,9015536	-1,901554	
Ri	1,0548	1,0543	1,05425	1,05655	1,05655	
%P	48,44747172	44,41302989	41,88140498	35,83188011	70,4408449	
%N	24,38265563	25,8114274	26,79348275	26,82461568	22,19162743	
%A	27,16987265	29,77554272	31,32511227	37,34350422	7,36752767	
expérience	177,5147005	190,2077244	205,5233125	232,7767903	232,7767903	
n-paraffines	193,1933241	209,5881146	225,9829051	242,3776956	242,3776956	
naphtènes	177,5235356	193,9183261	210,3131166	226,707907	226,707907	
aromatiques	148,5005489	169,0570398	180,0101518	191,817652	191,817652	
corrélation proposée	177,2296435	193,475171	207,3834064	219,293443	235,1752893	227,2343662
MM API	150,85	162,75	176,04			202,42
Riazi-Daubert	185,23597	197,76823	212,59004			236,53362
API	194,19439	206,47792	221,40124			247,78457

Pour la fraction n° 36, nous avons calculé la composition par deux corrélations différentes de Riazi-Daubert. Ceci est dû au fait que cette fonction se trouve à la limite des intervalles d'applicabilité des deux corrélations donnant la composition.

Tableau (4.21) : Ecart enregistré pour les fractions moyennes par la première méthode

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	API
F.P. 24	0.29	7.72	16.68
F.P. 28	3.27	7.56	16.27
F.P. 32	1.86	7.07	15.88
F.P. 36	13.48	3.76	15.01
AAD <sub>moy</sub>	4.72	6.53	15.96

Pour ce type de fractions pétrolières, et comme pour les fractions légères, nous remarquons que notre corrélation a donné un écart proche de celui enregistré par la méthode de Riazi-Daubert, bien que un peu plus faible. La corrélation de l'API a donné un écart assez important par rapport à la référence.

Tableau (4.22) : Volumes molaires et écarts calculés pour les fractions moyennes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 24	F.P. 28	F.P. 32	F.P. 36
nparaffine	n-décane C10H22	n-undécane C11H24	n-tridécane C13H28	n-tétradécane C14H30
Teb 1°C	174,155	195,93	235,466	253,577
naphène	1-pentylcyclopentène C10H18	1-hexyl-1- cyclopentène C11H20	1-heptylcyclopentène C12H22	cyclotridecane C13H26
Teb 2	178,85	199,85	218,85	255,85
Aromatique	p-isopropyltoluène C10H14	1,3-diméthyl-2- isopropylbenzène	benzène, 2-éthyl-1,3,4- triméthyl C11H16	2-méthylbiphényl C13H12
Teb 3	177,1	198,85	216,65	255,3
nparaffine	193,19332	209,58811	242,37770	258,77248
naphène	176,29032	192,68511	209,07990	211,54226
aromatique	156,46555	167,23471	207,74246	192,12288
Corrélation proposée	179,09304	192,61425	222,60653	221,21386
l'écart Vm	1,57833	2,40653	17,08322	11,56293
écart Tb1	3,34	1,57	-17,96	1,42
écart Tb2	-1,35	-2,35	-1,35	-0,85
écart Tb3	0,40	-1,35	0,85	-0,30

Avec cette deuxième méthode, nous remarquons que les écarts enregistrés par notre corrélation sont assez élevés pour les deux fractions moyennes intermédiaires. Ceci pourrait s'expliquer par l'erreur commise sur la composition.

Dans le cas de la fraction pétrolière n° (32) par exemple, l'écart pourrait également être justifié par le choix des hydrocarbures représentatifs de la fraction pétrolière, notamment en ce qui concerne la normale paraffine dont la température d'ébullition s'écarte largement de celle de la fraction pétrolière.

• **Fractions lourdes :**

Tableau (4.23) : Volumes molaires calculés pour les fractions lourdes en utilisant la première méthode

	F.P.38	F.P.42	F.P.46	F.P.48
MM	205,65989	242,01536	287,27162	306,72601
C/H	6,429285	6,6505453	6,7231539	6,8212371
m	-0,287924	2,7831766	5,6017967	8,4963105
Ri	1,056	1,05575	1,05475	1,0575
d20	0,8352	0,8615	0,8795	0,8904
%P	68,572263	65,118018	64,009924	62,399373
%N	23,05248	24,5762	25,146147	25,603682
%A	8,3752569	10,305782	10,843929	11,996946
expérience	246,24029	280,92322	326,63061	344,48114
n-paraffines	275,16728	307,95686	357,14123	389,93081
naphtènes	259,49749	292,28707	341,47144	374,26102
aromatiques	232,79055	265,58013	314,7645	347,55408
Corrélation proposée	268,00584	299,73857	348,60558	380,83485
Riazi-Daubert	247,96033	271,78976	300,74021	312,19796
MM API	217,43	250,81	290,91	309,68
API	260,33851	291,13103	330,76793	347,79343

Tableau (4.24) : Ecart enregistrés pour les fractions lourdes par la première méthode

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	API
F.P. 38	21.77	1.72	14.10
F.P. 42	18.82	9.13	10.21
F.P. 46	21.97	25.89	4.14
F.P. 48	36.35	32.28	3.31
AAD <sub>moy</sub>	24.73	17.26	7.94

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que notre corrélation présente de grands écarts pour les fractions lourdes. Ceci est dû probablement à l'imprécision de la composition de ce type de coupes pétrolières.

Tableau (4.25) : Volumes molaires et écarts calculés pour les fractions lourdes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 38	F.P. 42	F.P. 46	F.P. 48
nparaffine	n-Pentadécane C15H32	n-octadécane C18H38	heneicosane C21H44	n-dodécane C22H46
Teb 1°C	270,68	316,25	356,55	368,65
naphtène	1,1- dicyclohexylethane C14H26	undecylcyclohexane C17H34	cyclohexane, 1,1'- nonylidenebis C21H40	cyclopentane, heptadecyl C22H44
Teb 2	271,17	313,05	355,85	376,85
Aromatique	1,1-diphenylethene C14H12	benzene, undecyl C17H28	1-octene, 1,1-diphenyl C20H24	benzene, hexadecyl C22H38
Teb 3	277,10	312,85	355,85	376,85
Vm nparaffine	275,16728	324,35165	373,53602	389,93081
Vm naphtène	221,53707	292,28707	336,30060	373,02781
Vm aromatique	200,00097	265,58013	338,90079	347,55408
Corrélation proposée	256,50881	310,41453	360,41693	380,51911
Ecart Vm	10,27	29,49	33,79	36,04
écart Tb1	4,315	-1,25	-1,55	3,85
écart Tb2	3,83	1,95	-0,85	-4,35
écart Tb3	-2,10	2,15	-0,85	-4,35

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

➤ **Le facteur de caractérisation Kuop :**

Comme pour le volume molaire, nous avons appliqué les corrélations proposées dans le cas de Kuop aux fractions légères, moyennes et lourdes.

• **Fractions légères :**

Tableau (4.26) : Kuop des fractions légères calculés par différentes corrélations

F.P.	MM (g/mol)	Corrélation proposée	Whiston	expérience
1	81.65	13.11	12.83	12.86
8	100.75	12.31	12.04	12.06
16	114.90	11.90	11.98	12.02
20	127.16	11.97	11.90	11.94

Tableau (4.27) : Ecart des fractions légères calculés par différentes corrélations

F.P.	Corrélation proposée	Whiston
1	0.25	0.03
8	0.25	0.02
16	0.12	0.03
20	0.03	0.04
AAAD <sub>moy</sub>	0.16	0.03

Notre corrélation a enregistré de faibles écarts par rapport à la référence, nous remarquons tout de même que la corrélation de Whiston présente un plus faible écart.

- **Fractions moyennes :**

Tableau (4.28) : Kuop calculés et écarts enregistrés pour les fractions moyennes en utilisant la première méthode

	F.P.24	F.P.28	F.P.32	F.P.36
MM	137,89342	149,92173	163,41159	190,15536
C/H	6,19634	6,23647	6,19549	6,30886
m	-4,38501	-3,98792	-3,79115	-1,90155
Ri	1,05480	1,05430	1,05425	1,05655
%P	48,44747	44,41303	41,88140	35,83188
%N	24,38266	25,81143	26,79348	26,82462
%A	27,16987	29,77554	31,32511	37,34350
expérience	11,93766	11,93885	12,00104	11,97543
n-paraffines	12,81795	12,84642	12,88220	12,92133
naphtènes	11,10133	11,18842	11,30948	11,84960
aromatiques	10,16819	10,71496	10,95538	11,19862
corrélation proposée	11,67945	11,78381	11,85724	11,99052
Ecart 1	0,25	0,15	0,14	0,01
Whiston	11,86248	11,86885	11,93716	11,94238
Ecart 2	0,07	0,07	0,06	0,03

Même conclusion que précédemment pour ce type de fractions pétrolières.

Tableau (4.29) : Kuop et écarts calculés pour les fractions moyennes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 24	F.P. 28	F.P. 32	F.P. 36
écart Tb1	3,345	1,57	-17,966	1,423
écart Tb2	-1,35	-2,35	-1,35	-0,85
écart Tb3	0,4	-1,35	0,85	-0,3
Kuop n-paraffines	12,81795	12,84642	12,92133	12,96403
Kuop naphtènes	11,85397	12,02512	12,17186	12,71387
Kuop aromatiques	10,51965	10,46360	10,64060	10,00255

Corrélation proposée	11,95846	11,92493	12,00608	11,79101
Ecart Kuop	0,02	0,01	0,01	0,18

Les écarts enregistrés par notre corrélation restent toujours très faibles.

- **Fractions lourdes :**

Tableau (4.30) : Kuop calculés et écarts enregistrés pour les fractions lourdes en utilisant la première méthode

	F.P.38	F.P.42	F.P.46	F.P.48	AAD <sub>moy</sub>
MM	205,65989	242,01536	287,27162	306,72601	
C/H	6,42928	6,65055	6,72315	6,82124	
m	-0,28792	2,78318	5,60180	8,49631	
Ri	1,05600	1,05575	1,05475	1,05750	
d20	0,83520	0,86150	0,87950	0,89040	
%P	68,57226	65,11802	64,00992	62,39937	
%N	23,05248	24,57620	25,14615	25,60368	
%A	8,37526	10,30578	10,84393	11,99695	
expérience	11,91984	11,83011	11,84472	11,80857	
Kuop n-paraffines	13,00706	13,08636	13,20500	13,28176	
Kuop naphènes	12,05238	12,06510	12,26764	12,42819	
Kuop aromatiques	11,54624	11,82896	12,17666	12,34618	
Corrélation proposée	12,66464	12,70579	12,85778	12,95098	
Ecart 1	0,74480	0,87568	1,01306	1,14241	0.94
Whitson	11,91236	11,89404	11,99575	11,99112	
Ecart 2	0,00747	0,06393	0,15103	0,18255	0.10

L'application aux fractions pétrolières lourdes a donné elle aussi de très bons résultats, à savoir de très faibles écarts. Il semblerait que l'impact de l'imprécision est négligeable dans le cas de cette propriété.

Tableau (4.31) : Kuop et écarts calculés pour les fractions lourdes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 38	F.P. 42	F.P. 46	F.P. 48
n-paraffines	13,00706	13,11898	13,24548	13,28176
naphènes	12,30452	12,06510	11,54116	13,06080
aromatiques	10,00895	11,82896	11,36087	12,34618
Corrélation proposée	12,59401	12,72703	12,61254	13,11295
écart	0,67	0,89	0,76	1,30

Comme pour la première méthode, les écarts enregistrés par notre méthode sont très faibles.

➤ **Le facteur de caractérisation I / d :**

Pour cette propriété, nous avons procédé de la même façon pour l'application de la corrélation proposée aux différentes fractions pétrolières.

• **Fractions légères :**

Tableau (4.32) : I / d des fractions légères calculé par différentes corrélations

F.P.	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang	Expérience
1	0.351	0.192	0.351	0.356
8	0.313	0.190	0.346	0.342
16	0.004	0.189	0.344	0.343
20	0.035	2.205	0.342	0.342

Tableau (4.33) : Ecarts enregistrés pour des fractions légères

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang
F.P. 1	0.005	0.164	0.005
F.P. 8	0.028	0.152	0.004
F.P. 16	0.340	0.154	0.000
F.P. 20	0.306	1.863	0.001
AAD <sub>mov</sub>	0.170	0.583	0.003

Pour les fractions légères, les trois méthodes ont donné de faibles écarts, notre corrélation a présenté une déviation moyenne intermédiaire.

• **Fractions moyennes :**

Tableau (4.34) : I / d calculés pour les fractions moyennes en utilisant la première méthode

	F.P.24	F.P.28	F.P.32	F.P.36
I	0,26521	0,26791	0,26967	0,27645
expérience	0,34142	0,33990	0,33916	0,33841
MM	137,89342	149,92173	163,41159	190,15536
C/H	6,19634	6,23647	6,19549	6,30886
m	-4,38501	-3,98792	-3,79115	-1,90155
Ri	1,44281	1,44801	1,45140	1,46459
nparaffine	0,34053	0,34053	0,33845	0,34053
naphtène	0,22581	0,22567	0,22554	0,22540
aromatique	0,34085	0,34534	0,34965	0,34101
%P	48,44747	44,41303	41,88140	35,83188
%N	24,38266	25,81143	26,79348	26,82462
%A	27,16987	29,77554	31,32511	37,34350
corrélation Proposée	0,31264	0,31231	0,31170	0,30983
Riazi-Daubert	0,19058	0,18990	0,18923	0,18698
Huang	0,34163	0,34082	0,34025	0,33881



Tableau (4.35) : Ecart des I / d enregistrés pour les fractions moyennes en utilisant la première méthode

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang
F.P. 24	0.03	0.15	0.34
F.P. 28	0.03	0.15	0.34
F.P. 32	0.03	0.15	0.34
F.P. 36	0.03	0.15	0.34
AAD <sub>moy</sub>	0.03	0.15	0.34

Tableau (4.36) : I/d et écarts calculés pour les fractions moyennes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 24	F.P. 28	F.P. 32	F.P. 36
I/d nparaffine	0,34000	0,34000	0,33845	0,33777
I/d naphène	0,21802	0,21790	0,21778	0,31118
I/d aromatique	0,34658	0,33710	0,34460	0,34195
I/d calculé	0,31205	0,30762	0,30804	0,33220
écart I/d	0,02937	0,03228	0,03112	0,00622

Pour les deux méthodes nous avons obtenu des écarts très faibles par notre corrélation. Les deux autres méthodes, à savoir Riazi-Daubert et Huang, ont présenté elles aussi de faibles écarts, cependant légèrement supérieurs à ceux obtenus par notre corrélation.

- **Fractions lourdes :**

Tableau (4.37) : I/d calculés pour les fractions lourdes en utilisant la première méthode

	F.P.38	F.P.42	F.P.46	F.P.48
I	0,28083	0,28736	0,29137	0,29546
d20	0,83520	0,86150	0,87950	0,89040
expérience	0,33625	0,33355	0,33129	0,33183
MM	205,65989	242,01536	287,27162	306,72601
C/H	6,42928	6,65055	6,72315	6,82124
m	-0,28792	2,78318	5,60180	8,49631
Ri	1,05600	1,05575	1,05475	1,05750
nparaffine	0,33709	0,34000	0,33378	0,33250
naphène	0,22513	0,22486	0,22446	0,21661
aromatique	0,31324	0,31224	0,31077	0,30980
%P	68,57226	65,11802	64,00992	62,39937
%N	23,05248	24,57620	25,14615	25,60368
%A	8,37526	10,30578	10,84393	11,99695
Corrélation Proposée	0,30928	0,30884	0,30380	0,30010
Riazi-Daubert	0,18073	0,17951	0,17790	0,17727
Huang	0,33633	0,33496	0,33390	0,33332

Tableau (4.38) : Ecart des I / d enregistrés pour les fractions lourdes en utilisant la première méthode

	Corrélation proposée	Riazi-Daubert	Huang
F.P. 38	0.027	0.156	0.000
F.P. 42	0.025	0.154	0.001
F.P. 46	0.027	0.153	0.003
F.P. 48	0.032	0.155	0.001
AAD <sub>moy</sub>	0.028	0.154	0.001

Tableau (4.39) : I/d et écarts calculés pour les fractions lourdes en utilisant la deuxième méthode

	F.P. 38	F.P. 42	F.P. 46	F.P. 48
I/d nparaffine	0,34000	0,33509	0,33314	0,33250
I/d naphène	0,18903	0,22486	0,21673	0,18850
I/d aromatique	0,34314	0,31224	0,35034	0,30980
Corrélation proposée	0,30546	0,30565	0,30573	0,29290
écart	0,03079	0,02791	0,02556	0,03893

Comme pour le Kuop, ce facteur semble insensible à l'imprécision de la composition, nous remarquons en effet que notre corrélation a donné de très faibles écarts, même si la méthode de Huang a enregistré des déviations presque nulles.

## **Conclusion générale :**

La présente étude est une contribution à une meilleure connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges par le biais de nouvelles corrélations de contribution de groupes que nous avons élaborées. En effet, sur la base d'une banque de données expérimentale de trois propriétés : le volume molaire à 20°C, le facteur de caractérisation Kuop et le facteur de caractérisation I / d, nous avons établi des corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées par la suite à l'expérience ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. Les corrélations proposées ont enregistré dans la plupart des cas des écarts faibles par rapport à la référence et les autres méthodes de calcul utilisées pour la comparaison.

L'un des objectifs de notre modeste étude étant l'estimation des propriétés des mélanges d'hydrocarbures, notamment celles des fractions pétrolières, nous avons appliqué nos corrélations à quelques mélanges simples de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions (légères, moyennes et lourdes) issues de distillations directes de pétroles bruts.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants. Comparé à d'autres corrélations de la littérature, nos équations ont donné des résultats du même ordre de grandeur. Des écarts assez élevés ont cependant été enregistrés pour le volume molaire dans le cas des fractions pétrolières lourdes ; ceci pourrait être dû à l'imprécision commise sur la composition qui a été elle-même estimée par une corrélation.

Enfin, pour terminer, nous pouvons dire que notre étude ne représente qu'une petite partie de tout un programme de recherche sur la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges, et qu'une suite à ce travail consisterait à approfondir l'aspect relatif aux interactions intermoléculaires des différents groupements chimiques et ce dans le cas de molécules de même natures chimiques, ou de natures chimiques différentes.

## Bibliographie

- [01] AFNOR, méthodes d'essais des produits pétroliers, (1975).
- [02] Annual book of ASTM standards, American Society of Testing and Materials, (1972).
- [03] Bernard Biju-Duval.  
Géologie sédimentaire. Bassins. Environnements de dépôts. Formation du pétrole.  
Publications de l'institut français du pétrole, édition Technip, (1999).
- [04] C. Eddine Chitour  
Raffinage du pétrole.  
tome1, édition OPU, (1983).
- [05] C. Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.  
Tome1, OPU, (1999).
- [06] C. Eddine Chitour.  
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.  
Tome2, édition OPU, (1998).
- [07] C. Eddine Chitour.  
Raffinage les propriétés thermiques.  
Tome3, édition OPU, (1999).
- [08] I.Abrikossov, I.Goutman  
Géologie du pétrole : Généralités, prospection, exploitation.  
Edition MIR, Moscou, (1986).
- [09] J.Flandrin J.Chapelle  
Le pétrole géologie prospection exploitation, répartition géographique, l'industrie pétrolière  
dans le monde.  
Publication de l'institut français du pétrole, (1961).
- [10] J.-P. Favennec  
Exploitation et gestion de la raffinerie.  
Institut français du pétrole  
Edition technip, (1998).
- [11] Jean-Pierre Wauquier  
Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication.  
Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
- [12] P.Henrion, P.Picard  
Analyse des pétroles bruts.  
Institut français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [13] P.Leprince  
Procédés de transformations.  
Institut français du pétrole, édition Technip, (1998).
- [14] P. Wuithier  
Le pétrole : raffinage et génie chimique.  
Tome 1. Edition technip, (1972).
- [15] Reid R.C., J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « the properties of gases and liquids », 3<sup>e</sup>  
édition Mac Graw Hill, (1977).
- [16] Vidal.J.  
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.  
Edition Technip, Paris, (1997)
- [17] V.Proskouriakov et A.Drabkine  
La chimie du pétrole et du gaz.  
Editions MIR.Moscou, (1983).

- [18] William A. Gruse Donald R. Stevens  
Chemical technology of Petroleum.  
McGraw-Hill Book company INC, (1960).
- [19] X. Normand A. Treil  
L'industrie du raffinage du pétrole.  
Tome 1, édition TECHNIP, (1985).
- [20] A. Adamou  
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes, pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.  
Thèse P.F.E, génie-chimique, (2002).
- [21] F. Boudjellali  
Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes.  
Thèse de magister, génie chimique, E.N.P., (1991).
- [22] M. Yazid M'hamed Yeddou  
Etude de synthèse sur les réseaux de neurones et leurs applications.  
Thèse de magister, automatique, E.N.P, (1998).
- [23] N. Skander  
Contribution a la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes.  
Thèse magister, génie chimique, (1997).
- [24] R Moussaoui.  
Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières.  
Thèse magister, génie chimique, (1985).
- [25] Zidelkheir Belkacem  
Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes.  
Thèse de magister, génie chimique, E.N.P., (1993).
- [26] G.R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, Oil & Gas Science and Technology-Rev.IFP. Vol.57. No. 2.pp.149-154, (2002)
- [27] Leonidas Constantinou, Rafiqul Gani, John P. O'Connell, Fluid Phase Equilibria, 103 11-22, (1995)
- [28] M. Rogalski, E. Neau, Fluid Phase Equilibria, 56 59-69, (1990)
- [29] William Schotte, The Chemical Engineering Journal, 48 167-172, (1992)
- [30] Yutaka Tada, Setsuro Hiraoka, Naoki Nishida, Naoya Tanuma, Young-Sei Lee, Ind.Eng.Chem.Res 41,871-88, (2002)
- [31] Encyclopédie universalis 2000.
- [32] Sites internet : « google, voilà, wanadoo»

Les mots clefs :

Fractions pétrolières, contribution de groupes, groupements, corrélations, hydrocarbures, propriétés physiques et thermodynamiques, prédiction, volume molaire, facteur de caractérisation I / d, facteur de caractérisation Kuop.

[33] TRC data bases for chemistry and engineering( TRC thermodynamic tables), décembre 1994.