

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

FILIERE GENIE- CHIMIQUE

THEME

***ETUDE CORRELATIVE PAR
CONTRIBUTION DE GROUPE DES
PROPRIETES PHYSIQUES DES
FRACTIONS PETROLIERES***

Proposé et dirigé par
Pr .C.E.CHITOUR
M.F.SOUAHI

Etudié par
M.Z. AIBA

PROMOTION 1998

Résumé

Ce travail consiste en une contribution à la connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges par une méthode de contribution de groupe, basée sur le nombre d'atome de carbone, nous avons établie des corrélations permettant de prédire une vingtaine de propriétés des hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbone et appartenant aux familles chimiques suivantes : n-paraffines, i-paraffines, oléfines, n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes.

Abstract

This work consists in a contribution to the knowledge of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and their mixtures by a group contribution method, based on the carbon atom number. We have established correlations to predict twenty properties of hydrocarbons of 6 to 30 carbon atoms belonging to the following chemical families : n-paraffins, i-paraffins, l-alkenes, n-alkylcyclohexanes and n-alkylbenzenes. The correlations performed were applied to mixtures and oil fractions on the basis of the additivity rule. Such correlations avoid us experimental manipulations which are not always accessible and sometimes very expensive.

ملخص:

عملنا هذا يتمثل في التعرف على الخصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروكربونية عن طريق مساهمة المجموعات اقترحنا معادلات رياضية تربط بين حوالي عشرين خاصية فيزيائية و عدد ذرات الكربون للمركبات التي تحتوي على 6 الى 30 ذرة كربون و المنتمية الى العائلات التالية: الالكانات, الالكانات المتفرعة, الاوليفينات, الحلقيات و العطريات .

عن طريق نظرية المعادلات المقترحة بغية تقدير الخصائص الفيزيائية للخلائط الهيدروكربونية و الأجزاء البترولية.

DEDICACES

**A MES CHERS PARENTS
A TOUTE MA FAMILLE
A CEUX QUI ME
SONT CHERS**

M. Z. AIBA

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Valorisation des Energies fossiles, du département de Génie- Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de monsieur le professeur C. E. CHITOUR et de Mm F. SOUABI, à qui nous adressons nos sincères remerciements d'avoir dirigé ce travail.

J'exprime une reconnaissance toute particulière à Melle N. SKANDER pour son aide éclairée.

Nous tenons également à remercier Mm CHARHARI de nous avoir honoré de bien vouloir présider le jury.

Que les membres de jury : Mr AHMED ZAID , Mr AIOUACH trouvent ici l'expression de nos vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous font en acceptant de faire partie de notre jury.

Je tiens également à adresser mes profonds remerciements à toute ma famille pour son soutien moral et physique.

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

A : NOTIONS GENERALES.....	1
B : PRINCIPE DE LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE	2
C : CONTRIBUTION DE NOTRE ETUDE.....	3

CHAPITRE 2 : ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES.

A : TEMPERATURE D'EBULLITION.....	5
B : TEMPERATURE DE CONGELATION.....	13
C : CHALEUR LATENTE DE VAPOTISATION.....	20
D : CHALEUR DE COMBUSTION.....	27
E : CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	34
F : ENTHALPIE DE FUSION.....	40

CHAPITRE 3 : ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT

A : DENSITE.....	46
B : VOLUME MOLAIRE.....	53
C : TENSION SUPERFICIELLE.....	60

CHAPITRE 4 : ETUDE DES PROPRIETES CRITIQUES

A : TEMPERATURE CRITIQUE.....	67
B : PRESSION CRITIQUE.....	74
C : VOLUME CRITIQUE.....	81
D : FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE.....	88

CHAPITRE 5 : ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES

A : INDICE DE REFRACTION.....	94
B : INDICE DE CORRELATION.....	101
C : RAYON DE GIRATION.....	108

CHAPITRE 6 : ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNOMIQUES

A : CHALEUR SPECIFIQUE.....	114
B : ENTHALPIE STANDARD.....	121
C : ENTROPIE STANDARD.....	128
D : ENTHALPIE DE FORMATION.....	135

CHAPITRE 7 : ETUDE DES PROPRIETES SPECIFIQUES

A : FACTEUR DE CARACTERISATION.....	141
B : POINT D'ANILINE.....	148
C : FACTEUR ACENTRIQUE.....	155
D : POINT FLASH.....	162

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

A. NOTIONS GENERALES

L'humanité a connu le pétrole depuis des siècles, dès la plus haute antiquité, il a été utilisé comme remède contre les maladies cutanées par les habitants proches des nappes de pétrole et comme combustible et pour l'éclairage.

Le pétrole existe dans le sous-sol de la terre sous forme d'accumulation, appelées gisement, dont le volume peut varier entre quelques mètres cubes et plusieurs milliards de mètres cubes.

Selon la théorie organique, le pétrole tire son origine des restes organiques, essentiellement d'organismes végétaux et animaux peuplant l'eau ou le fond des mers.

Ce sont les bactéries qui ont joué le rôle de modificateurs et d'accumulateurs de cette matière.

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont constitués principalement d'hydrocarbures qui sont une combinaison d'atomes de carbone tétravalent et d'hydrogène monovalent. Ils contiennent également du soufre, sous forme de mercaptans, hydrogène sulfuré, désulfures, polysulfures de l'oxygène essentiellement sous forme d'acides et d'azote.

Les composés sulfurés sont les plus gênants par suite de leur effet corrosif, leur action d'empoisonnement des catalyseurs et leur mauvaise odeur, nous trouvons aussi dans le pétrole les composés organo-métalliques à base de fer, nickel, vanadium, etc.

Le sédiment et l'eau salée, celle-ci provient principalement du gisement.

Parmi les familles chimiques présentes dans le pétrole et les fractions pétrolières, nous distinguons principalement :

- Les alcanes encore appelés hydrocarbures paraffiniques.
- Les alcènes, appelés oléfines.
- Les hydrocarbures cycliques, dans lesquels nous distinguons la famille des hydrocarbures cycliques saturés appelés naphthènes, et la famille des hydrocarbures non saturés appelés aromatiques.
- Les hydrocarbures mixtes qui sont une combinaison de tous les autres hydrocarbures cités précédemment et qui sont les plus abondants dans le pétrole brut.

La recherche pétrolière, dite exploration, vise à détecter d'abord la présence de gisements, d'abord la présence de gisement et ensuite d'estimer les réserves contenues dans les gisements, d'abord en délimitant le champ, ensuite en déterminant la hauteur des couches et leur saturation en pétrole et en gaz, et enfin en élaborant les consignes de la mise en exploitation.

Après cette étape d'exploitation, c'est l'extraction du pétrole qui se fait par une technique appelée forage.

Trois types de produits sont fabriqués dans une raffinerie :

- Produits finis, livrés directement à la consommation comme c'est le cas pour les essences et les gasoils.
- Produits semi-finis qui subiront quelques rectifications pour parfaire la qualité, c'est le cas des coupes lubrifiantes pour la fabrication des huiles.
- Produits intermédiaires ou semi-produits, comme c'est le cas pour les produits de base de l'industrie pétrochimique.

Pour vérifier rapidement que le réglage des unités de production est correct, chaque raffinerie possède un laboratoire de contrôle pour s'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes.

L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés ce sont des essais simples les contrôles sont très fréquents, cette routine de laboratoire a pu bénéficier des progrès récents de l'électronique, certaines raffineries sont équipées de station de contrôle-robots qui font automatiquement les prélèvements et les analyses, enregistrent les résultats sur la feuille de contrôle et corrigent, s'il le faut, le réglage des unités.

B. PRINCIPE DE LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE

A cote de la loi des états correspondants qui a contribué à l'établissement de la corrélation pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamique des corps purs et de leur mélanges, un second concept dit de contributions de groupes est lui aussi à la base de plusieurs méthodes prédictives.

Ce principe postule que chaque liaison ou atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée, les méthodes qui en découlent porte le nom de méthodes de contributions de groupes, par leur principe même, ces méthodes 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 utilisés pour déterminer les valeurs des contributions de groupes.

C. CONTRIBUTION DE NOTRE ETUDE

La distillation du pétrole est devenue de plus en plus technique, et la connaissance ultime du pétrole est de plus en plus demandée et aussi l'évaluation en différents produits :

Gaz, essence, kérosène, gasoil, fuel et les rendements que l'on peut atteindre.

Différentes techniques sont mises en œuvre pour atteindre les propriétés, on utilise des méthodes spécifiques appelées normes d'analyse et des méthodes physico-chimiques élaborées, telles que la CPG, la HPLC, et le couplage GC/MS.

Toutes ces techniques sont, pour certaines difficiles à mettre en œuvre, longues et coûteuses. Dans la présente étude nous avons proposé des méthodes de calcul des principales propriétés physiques et thermodynamique des hydrocarbures et de leur mélange sur la base des contributions de groupement $-CH_2-$.

Nous avons proposé des corrélations liant les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures au nombre d'atomes de carbone et ce, pour les hydrocarbures allant du C_6 au C_{30} et appartenant aux familles chimiques suivante :

*n-paraffines*iso-paraffines*olefines *n-alkylcyclohexanes*alkylbenzen *n-alkylcyclopentane
Nous avons ainsi étudié une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques, à savoir des propriétés thermiques, critiques, transports, optiques, et spécifiques.

Les différentes corrélations proposées ont été utilisées pour estimer les propriétés moyennes des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières en utilisant l'hypothèse d'additivité. L'accomplissement de cette étude a nécessité le recueil de données expérimentales concernant les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures.

Ces données sont disponibles, pour la plupart, dans des banques de données dont les plus importantes sont les suivantes :

- DIPPR Design Institute of Chemical Engineering : Banque de données développée par l'Américain Institute of chemical engineers, et qui est une compilation des propriétés thermophysiques des constituants les plus communément rencontrés dans l'industrie chimique, cette banque de données a été publiée en 1983, 1994 et la plus récente publication en 1995.
- API Technical Data Book of petroleum refining : tables publiées par l'Américain Petroleum Institute en 1977 et 1983 et plus récemment en 1994.

Concernant l'application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures de composition connues, nous avons eu à poser certaines hypothèses simplificatrices. Toutes les propriétés étudiées sont additives, cette hypothèse est d'autant justifiée que les mélanges étudiés sont composés de constituants à point d'ébullition rapproché ou appartenant à la même famille.

Les propriétés d'excès dues aux interactions entre les hydrocarbures du mélange sont négligeables, Cette simplification n'est pas justifiée en toute rigueur, surtout si les hydrocarbures dans un mélange appartiennent à des familles différentes.

Enfin, pour ce qui est de l'application des corrélations établies aux mélanges complexes que sont les fractions pétrolières, les mêmes hypothèses que celle posées dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants ont été reconduites.

La procédure de calcul consiste à assimiler chaque fraction pétrolière à un mélange de trois pseudo-composés de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane, et n-alkylbenzen chacun

caractérisé par un nombre d'atomes de carbone équivalent, déduit de la masse molaire moyenne de la fraction pétrolière.

Les propriétés de chaque pseudocomposé sont calculées à partir des corrélations proposées. Pour les trois familles d'hydrocarbures de référence, par la suite, par le biais de l'hypothèse d'additivité, nous déduisons les propriétés moyennes de la fraction pétrolière :

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

P_{FP} : propriété de la fraction pétrolière.

P_P, X_P : propriété et le pourcentage molaire du pseudo-composé paraffinique.

P_N, X_N : propriété et le pourcentage molaire du pseudo-composé naphénique

P_A, X_A : propriété et le pourcentage molaire du pseudo-composé aromatique.

• Nombre de carbone équivalent des fractions pétrolières (ECN).

Pour l'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières, nous avons eu à assimiler chaque fraction à un mélange de trois hydrocarbures hypothétiques de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane, de même masse molaire que la fraction, nous avons déterminé ensuite pour chacun de ces pseudocomposés un nombre d'atomes de carbone fictif à partir de la connaissance de la masse molaire de la fraction pétrolière que nous avons utilisé pour évaluer les propriétés de chaque hydrocarbure, enfin en appliquant la règle d'additivité et en faisant intervenir la composition globale de la fraction, nous avons déduit la propriété moyenne. Cette manière de procéder nous amène alors à définir un nombre d'atomes de carbone fictif pour la fraction pétrolière, appelé nombre d'atomes de carbone équivalent (ECN), que nous définissons comme suit :

$$ECN_{MOY} = (ECN_P \cdot X_P + ECN_N \cdot X_N + ECN_A \cdot X_A) / 100$$

ECN_{MOY} : nombre d'atomes de carbone équivalent de la fraction.

ECN_P : nombre d'atomes de carbone de la n-paraffine de même masse molaire que la fraction

ECN_N : nombre d'atomes de carbone du naphène de même masse molaire que la fraction

ECN_A : nombre d'atomes de carbone de l'aromatique de même masse molaire que la fraction

X_P, X_N, X_A : étant les pourcentages molaires en hydrocarbures paraffinique, naphéniques, et aromatiques contenus dans la fraction, ces derniers sont déterminés soit expérimentalement soit par des méthodes empiriques.

PROPRIETES THERMIQUES**A. TEMPERATURE D'EBULLITION****I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un liquide, c'est une caractéristique propre à chaque substance. Elle est définie comme étant la température à laquelle s'effectue la vaporisation d'un liquide à une pression donnée. Dans le diagramme de phases P-T, l'ébullition est représentée par la courbe de tension de vapeur. Elle reste constante pendant toute la durée de l'ébullition à pression constante.

Contrairement aux corps purs, la vaporisation d'un mélange s'effectue suivant un intervalle de températures. Ainsi, en chauffant un mélange, les constituants se vaporiseront un par un dès que leur température d'ébullition respective est atteinte.

En pondérant les températures d'ébullition des constituants contenus dans le mélange, trois températures moyennes sont définies selon que les fractions considérées sont molaires, volumiques ou massiques. La moyenne de ces trois températures est appelée température moyenne pondérée (t_{mav}) ou mean average température. Lorsque les constituants du mélange ont des points d'ébullition proches, les températures moyennes molaire, volumique et massique convergent tout vers une même valeur, soit celle de la température mean average T_{mav} . Elle est généralement obtenue par des abaques lors d'une distillation TBP ou ASTM.

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. (%distille).

I. 2. Températures d'ébullition des corps purs

Plusieurs techniques numériques ont été propose pour l'estimation des températures d'ébullition des corps purs. Parmi elles, nous citons les corrélations de Sugden, Kreglewski et Zwolinski (1961), Joback et Reid (1984), Zidelkheir et Chitour (1993), Constantinou et coll. (1994) et de Riazi et EL-Sahhaf (1995). Skander et Chitour (1997).

Auteurs	Equations	Paramètres
Sugden	$T_b = (637 \cdot R_p^{1.47} + B) / [P]$	(2.A.1) B : constante fonction de la famille chimique [P] : parachor
Kreglewski et Zwolinski(1961)	$\text{Log}(1071.28 - T_b) = 3.02962 - 0.0505115N^{2/3}$	(2.A.2)
Joback et Reid (1984)	$T_b = 198.0 + \sum \delta T_b$	(2.A.3) δT_b : incrément de groupe

Zidelkheir et Chitour (1993)	$T_b = \bar{T}_b(6) - P(1 - K^{(N-6)})$	(2.A.4) P et K : constantes dépendant de la famille ; $\bar{T}_b(6)$: température d'ébullition de l'hydrocarbure à 6 atomes carbone.
Constantinou et coll. (1994)	$\exp(T_b / 204.359) = \sum \delta T_b$	(2.A.5)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$T_b = a - \exp(b - cM^d)$	(2.A.6) a, b, c et d : constantes dépendant de la famille
Skander et Chitour (1997)	$T_b = a + b(1 + (N/c)^d)$	(2.A.7) a, b, c et d : constantes dépendant de la famille

I. 3. 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 comme suit :

$$T_{b_{mél}} = \sum x_i \cdot T_{b_i} \quad (2.A.8)$$

T_{b_i} et x_i représentent respectivement la température d'ébullition et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4. Températures d'ébullition des fractions pétrolières

La température d'ébullition est l'une des propriétés les plus utilisées dans les corrélations des propriétés physiques des fractions pétrolières. Pour cela, 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. Parmi les méthodes qui existent nous citons les plus recommandées

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$T_{mav} = T_{mav_P} \cdot X_P + T_{mav_N} \cdot X_N + T_{mav_A} \cdot X_A$	(2.A.9)
A partir du facteur de caractérisation	$T_{mav}(^{\circ}R) = (K_{uop} \cdot SpGr)^3$	(2.A.10)
Riazi et Daubert (1987)	$T_{mav}(^{\circ}R) = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que (M, I) ; (M, CH) et (M, SpGr) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.	(2.A.11)

II. PARTIE CALCUL**II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$T_b = A+B \cdot \ln(Nc)+C/\ln(Nc)+D \cdot \ln(Nc)^2+E/\ln(Nc)^2+F \cdot \ln(Nc)^3+G/\ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

		PARAMETRES							
		A	B	C	D	E	F	G	R ²
FAMILLES	NP	-178,05	80,8621	313,09115	71,9571	272,974	-7,9251	-403,54	0,99999767
	NA	21412,1	-10658	-11641,2	2416,04	-17591	-201,7	19666,7	0,999961617
	AR	-15189	7552,87	8396,7874	-1530,6	12637,4	120,019	-13747	0,999992079
	OL	2541,96	-1396,1	-976,119	420,066	-1897,8	-38,771	1762,95	0,999996771
	IP	-774,59	357,017	626,75907	20,7122	753,49	-4,7819	-892,67	0,9999996
	ACP	48617,2	-30618	-12277,57	8153,03	-46875	-799,78	37200,3	0,999995419

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,015	0,091
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,140
	JOBACK et REID (1984)	7,900	22,600
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,500	1,000
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	3,100	6,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,030	0,100
NA	AIBA et COLL (1998)	0,139	0,461
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,200
	JOBACK et REID (1984)	8,000	23,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	4,100	7,300
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	1,400	5,100
	AR	AIBA et COLL (1998)	0,042
SKANDER et COLL (1997)		0,100	0,600
JOBACK et REID (1984)		8,700	25,500
ZIDELKHEIR et COLL (1993)		0,300	1,100
CONSTANTINOU et COLL (1994)		3,700	6,600
RIAZI et EL SAHHAF (1995)		0,200	1,000
OL	AIBA et COLL (1998)	0,022	0,077
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,100
	JOBACK et REID (1984)	7,700	22,400
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,500	0,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	3,100	6,100
	IP	AIBA et COLL (1998)	0,009
SKANDER et COLL (1997)		0,020	0,100
JOBACK et REID (1984)		7,900	23,400
CONSTANTINOU et COLL (1994)		2,900	6,000
ACP	AIBA et COLL (1998)	0,04	0,08

Nc	Tb(NP) (k)	Tbc(NP) (k)	Err	Tb(NA) (k)	Tbc(NA) (k)	Err	Tb(AR) (k)	Tbc(AR) (k)	Err	Tb(OL) (k)	Tbc(OL) (k)	Err	Tb(IP) (k)	Tbc(IP) (k)	Err	Tb (ACF) (k)	Tbc(ACI) (k)	Err
5																322,300	322,290	0,003
6	341,880	341,877	0,001	353,870	353,647	0,063	353,240	353,304	0,018	336,633	336,657	0,007	333,421	333,406	0,004	344,800	344,891	0,026
7	371,580	371,600	0,005	374,080	375,313	0,330	383,780	383,594	0,048	366,794	366,711	0,023	363,202	363,260	0,016	376,500	376,211	0,077
8	398,830	398,804	0,006	404,950	403,084	0,461	409,350	409,114	0,058	394,428	394,462	0,009	390,797	390,757	0,010	403,900	404,256	0,088
9	423,970	423,947	0,005	429,900	430,094	0,045	432,390	433,198	0,187	420,017	420,053	0,009	416,310	416,299	0,003	429,600	429,550	0,012
10	447,300	447,309	0,002	454,130	455,018	0,196	456,450	456,310	0,031	443,722	443,764	0,010	440,150	440,104	0,010	453,500	453,280	0,048
11	469,080	469,106	0,006		477,872		478,610	478,374	0,049	465,822	465,849	0,006	462,340	462,342	0,001	475,900	476,023	0,026
12	489,470	489,511	0,008		498,946		499,260	499,283	0,005	486,506	486,512	0,001	483,150	483,163	0,003		497,896	
13	508,620	508,674	0,011		518,535		519,250	518,992	0,050	505,928	505,918	0,002	502,650	502,700	0,010		518,790	
14	526,730	526,721	0,002		536,874		537,550	537,512	0,007	524,250	524,201	0,009	521,050	521,076	0,005		538,506	
15	543,840	543,761	0,014		554,139		555,200	554,891	0,056	541,544	541,472	0,013	538,350	538,399	0,009		556,839	
16	560,010	559,891	0,021	570,750	570,463	0,050	571,040	571,201	0,028	558,022	557,823	0,036	554,750	554,765	0,003		573,603	
17	575,300	575,194	0,018		585,943		586,400	586,522	0,021	573,478	573,335	0,025	570,150	570,260	0,019		588,651	
18	589,860	589,742	0,020		600,653		600,760	600,935	0,029	587,972	588,076	0,018	585,150	584,959	0,033		601,870	
19	603,050	603,599	0,091		614,651		614,430	614,523	0,015	601,706	602,105	0,066	599,150	598,930	0,037		613,182	
20	616,930	616,821	0,018	628,150	627,981	0,027	627,150	627,361	0,034	615,539	615,477	0,010	612,150	612,232	0,013	622,54	622,539	0,000
21		629,460			640,682		639,150	639,520	0,058	628,150	628,238	0,014	624,900	624,919	0,003		629,917	
22		641,559			652,783		651,150	651,066	0,013	640,372	640,430	0,009	637,000	637,039	0,006		635,314	
23		653,159			664,313		662,150	662,056	0,014	652,039	652,090	0,008	648,600	648,633	0,005		638,740	
24	664,450	664,295	0,023		675,295		673,150	672,544	0,090	663,150	663,253	0,016	659,700	659,741	0,006		640,220	
25		674,999		685,370	685,751	0,056		682,578		674,261	673,950	0,046	670,400	670,396	0,001		639,788	
26		685,301			695,699			692,202		684,261	684,208	0,008	680,600	680,630	0,004		637,484	
27		695,225			705,160			701,454		694,261	694,053	0,030	690,500	690,470	0,004		633,354	
28	704,750	704,798	0,007		714,149			710,369		703,150	703,509	0,051	699,900	699,943	0,006		627,447	
29		714,039			722,684			718,978		713,150	712,598	0,077	709,100	709,071	0,004		619,815	
30		722,968		730,930	730,778	0,021	727,150	727,309	0,022	720,928	721,338	0,057	717,900	717,876	0,003		610,511	
		MOY	0,015		MOY	0,139		MOY	0,042		MOY	0,022		MOY	0,009		MOY	0,040
		MAX	0,091		MAX	0,461		MAX	0,187		MAX	0,077		MAX	0,037		MAX	0,088

TABLEAU 2.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION DES HYDROCARBURES

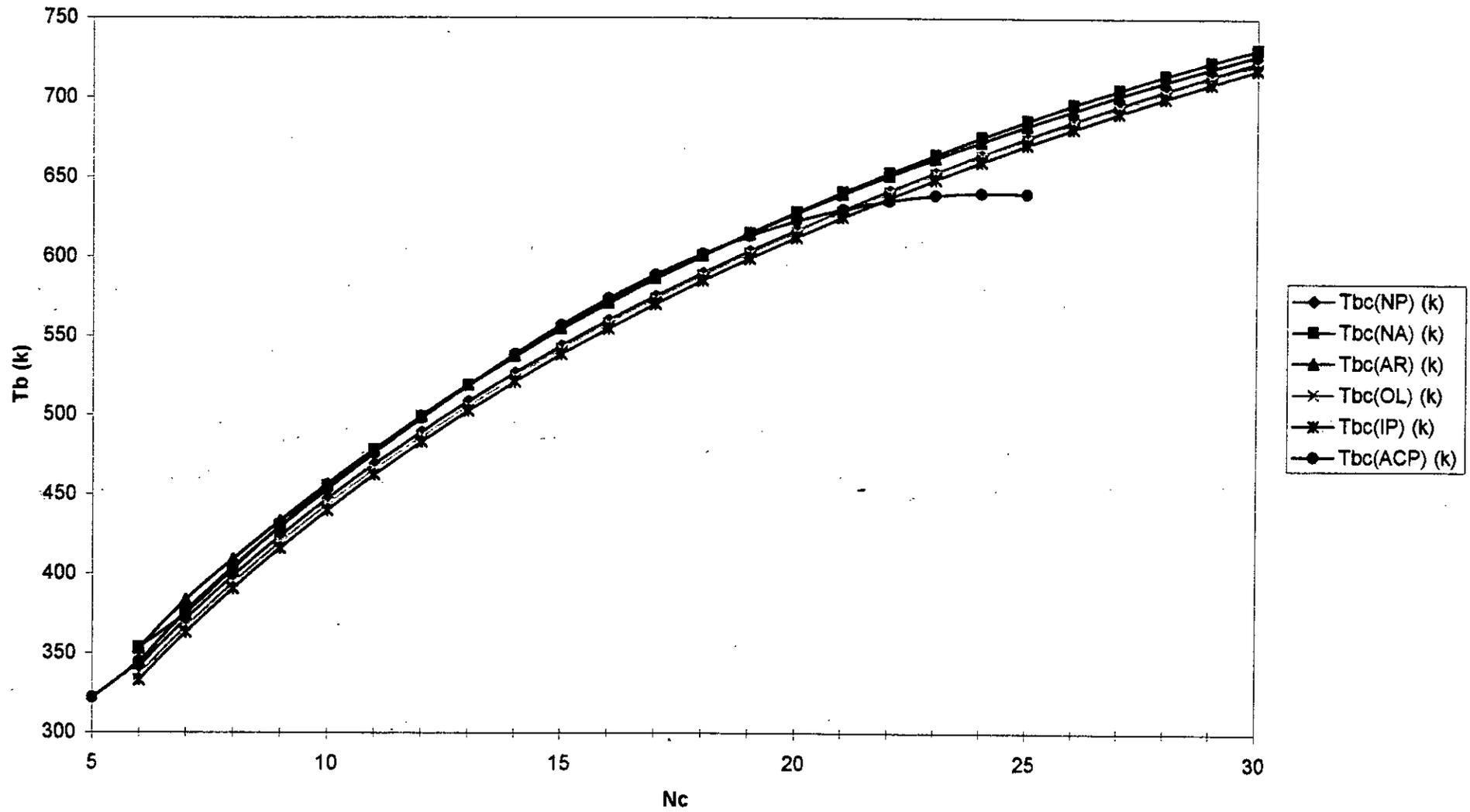
TEMPERATURE D'EBULLITION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c 

Tableau 2.A.2 : Calcul des températures d'ébullition des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Chitour	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
M1	361,5	361,97	-0,13	363,1	-0,45	367,1	-1,6
M2	394,4	393,98	0,11	394,7	-0,09	400,9	-1,7
M3	358,9	359,15	-0,07	359,5	-0,17	364,1	-1,5
M4	366,2	366,29	-0,02	366,4	-0,08	371,2	-1,4
M5	381,6	381,28	0,08	381,6	-0,01	387,2	-1,5
M6	390,3	389,86	0,11	390,3	0,01	395,0	-1,2
M7	444,4	444,74	-0,08	444,5	-0,03	450,8	-1,4
MOY			0,09		0,12		1,47

Tableau 2.A.3 : Calcul des températures d'ébullition moyennes des fractions pétrolières

N°	Expérience	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Chitour	Dev (%)	Riazi et EL-Sahaff	Dev (%)
FP1	352,15	349,57	0,73	373,6	-6,1	373,1	-5,9
FP2	373,15	367,56	1,50	392,4	-5,2	392,2	-5,1
FP3	385,15	386,60	-0,38	401,2	-4,2	401,2	-4,2
FP4	421,15	426,03	-1,16	433,7	-3,0	434,1	-3,1
FP5	335,15	366,68	-9,41	357,7	-6,7	356,7	-6,4
FP6	339,15	369,02	-8,81	359,96	-6,1	358,8	-5,8
FP7	391,15	413,37	-5,68	408,9	-4,5	409,0	-4,6
FP8	419,15	437,37	-4,35	434,3	-3,6	434,6	-3,7
FP9	350,65	379,79	-8,31	372,6	-6,3	372,1	-6,1
FP10	365,65	391,93	-7,19	385,7	-5,5	385,4	-5,4
FP11	385,65	408,21	-5,85	403,2	-4,6	403,3	-4,6
FP12	400,73	421,34	-5,14	417,3	-4,1	417,5	-4,2
FP13	405,65	423,41	-4,38	419,4	-3,4	419,7	-3,5
FP14	340,65	371,40	-9,03	363,3	-6,6	362,5	-6,4
FP15	365,65	392,09	-7,23	385,9	-5,5	385,7	-5,5
FP16	385,65	408,52	-5,93	403,6	-4,7	403,7	-4,7
FP17	395,65	416,88	-5,36	412,6	-4,3	412,7	-4,3
FP18	400,65	421,25	-5,14	417,2	-4,1	417,5	-4,2
FP19	415,65	434,18	-4,46	430,98	-3,7	431,3	-3,8
FP20	426,15	422,17	0,93	439,6	-3,2	440,1	-3,3
FP21	469,15	467,02	0,45	480,6	-2,4	480,5	-2,4
FP22	473,15	479,94	-1,43	483,6	-2,2	484,0	-2,3
FP23	459,15	473,87	-3,21	472	-2,8	472,4	-2,9
FP24	483,15	496,56	-2,78	495,7	-2,6	496,0	-2,7
FP25	498,15	510,37	-2,45	509,1	-2,2	509,2	-2,2
FP26	518,15	529,62	-2,21	527,8	-1,9	527,6	-1,8
FP27	450,65	464,18	-3,00	462,1	-2,5	462,6	-2,7
FP28	490,65	501,90	-2,29	500,6	-2,0	500,8	-2,1
FP29	498,15	507,87	-1,95	506,3	-1,6	506,4	-1,7
FP30	425,65	442,47	-3,95	439,6	-3,3	440,1	-3,4
MOY			4,16		3,96		3,97

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons représenté les variations des températures d'ébullition en fonction du nombre d'atomes de carbone pour chacune des familles étudiées. Les différents graphiques représentant les températures d'ébullition montrent qu'à nombre d'atomes de carbone constant, cette propriété croît des isoparaffines aux aromatiques en passant par les 1-oléfines, les n-paraffines et les n-alkylcyclohexanes. Au-delà du nombre d'atomes de carbone 15, les naphthènes ont des températures d'ébullition supérieures à celles des aromatiques.

Les courbes montrent que la corrélation proposée permet une bonne estimation des propriétés qui se traduit également par des coefficients de corrélations très proches de l'unité et des écarts par rapport aux données faibles (Tableau 2.A.1).

La corrélation proposée est comparée à d'autres méthodes de contributions de groupes en évaluant les écarts maximums et moyens enregistrés par chacune des méthodes de contributions de groupe par rapport aux données de référence. La corrélation proposée est celle qui fournit les écarts les plus faibles par rapport aux données des tables, suivie de la méthode de Skander et Chitour, Riazi et El-Sahhaf. La méthode de Joback et Reid présente quant à elle des écarts assez importants pour toutes les familles chimiques. Ceci s'expliquerait probablement par le fait que cette corrélation ne s'applique pas aux hydrocarbures lourds.

En nous basant sur la règle d'additivité de l'équation (2.A.8), nous avons appliqué la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures de compositions connues. L'utilisation de cette dernière hypothèse est parfaitement justifiée pour la plupart des mélanges étudiés dont les intervalles de températures sont étroits.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux prévus par la théorie en appliquant l'additivité aux données des tables. A titre comparatif, la méthode proposée par Riazi et El-Sahhaf est également utilisée pour le calcul de cette propriété.

Nous remarquons que les deux corrélations utilisées pour le calcul des températures moyennes d'ébullition fournissent des écarts par rapport aux valeurs théoriques faibles, ne dépassant pas 2%. La corrélation proposée est cependant celle qui se rapproche le plus de la théorie comparativement à la méthode de Skander et Chitour, ainsi que Riazi et El-Sahhaf.

En admettant l'additivité de la température d'ébullition, nous avons estimé les températures d'ébullition moyennes d'une trentaine de fractions pétrolières à partir des corrélations établies, ainsi que par la méthode de Riazi et El-Sahhaf. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales, soient les températures des points 50% de distillation.

L'examen de ces résultats et, plus particulièrement, les écarts enregistrés par chacune des deux méthodes de calcul par rapport à l'expérience (Tableau 2.A.3), montrent que la corrélation proposée et celle de Skander et Chitour, Riazi et El-Sahhaf donnent des résultats très proches avec des écarts par rapport à l'expérience de plus en plus faibles au fur et mesure que les fractions deviennent plus lourdes.

Une explication probable serait que les écarts dus aux différentes hypothèses adoptées pour appliquer les deux corrélations aux fractions pétrolières et ceux provenant de l'imprécision de la composition ont tendance à s'annuler pour les fractions lourdes de manière à réduire l'écart global enregistré par rapport à l'expérience.

Nous donnons un exemple d'application pour la détermination de la température d'ébullition d'une fraction pétrolière à partir de la corrélation proposée :

Soit la fraction pétrolière FP_N de masse molaire moyenne M_N .

Cette valeur de masse molaire nous permet de déterminer les nombres d'atomes de carbone équivalents des trois pseudocomposés de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène de même masse molaire que la fraction, et ce, à partir des relations donnant les masses molaires de ces types d'hydrocarbures, soient :

- * Pour le pseudocomposé paraffinique :
 $M_P = 12.011 N_P + (2 N_P + 2) \times 1.008$
- * Pour le pseudocomposé naphénique :
 $M_N = 12.011 N_N + 2 \times N_N \times 1.008$
- * Pour le pseudocomposé aromatique :
 $M_A = 12.011 N_A + (2 N_A - 6) \times 1.008$

Dans le cas de la fraction FP_N , nous déduisons : N_P, N_N, N_A .

Nous injectons après ces valeurs de nombres d'atomes de carbone équivalents dans la corrélation développée pour chaque famille, pour obtenir les valeurs des températures d'ébullition de chaque pseudocomposé : t_{bp}, t_{bn}, t_{ba} .

Enfin, en admettant l'additivité de la température d'ébullition, et en nous basant sur la composition par familles chimiques, nous déduisons la température d'ébullition de la fraction étudiée à partir de la corrélation proposée comme suit :

$$* T_b = t_{bp} \cdot N_P + t_{bn} \cdot N_N + T_{ba} \cdot N_A$$

B. Température de congélation

I. PARTIE THEORIQUE

I. 1. Définition et mesure

La température de congélation d'un liquide est la température à laquelle cette substance demeure immobile lorsqu'elle est soumise à un refroidissement dans une éprouvette, celle-ci étant inclinée de 45°.

Cette caractéristique renseigne sur la teneur en produits lourds de la substance, ou encore, sa teneur en composés indésirables à hauts points de congélation tels que les paraffines. Sa connaissance permet d'éviter les problèmes de colmatage lorsque le produit est soumis à des températures basses.

La mesure de la température de congélation est une manipulation simple au laboratoire, elle est régie par des normes suivantes :

- * Les normes NF1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs.
- * La norme NF T60-116 pour les gas-oils et les fuels.
- * La norme NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes.

I. 2. Températures de congélation des corps purs

La température de congélation des corps purs peut être estimée en utilisant l'une des méthodes :

Auteurs	Equations	Paramètres
Joback et Reid (1984)	$T_{cg} = 122 + \sum \delta T_{cg}$	(2.B.1) δT_{cg} : incrément de groupe
Zidelkheir et Chitour (1993)	$T_{cg} = T_{cg(9)} - P(1 - K^{(N-9)})$	(2.B.2) P et K : constantes dépendant de la famille ; $T_{cg(9)}$: température de congélation de l'hydrocarbure à 9 atomes carbone
Constantinou et coll. (1994)	$\exp(T_{cg} / 102.425) = \sum \delta T_{cg}$	(2.B.3)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$T_{cg} = a - \exp(b - cM^d)$	(2.B.4) a, b, c et d : constantes dépendant de la famille
Skander et Chitour	$T_{cg} = a + b / (1 + (N / c)^d)$	(2.B.5) a, b, c et d : constantes dépendant de la famille

I. 3. Températures de congélation des mélanges de corps purs

La température de congélation des mélanges de composition qualitative et quantitative connue, peut être approximer en pondérant les températures de congélation des constituants en moles comme suit :

$$T_{cg_{mél}} = \sum x_i \cdot T_{cg_i} \quad (2.B.6)$$

T_{cg_i} et x_i sont respectivement la température de congélation et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4. Températures de congélation des fractions pétrolières

Si la composition qualitative et quantitative est connue, le calcul de la température de congélation se ramène à l'équation (2.B.6). Dans le cas contraire, des méthodes d'estimation de la température de congélation des fractions pétrolières ont été établies, et font intervenir, pour la plupart, d'autres caractéristiques physiques telles que la température d'ébullition et la densité.

La méthode de calcul faisant intervenir l'additivité des températures de congélation est également intéressante et permet d'approcher les températures de congélation des fractions pétrolières avec des précisions abordable.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$T_{cg} = T_{cg_P} \cdot X_P + T_{cg_N} \cdot X_N + T_{cg_A} \cdot X_A$	(2.B.7)
Riazi et Daubert (1980)	$T_{cg} + 3 = 130.47SG^{2.971} M^{0.612-0.474SG} \mu_{100^\circ F}^{0.31-0.333SG}$	(2.B.8)
Merghache et Chitour 1 (1995)	$T_{cg} = 49.1868 - 3.55097Tb + 0.027272Tb^2 - 7.42515 \times 10^5 Tb^3 + 6.95043 \times 10^{-8} Tb^4$	(2.B.9)
Merghache et Chitour 2 (1995)	$T_{cg} = 47996.4 - 184984.0SpGr + 235785.0SpGr^2 - 99502.3SpGr^3$	(2.B.10)

II. PARTIE CALCUL**II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$T_{cg} = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							
	A	B	C	D	E	F	G	R ²
NP	46956	-23501,8	-25132,499	5183,138	-39299,5	-430,69	42774,38	0,9946575
NA	230602,8	-110707	-135460,51	23375,02	-192963	-1865,48	226818,8	0,9963478
FAMILLES AR	129348	-65762,6	-68800,142	14756,86	-110870	-1256,24	123926,6	0,9963635
OL	-15032,5	8338,028	6419,0283	-1891,81	11762,12	159,1563	-10710,9	0,9999227
IP	-63426,6	33480,03	31309,494	-7593,58	50780,61	647,233	-52218,2	0,9971503
FP	-5839,94	11690,25	-10704,12	-4635,87	50,96914	586,1397	14486,86	0,9491785

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	1,005	4,122
	SKANDER et COLL (1997)	0,700	3,900
	JOBACK et REID (1984)	11,300	26,100
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	6,000	9,500
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	5,300	11,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	1,200	10,700
NA	AIBA et COLL (1998)	1,604	5,393
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	2,100
	JOBACK et REID (1984)	11,300	30,700
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	5,200	37,100
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,500	5,200
AR	AIBA et COLL (1998)	0,875	5,192
	SKANDER et COLL (1997)	1,200	5,100
	JOBACK et REID (1984)	21,600	37,700
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	2,000	22,200
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	10,900	30,500
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	2,500	30,600
OL	AIBA et COLL (1998)	0,179	0,658
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	1,000
	JOBACK et REID (1984)	8,700	26,800
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,800	2,100
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,800	9,900
IP	AIBA et COLL (1998)	1,010	3,953
	SKANDER et COLL (1997)	1,400	4,600
	JOBACK et REID (1984)	9,200	24,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	4,200	12,400

Nc	Tcg(NP) (k)	Tcgc(NP) (k)	Err	Tcg(NA) (k)	Tcgc(NA) (k)	Err	Tcg(AR) (k)	Tcgc(AR) (k)	Err	Tcg(OL) (k)	Tcgc(OL) (k)	Err	Tcg(IP) (k)	Tcgc(IP) (k)	Err
6	177,830	177,014	0,459	279,690	278,567	0,402	278,680	277,655	0,368	133,331	133,540	0,157	119,490	119,991	0,419
7	182,570	187,409	2,650	146,580	152,647	4,139	178,180	184,038	3,288	154,121	153,175	0,614	154,880	151,705	2,050
8	216,380	207,461	4,122	161,840	153,112	5,393	178,200	168,947	5,192	171,414	172,542	0,658	164,110	170,597	3,953
9	219,660	225,571	2,691	178,250	178,364	0,064	173,550	175,413	1,073	191,780	191,083	0,363	192,750	187,268	2,844
10	243,510	240,214	1,353	198,420	203,136	2,377	185,300	187,393	1,130	206,840	208,196	0,656	198,500	203,094	2,314
11	247,570	251,965	1,775		222,532		198,150	200,303	1,086	223,965	223,616	0,156	224,290	217,809	2,889
12	263,570	261,635	0,734		236,956		212,000	212,915	0,431	237,920	237,316	0,254	226,340	231,086	2,097
13	267,760	269,871	0,788		247,844		225,150	224,965	0,082	250,080	249,394	0,274	247,150	242,788	1,765
14	279,010	277,118	0,678		256,505		237,150	236,422	0,307	260,300	260,008	0,112	248,150	252,946	1,933
15	283,070	283,664	0,210		263,885		249,000	247,276	0,692	269,420	269,329	0,034	264,850	261,692	1,192
16	291,310	289,685	0,558	271,420	270,594	0,304	258,770	257,492	0,494	277,270	277,526	0,092	266,150	269,212	1,150
17	295,130	295,285	0,053		276,982		268,000	267,008	0,370	284,350	284,758	0,144	277,150	275,707	0,521
18	301,310	300,519	0,263		283,221		275,930	275,744	0,067	290,750	291,166	0,143	279,150	281,377	0,798
19	305,040	305,413	0,122		289,365		283,150	283,617	0,165	296,550	296,872	0,109	288,150	286,410	0,604
20	309,580	309,976	0,128	297,280	295,393	0,635	289,150	290,544	0,482	301,750	301,987	0,079	291,450	290,976	0,163
21		314,206			301,242		295,150	296,450	0,440	306,450	306,604	0,050	295,900	295,225	0,228
22		318,096			306,823		300,150	301,267	0,372	310,950	310,803	0,047	299,300	299,288	0,004
23		321,636			312,038		305,150	304,939	0,069	314,750	314,655	0,030	303,258	303,278	0,007
24	323,750	324,817	0,330		316,788		309,000	307,422	0,511	318,450	318,218	0,073	307,190	307,293	0,034
25		327,630		318,340	320,977	0,828		308,679		321,850	321,545	0,095	311,249	311,415	0,053
26		330,066			324,516			308,684		324,950	324,679	0,083	315,510	315,712	0,064
27		332,118			327,324			307,419		327,850	327,659	0,058	320,049	320,242	0,060
28	334,350	333,782	0,170		329,329			304,874		330,650	330,517	0,040	324,926	325,055	0,040
29		335,054			330,469			301,042		333,150	333,280	0,039	330,190	330,189	0,000
30		335,932		331,660	330,690	0,292		295,927		335,550	335,973	0,126	335,899	335,676	0,066
		MOY	1,005		MOY	1,604		MOY	0,875		MOY	0,179		MOY	1,010
		MAX	4,122		MAX	5,393		MAX	5,192		MAX	0,658		MAX	3,953

TABLEAU 2.B.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION DES HYDROCARBURES

TEMPERATURE DE CONGELATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

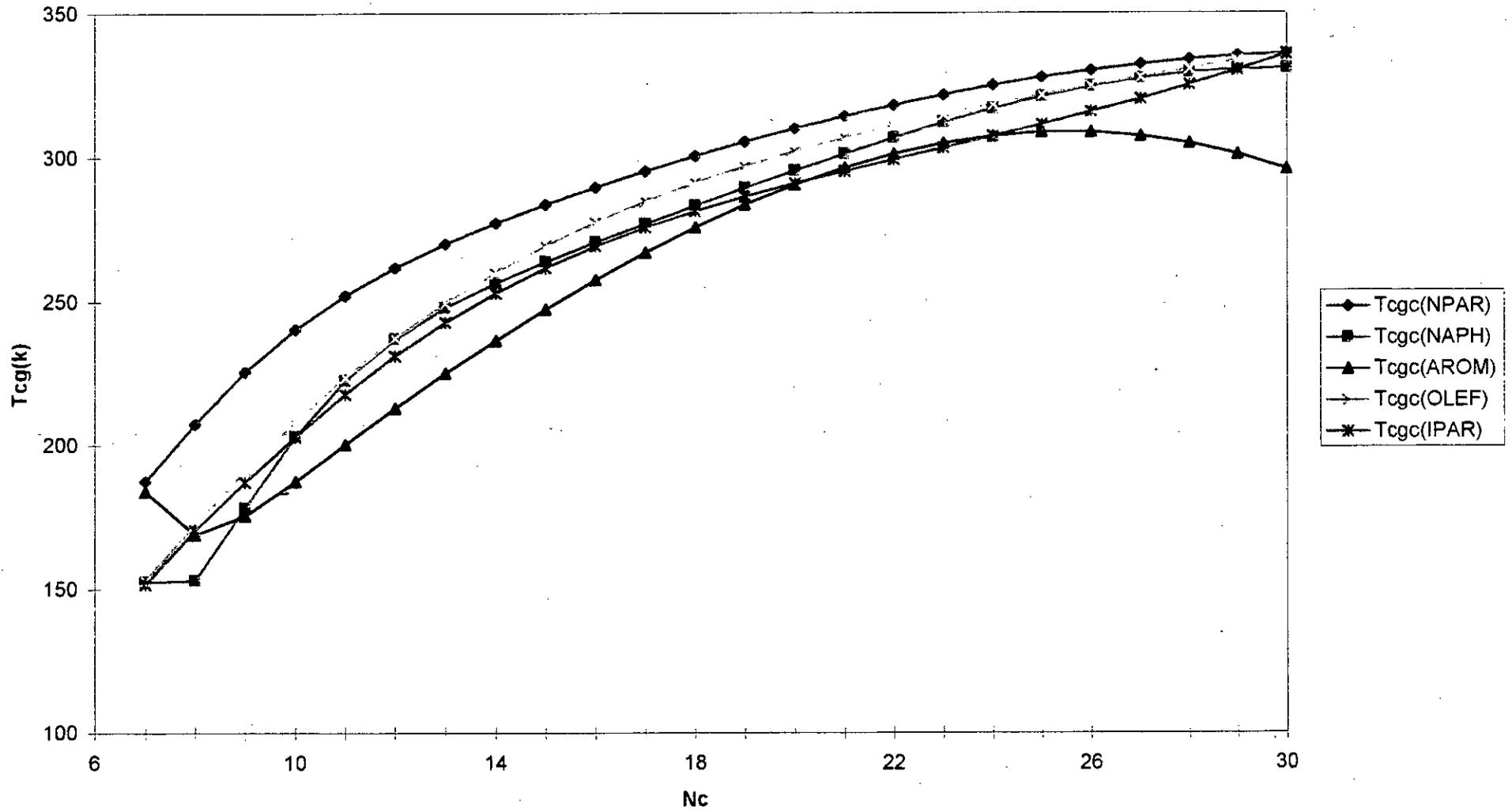


Tableau 2.B.2: Calcul des températures de congélation des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Chitour	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-sahhaf	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)
M1	179,9	182,89	-1,66	-	-	163,7	9,0	-	-	174,5	3,0	172,5	4,1
M2	176,2	173,24	1,68	172,4	2,2	196,1	-11,3	157,6	10,6	175,4	0,5	243,9	-38,4
M3	213,1	214,66	-0,73	-	-	172,8	18,9	-	-	175,3	17,7	191,0	10,3
M4	213,6	216,40	-1,31	-	-	181,7	14,9	-	-	173,4	18,8	217,1	-1,6
M5	200,5	198,89	0,80	-	-	182,5	9,0	-	-	172,9	13,7	201,6	-0,6
M6	180,2	178,56	0,91	177,9	1,3	187,3	-3,9	169,5	6,0	174,3	3,3	210,5	-16,8
M7	206,6	208,38	-0,86	208,8	-1,0	206,9	-0,1	208,1	-0,7	200,9	2,8	223,8	-8,3
MOY			1,14		1,50		9,59		4,33		8,54		11,44

Tableau 2.B.3: Calcul des températures de congélation des fractions pétrolières

FP	Riazi et Daubert	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Chitour	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)	Merghache et Chitour (1)	Dev (%)	Merghache et Chitour (2)	Dev (%)
FP1	150,5	191,88	-27,50	151,15	-0,43	175,7	-16,7	181,5	-20,6	178,1	-18,3	194,8	-29,4
FP2	164,1	179,53	-9,40	149,47	8,92	187	-14,0	189,1	-15,2	172,7	-5,2	174,1	-6,1
FP3	176,3	174,14	1,23	149,58	15,16	189,1	-7,3	188,2	-6,7	173,3	1,7	178,8	-1,4
FP4	195,7	196,88	-0,60	150,11	23,29	206,8	-5,7	204,8	-4,6	186,8	4,5	205,6	-5,1
FP5	142,1	181,35	-27,62	151,29	-6,47	163,6	-15,1	172,1	-21,1	190,3	-33,9	213,6	-50,3
FP6	149,6	182,19	-21,79	155,43	-3,89	162,8	-8,8	167,4	-11,9	186,7	-24,8	182,7	-22,1
FP7	174,2	199,87	-14,74	158,54	8,99	196,8	-13,0	197,3	-13,3	174,5	-0,2	173,0	0,7
FP8	189,99	212,17	-11,67	162,88	14,27	210,4	-10,7	209,2	-10,1	185,7	2,2	186,3	1,9
FP9	148,6	185,66	-24,94	163,04	-9,72	175,6	-18,2	182,2	-22,6	178,9	-20,4	202,8	-36,5
FP10	159,2	189,86	-19,26	174,17	-9,40	183,2	-15,1	186,5	-17,1	173,5	-9,0	178,8	-12,3
FP11	172,6	196,44	-13,81	174,46	-1,08	192,7	-11,6	193,1	-11,9	173,4	-0,5	173,2	-0,3
FP12	180,2	203,57	-12,97	177,95	1,25	201,1	-11,6	200,7	-11,4	177,4	1,5	176,8	1,9
FP13	188,1	201,38	-7,06	180,34	4,12	198,8	-5,7	197,0	-4,7	179,3	4,7	194,6	-3,4
FP14	143,3	182,97	-27,68	183,39	-27,98	168,7	-17,7	177,2	-23,7	185,5	-29,5	217,1	-51,5
FP15	158,5	190,20	-20,00	183,45	-15,74	183,7	-15,9	187,3	-18,2	173,5	-9,5	180,6	-13,9
FP16	171,6	197,10	-14,86	184,08	-7,27	193,5	-12,8	194,2	-13,2	173,4	-1,1	172,6	-0,6
FP17	177,7	201,14	-13,19	184,48	-3,81	198,3	-11,6	198,2	-11,5	175,8	1,1	175,3	1,4
FP18	180,2	203,56	-12,96	185,84	-3,13	201,1	-11,6	200,7	-11,4	177,4	1,6	176,8	1,9
FP19	188,3	210,53	-11,81	191,96	-1,94	208,5	-10,7	207,5	-10,2	183,9	2,3	184,6	1,9
FP20	195,7	205,30	-4,91	193,95	0,89	211,7	-8,2	210	-7,3	189,6	3,1	199,0	-1,7
FP21	215,5	228,55	-6,06	196,97	8,60	233,3	-8,3	231,3	-7,3	217,5	-0,9	226,6	-5,1
FP22	218,5	234,64	-7,39	208,67	4,50	232,0	-6,2	229,5	-5,0	220,2	-0,8	235,9	-7,9
FP23	208,9	231,39	-10,77	210,38	-0,71	230,8	-10,5	228,8	-9,5	210,7	-0,9	209,8	-0,4
FP24	219,6	242,09	-10,24	213,40	2,82	240,9	-9,7	238,6	-8,7	226,9	-3,3	223,8	-1,9
FP25	226,9	247,61	-9,13	215,90	4,85	247,8	-9,2	245,2	-8,1	236,4	-4,2	236,8	-4,4
FP26	235,4	255,74	-8,64	222,82	5,34	257,7	-9,5	254,7	-8,2	247,8	-5,3	248,2	-5,4
FP27	208,1	224,41	-7,84	224,75	-8,00	223,1	-7,2	221,2	-6,3	205,0	1,5	219,4	-5,4
FP28	225,2	242,75	-7,79	226,94	-0,77	242,2	-7,5	239,5	-6,3	231,7	-2,9	241,7	-7,3
FP29	229,7	244,33	-6,37	228,03	0,73	244,4	-6,4	241,5	-5,1	236,4	-2,9	253,8	-10,5
FP30	194,6	214,09	-10,02	235,44	-20,99	212,1	-9,0	210,8	-8,3	189,3	2,7	195,2	-0,3
MOY			12,74		7,50		10,85		11,32		6,68		9,76

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation proposée montre que les températures de congélation des hydrocarbures purs augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les hydrocarbures de type n-paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les autres hydrocarbures sont intermédiaires.

Nous avons comparé la corrélation proposée aux méthodes de contributions de groupes. Les écarts enregistrés par notre méthode par rapport aux données des tables sont inférieurs à 6% pour toutes les familles. Pour ce qui est des autres méthodes de contributions de groupes, les écarts toujours relativement aux tables, dépassent les 30% dans le cas des hydrocarbures de type naphéniques et aromatiques.

La corrélation proposée pour le calcul de la température de congélation a été utilisée pour estimer les températures de congélation des mélanges d'hydrocarbures en admettant l'additivité de cette propriété. Les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés à partir des données des tables (Tableau 2.C.2). Les méthodes proposées par Riazi et El-Sahhaf (1995), Riazi et Daubert (1980) ainsi que par Merghache et Chitour (1995) sont également utilisées et comparées aux valeurs de références.

La corrélation proposée ainsi que celle de Skander et Chitour, Riazi et El-Sahhaf sont en bon accord avec les valeurs de référence. Les autres méthodes présentent, quant à elles, des écarts variables

Les températures de congélation des 30 fractions pétrolières étudiées dans le cadre de cette étude sont estimées par la corrélation proposée précédemment pour les températures de congélation des corps purs et ce par l'intermédiaire des hypothèses des pseudocomposés et d'additivité. D'autres méthodes empiriques sont également utilisées à titre de comparaison.

Ne disposant pas de valeurs expérimentales, nous avons pris comme référence la corrélation de Riazi-Daubert.

Le tableau (2.C.3), qui représente les écarts enregistrés par les différentes méthodes par rapport à la méthode de référence, montre que la méthode de Riazi et El-Sahhaf est assez proche de la corrélation proposée. Ceci est dû au fait que les deux méthodes font intervenir la composition et l'additivité.

Comme dans les cas des températures d'ébullition, les écarts les plus élevés sont obtenus pour les fractions légères et ce pour la plupart des méthodes. Ils diminuent pour les fractions lourdes. Dans ce cas, nous pouvons expliquer ceci par le fait que lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, l'écart entre les températures de congélation des hydrocarbures des trois familles de référence (paraffines, naphéniques et aromatiques) est de plus en plus faible, de telle sorte que l'erreur commise sur la composition n'a plus d'influence.

La corrélation de Merghache-Chitour (1) est celle qui fournit les plus faibles écarts. Ceux enregistrés par la corrélation proposée et par la méthode de Riazi-EL Sahhaf sont plus ou moins élevés, de l'ordre de 10% en moyenne.

C. Chaleur latente de vaporisation

I. PARTIE THEORIQUE

I. 1. Définition et mesure

Les forces d'attraction entre les molécules d'un liquide sont considérablement plus fortes que celles des gaz, pour séparer les molécules d'un liquide et le convertir en vapeur, on doit faire absorber par ce liquide des quantités importantes de chaleur, cette quantité nécessaire pour vaporiser à température et pression constantes une unité de poids ou une mole d'un liquide est appelée chaleur latente de vaporisation. Elle est égale à la différence des enthalpies de la vapeur et celle du liquide saturé à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en J/g ou J/mole. Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à température constantes, alors que pour les mélanges, elle peut se faire soit à pression constantes et a température variable, soit à température constante et pression variable.

La chaleur latente de vaporisation se mesure indirectement par le biais de la mesure de la pression de vapeur. En effet, elle est déduite en mesurant la pente de la droite représentant les variations du logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température. (Equation de Clausius-Clapeyron).

I. 2. Chaleurs latentes de vaporisation des corps purs

Les méthodes proposées pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des corps purs sont basées soit sur la relation chaleur de vaporisation-tension de vapeur, soit sur la loi des états correspondants, soit encore sur les deux à la fois. Des méthodes de contributions de groupes sont également proposées par certains auteurs.

Auteurs	Equations	Paramètres
Riedel (1954)	$H_v = 1.093RT_c \left[T_{br} \frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_{br}} \right]$	(2.C.1)
Chen (1965)	$H_v = RT_c T_{br} \frac{3.978T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}}$	(2.C.2)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$H_v = H_v(6) \cdot (N - 6) \left[a + \frac{b}{2}(N - 5) + \frac{c}{6}(N - 5)(2N - 9) \right]$	(2.C.3)
		a, b et c: constantes dépendant de la famille H _v (6): enthalpie de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$H_v(298K) = 6.829 + \sum \delta H_v$	(2.C.4)
		δH _v : incrément de groupe
Basarova et coll. (1995)	$H_v = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r)$	(2.C.5)

a, α : constantes obtenues par sommation des incréments δA et $\delta \alpha$
 a ,b,c,d :constante(2.C.6)

Skander et Chitour (1997) $Hv=a+b.N+c.N^2+d.N^3$

I. 3. Chaleurs latentes de vaporisation des mélanges de corps purs

L'enthalpie de vaporisation étant une propriété additive en moles, la règle d'additivité suivante peut être appliquée pour estimer l'enthalpie de vaporisation des mélanges à basse pression et à température constante : (0 – 1atm).

$$Hv_{mel} = \sum x_i . Hv_i \tag{2.C.7}$$

Hv_i et x_i étant respectivement l'enthalpie de vaporisation et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4.Chaleurs latentes de vaporisation des fractions pétrolières

Une méthode fiable de détermination de l'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières consiste à utiliser les abaques proposés par Maxwell (1961) et Wuithier (1972) connaissant la densité et la température d'ébullition moyenne. Les corrélations des états correspondants peuvent être utilisées si les paramètres pseudo-critiques sont connus.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$Hv = Hv_p . X_p + Hv_N . X_N + Hv_A . X_A$	(2.C.8)
Nerst-Bingham	$Hv = (17 + 0.011Tb)Tb / M$	(2.C.9)
Riazi et Daubert (1980)	$Hv = 8.20613(Tmav^{1.14086}) . (SpGr^{9.77089})$	(2.C.10)
Riazi et Daubert (1987)	$Hv = a . \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) . \theta_1^e . \theta_2^f$ (θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que (Tb, SpGr), (Tb, M) et (M, SgGr) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.	(2.C.11)

II. PARTIE CALCUL

II. 1. ÉTABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$H_v = A + B \cdot \ln(Nc) + C \cdot \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E \cdot \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G \cdot \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-1,31E+10	7,32E+09	5,65E+09	-1,76E+09	1,09E+10	1,62E+08	-1,04E+10	0,999840
NA	-3,70E+08	1,16E+08	3,47E+08					0,999585
AR	6,00E+10	-3,30E+10	-2,64E+10	7,80E+09	-4,99E+10	-6,88E+08	4,79E+10	0,965704
OL	-3,37E+09	1,93E+09	1,43E+09	-4,64E+08	2,63E+09	4,23E+07	-2,43E+09	0,999748
IP	-3,53E+09	1,95E+09	1,64E+09	-4,59E+08	2,79E+09	4,14E+07	-2,78E+09	0,999399
ACP	-6,51E+09	3,79E+09	2,39E+09	-9,31E+08	5,73E+09	8,65E+07	-5,02E+09	0,999971
FP	-9,07E+02	1,81E+03	-1,66E+03	-7,19E+02	1,79E+01	9,17E+01	2,26E+03	0,970103

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,336	0,777
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	2,100
	BASAROVA et COLL (1995)	0,200	2,800
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	7,600	16,100
NA	AIBA et COLL (1998)	0,628	1,248
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	3,000
	BASAROVA et COLL (1995)	0,200	2,300
AR	AIBA et COLL (1998)	3,993	10,562
	SKANDER et COLL (1997)	0,700	1,700
	BASAROVA et COLL (1995)	0,500	1,800
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	18,100	72,600
OL	AIBA et COLL (1998)	0,243	0,726
	SKANDER et COLL (1997)	0,700	1,700
	BASAROVA et COLL (1995)	0,100	1,500
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	5,700	13,500
IP	AIBA et COLL (1998)	0,405	2,059
	SKANDER et COLL (1997)	0,900	3,100
	BASAROVA et COLL (1995)	0,200	2,500
ACP	AIBA et COLL (1998)	0,098	0,246

Nc	Hv (NP) (j/kmol)	Hvc (NP) (j/kmol)	Erreur	Hv (NA) (j/kmol)	Hvc (NA) (j/kmol)	Erreur	Hv (AR) (j/kmol)	Hvc (AR) (j/kmol)	Erreur	Hv(OL) (j/kmol)	Hvc(OL) (j/kmol)	Erreur	Hv(IP) (j/kmol)	Hvc(IP) (j/kmol)	Erreur	Hv (ACP) (j/kmol)	Hvc(ACP) (j/kmol)	Erreur
5																2,727E+07	2,727E+07	0,006
6	3,155E+07	3,151E+07	0,107		3,230E+07		3,210E+07	3,252E+07	1,297	2,828E+07	2,826E+07	0,093	2,779E+07	2,767E+07	0,434		3,067E+07	
7	3,664E+07	3,682E+07	0,483	3,464E+07	3,490E+07	0,754	3,657E+07	3,498E+07	4,352	3,109E+07	3,118E+07	0,289	3,067E+07	3,114E+07	1,529	3,225E+07	3,221E+07	0,112
8	4,147E+07	4,128E+07	0,471	3,948E+07	3,899E+07	1,248	4,087E+07	4,147E+07	1,466	3,377E+07	3,378E+07	0,029	3,381E+07	3,368E+07	0,373	3,408E+07	3,414E+07	0,197
9	4,618E+07	4,603E+07	0,317	4,386E+07	4,375E+07	0,242	4,504E+07	4,650E+07	3,243	3,632E+07	3,620E+07	0,325	3,665E+07	3,590E+07	2,059		3,641E+07	
10	5,088E+07	5,101E+07	0,258	4,839E+07	4,879E+07	0,821	4,936E+07	5,039E+07	2,100	3,866E+07	3,843E+07	0,601	3,792E+07	3,791E+07	0,023		3,877E+07	
11	5,601E+07	5,602E+07	0,012		5,389E+07		5,426E+07	5,400E+07	0,471	4,015E+07	4,045E+07	0,726	3,933E+07	3,975E+07	1,074	4,113E+07	4,108E+07	0,125
12	6,051E+07	6,095E+07	0,720		5,895E+07		5,897E+07	5,787E+07	1,860	4,223E+07	4,226E+07	0,063	4,113E+07	4,143E+07	0,725	4,330E+07	4,327E+07	0,087
13	6,582E+07	6,574E+07	0,114		6,391E+07		6,355E+07	6,225E+07	2,058	4,385E+07	4,388E+07	0,074	4,279E+07	4,297E+07	0,409	4,535E+07	4,532E+07	0,077
14	7,051E+07	7,040E+07	0,157		6,874E+07		6,867E+07	6,714E+07	2,228	4,527E+07	4,535E+07	0,174	4,433E+07	4,439E+07	0,137	4,719E+07	4,724E+07	0,109
15	7,549E+07	7,495E+07	0,720		7,342E+07		7,389E+07	7,247E+07	1,928	4,672E+07	4,669E+07	0,070	4,574E+07	4,571E+07	0,068	4,895E+07	4,907E+07	0,246
16	7,965E+07	7,941E+07	0,307	7,801E+07	7,795E+07	0,076	7,804E+07	7,808E+07	0,062	4,793E+07	4,792E+07	0,032	4,705E+07	4,695E+07	0,219		5,082E+07	
17	8,346E+07	8,382E+07	0,431		8,233E+07		8,246E+07	8,383E+07	1,661	4,937E+07	4,907E+07	0,616	4,828E+07	4,813E+07	0,313	5,254E+07	5,252E+07	0,039
18	8,753E+07	8,821E+07	0,777		8,656E+07			8,955E+07		4,988E+07	5,015E+07	0,546	4,942E+07	4,926E+07	0,335	5,426E+07	5,420E+07	0,096
19	9,284E+07	9,262E+07	0,238		9,065E+07		8,860E+07	9,509E+07	7,326	5,139E+07	5,119E+07	0,390	5,051E+07	5,035E+07	0,311	5,593E+07	5,589E+07	0,076
20	9,730E+07	9,706E+07	0,243		9,460E+07		9,076E+07	1,003E+08	10,562	5,188E+07	5,220E+07	0,623	5,155E+07	5,143E+07	0,231	5,760E+07	5,759E+07	0,024
21		1,016E+08			9,842E+07		1,133E+08	1,052E+08	7,135	5,337E+07	5,320E+07	0,328	5,256E+07	5,249E+07	0,126	5,927E+07	5,932E+07	0,083
22		1,062E+08			1,021E+08		1,170E+08	1,095E+08	6,339	5,430E+07	5,418E+07	0,226	5,356E+07	5,355E+07	0,017		6,110E+07	
23		1,108E+08			1,057E+08		1,225E+08	1,133E+08	7,490	5,523E+07	5,517E+07	0,120	5,456E+07	5,461E+07	0,108		6,294E+07	
24	1,156E+08	1,156E+08	0,015		1,092E+08		1,056E+08	1,165E+08	10,292	5,616E+07	5,616E+07	0,001	5,558E+07	5,569E+07	0,197		6,485E+07	
25		1,205E+08			1,125E+08			1,189E+08		5,712E+07	5,717E+07	0,088	5,662E+07	5,677E+07	0,270		6,682E+07	
26		1,256E+08			1,158E+08			1,207E+08		5,810E+07	5,819E+07	0,152	5,771E+07	5,788E+07	0,296		6,887E+07	
27		1,307E+08			1,190E+08			1,217E+08		5,914E+07	5,924E+07	0,167	5,886E+07	5,900E+07	0,241		7,100E+07	
28		1,360E+08			1,221E+08			1,220E+08		6,024E+07	6,031E+07	0,114	6,007E+07	6,015E+07	0,122		7,322E+07	
29		1,415E+08			1,251E+08			1,215E+08		6,140E+07	6,140E+07	0,002	6,138E+07	6,132E+07	0,104		7,552E+07	
30		1,470E+08			1,280E+08			1,202E+08		6,266E+07	6,253E+07	0,218	6,277E+07	6,252E+07	0,407		7,790E+07	
		MOY	0,336		MOY	0,628		MOY	3,993		MOY	0,243		MOY	0,405		MOY	0,098
		MAX	0,777		MAX	1,248		MAX	10,562		MAX	0,726		MAX	2,059		MAX	0,246

TABLEAU 2.C.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION DES HYDROCARBURES

ENTHALPIE DE VAPORISATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

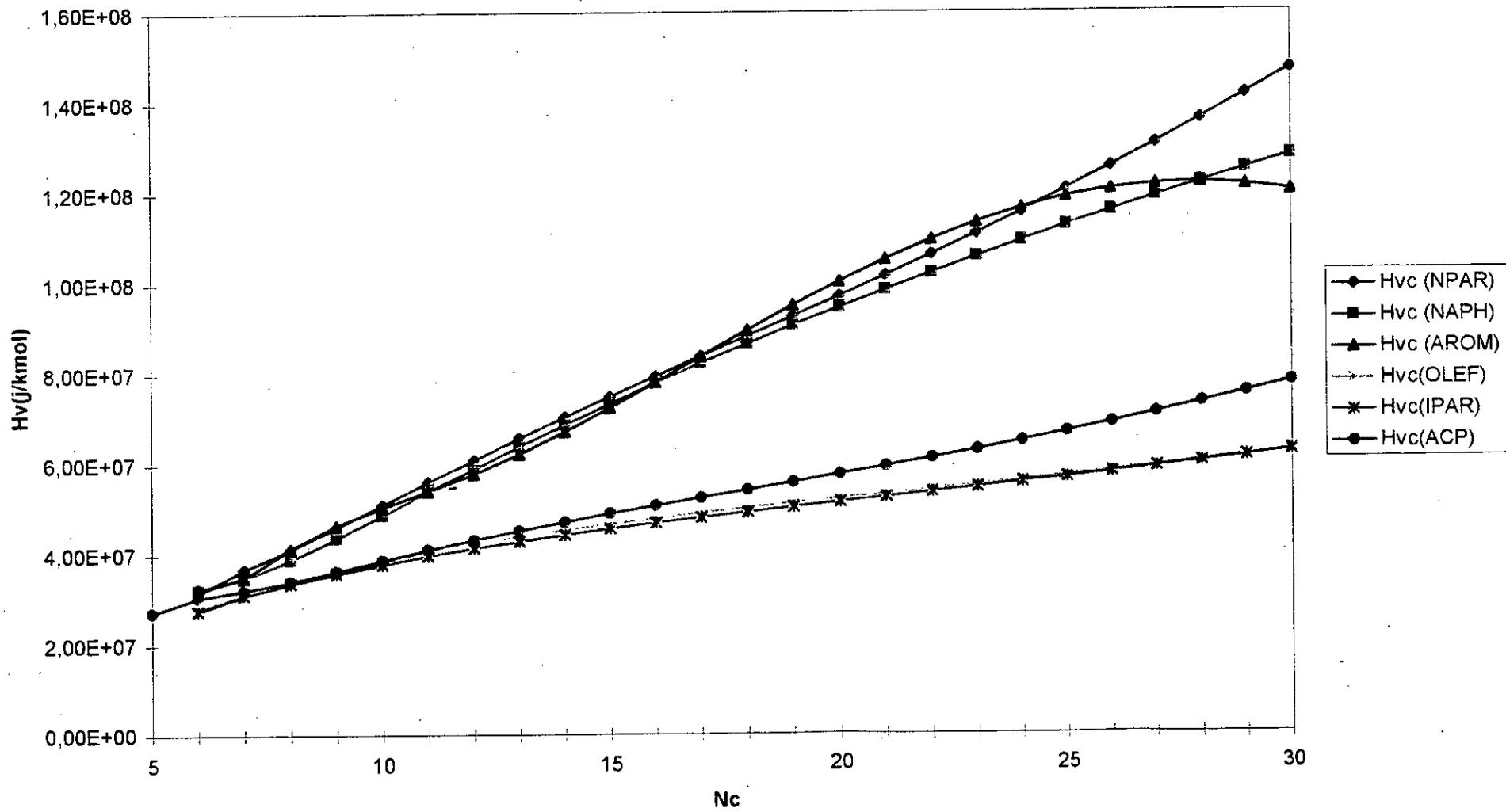


Tableau 2.C.2: Calcul des chaleurs de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Nerst et Bingham	Dev (%)
M1	30,6	34,22	-11,83	31,0	-1,4	30,8	-0,7	31,7	-3,7
M2	33,7	38,32	-13,71	34,0	-0,9	34,1	-1,0	35,2	-4,4
M3	30,5	33,61	-10,20	30,6	-0,4	30,6	-0,3	31,5	-3,2
M4	31,2	34,49	-10,54	31,3	-0,3	31,3	-0,3	32,2	-3,3
M5	32,6	36,89	-13,16	32,7	-0,4	32,8	-0,6	33,8	-3,9
M6	33,4	38,05	-13,92	33,6	-0,8	33,6	-0,8	34,8	-4,1
M7	38,5	48,61	-26,26	38,4	0,1	39,0	-1,4	40,7	-5,7
MOY			14,23		0,61		0,73		4,04

Tableau 2.C.3: Calcul des chaleurs de vaporisation des fractions pétrolières

N°	Riazi et Daubert	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Nerst et Bingham	Dev (%)
FP1	29,9	43,59	-45,78	29,89	0,02	32,1	-7,4	30,8	-2,9
FP2	31,9	41,43	-29,88	29,44	7,71	33,8	-5,8	32,9	-3,2
FP3	33,1	40,30	-21,76	29,46	11,01	34,6	-4,5	34,2	-3,3
FP4	36,7	42,16	-14,88	29,53	19,53	37,6	-2,5	38,1	-3,9
FP5	28,2	48,05	-70,40	29,70	-5,34	30,5	-8,0	29,0	-2,7
FP6	28,6	44,78	-56,56	30,34	-6,09	30,7	-7,2	29,4	-2,7
FP7	33,7	46,89	-39,14	30,84	8,48	35,4	-5,0	34,9	-3,4
FP8	36,5	46,70	-27,93	31,55	13,56	37,6	-3,1	37,9	-3,9
FP9	29,7	49,00	-64,99	31,58	-6,31	32,0	-7,5	30,6	-2,9
FP10	31,2	47,45	-52,09	33,45	-7,23	33,2	-6,4	32,2	-3,1
FP11	33,2	45,89	-38,21	33,50	-0,92	34,8	-4,9	34,3	-3,3
FP12	34,7	46,42	-33,76	34,11	1,70	36,1	-4,2	35,9	-3,6
FP13	35,2	42,53	-20,83	34,53	1,89	36,3	-3,3	36,4	-3,6
FP14	28,8	48,98	-70,08	35,08	-21,80	31,1	-8,1	29,6	-2,8
FP15	31,2	47,89	-53,48	35,09	-12,46	33,2	-6,4	32,2	-3,1
FP16	33,2	46,54	-40,20	35,20	-6,03	34,9	-5,2	34,3	-3,3
FP17	34,2	46,20	-35,08	35,27	-3,14	35,7	-4,5	35,3	-3,5
FP18	34,6	46,39	-34,08	35,52	-2,66	36,1	-4,2	35,9	-3,6
FP19	36,1	46,47	-28,71	36,65	-1,52	37,3	-3,2	37,5	-3,8
FP20	37,2	46,02	-23,70	37,03	0,47	38,1	-2,5	38,7	-4,0
FP21	41,5	46,98	-13,21	37,61	9,38	41,5	0,0	43,5	-4,8
FP22	41,9	52,88	-26,20	39,98	4,59	41,7	0,5	44,0	-4,9
FP23	40,5	49,00	-20,98	40,35	0,38	40,8	-0,8	42,4	-4,6
FP24	42,9	51,02	-18,93	41,01	4,41	42,8	0,3	45,1	-5,1
FP25	44,5	51,54	-15,82	41,58	6,57	43,9	1,2	46,9	-5,4
FP26	46,5	53,60	-15,27	43,24	7,02	45,4	2,4	49,2	-5,8
FP27	39,6	45,48	-14,85	43,72	-10,41	40,8	-2,9	41,4	-4,4
FP28	43,7	48,78	-11,63	44,28	-1,33	43,1	1,4	46,0	-5,2
FP29	44,5	47,62	-7,01	44,56	-0,14	43,6	1,9	46,9	-5,4
FP30	37,1	45,77	-23,37	46,51	-25,35	38,1	-2,6	38,6	-4,0
MOY			32,29		6,91		3,93		3,87

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes représentant les corrélations proposées dans le cas des cinq familles étudiées, montrent qu'à nombre d'atome de carbone constant, les enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs augmentent des i-paraffines aux aromatiques en passant par les oléfines, les n-paraffines et les naphthènes. Pour des nombres d'atomes de carbone élevés, les chaleurs de vaporisation des naphthènes deviennent les plus faibles et celles des n-paraffines les plus élevées. La corrélation proposée est comparée aux méthodes de contributions de groupes de la littérature. La corrélation proposée permet le lissage des données de référence avec des écarts qui ne dépassent pas 1% en moyenne. La corrélation de Zidelkheir et Chitour (1993) présente des écarts importants, en particulier dans le cas des hydrocarbures aromatiques

Par le biais de la règle d'additivité, nous avons appliqué la corrélation proposée au calcul des enthalpies de vaporisation des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Nous avons comparé ces résultats à ceux trouvés par les méthodes empiriques de Riazi et Daubert (1987) et de Nerst-Bingham. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont comparables à ceux fournis par notre corrélation ; et, en terme d'écart moyen absolu, par rapport à la méthode de Riazi-Daubert prise comme référence, nous remarquons que les deux méthodes, celle proposée et celle de Nerst-Bingham sont équivalentes.

D. Chaleur de combustionI. PARTIE THEORIQUE**I. 1. Définition et mesure**

La chaleur de combustion est la chaleur libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète d'un produit conduisant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Dans le domaine pétrolier, le terme pouvoir calorifique est généralement utilisé pour désigner l'opposé de la chaleur de combustion qui est une grandeur négative, soit : pouvoir calorifique = - Hc

Une distinction est faite entre pouvoir calorifique supérieur (PCS=- Hc(gross)) et pouvoir calorifique inférieur (PCI= Hc(net)) selon que l'eau formée se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux.

En prenant en compte l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 25°C (Hv=2443 KJ/Kg), les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur sont liés par la relation empirique suivante rapportée par Wauquier (1994) :

$$PCI=PCS-220 W_{H} \quad (2.D.1)$$

W_{H} représente la teneur massique en hydrogène.

La mesure expérimentale de la chaleur de combustion s'effectue selon des méthodes normalisées : *NF M07-030, *ASTM D240-64.

La mesure de cette propriété consiste à brûler un échantillon de produit dans une bombe calorimétrique sous atmosphère d'oxygène. La chaleur dégagée au cours de la réaction de combustion est calculée à partir de l'élévation de température du milieu et des caractéristiques calorifiques de l'appareillage.

I. 2. Chaleurs de combustion des corps purs

Il est possible de calculer leurs chaleurs de combustion à partir de leurs chaleurs de formation extraites des tables de données thermodynamiques ; ou bien, en utilisant des corrélations telle que celle de Cardozo (1986) basée sur le principe de contributions de groupes.

Auteurs	Equations	Paramètre
A partir des enthalpies de formations	$H_c = H_f(\text{produits}) - H_f(\text{réactifs})$	(2.D.2)
Cardozo (1986)	$H_c(g) = -198.42 - 615.14(N + \sum \delta N)$	(2.D.3) g désigne l'état gazeux
	$H_c(l) = -196.98 - 610.13(N + \sum \delta N)$	(2.D.4) l désigne l'état liquide
	$H_c(s) = -206.21 - 606.56(N + \sum \delta N)$	(2.D.5) s désigne l'état solide
		δN : incrément
Skander et Chitour (1997)	$H_c = a + b.N + c.N^2 + d.N^3$	(2.D.6) a, b, c, d constantes

I. 2. Chaleurs de combustion des mélanges de corps purs

La chaleur de combustion est une propriété additive en moles :

$$H_{c_{\text{mel}}} = \sum x_i \cdot H_{c_i} \quad (2.D.7)$$

H_{c_i} et x_i sont respectivement l'enthalpie de combustion et la fraction molaire du constituant i dans le mélange. Par analogie, le pouvoir calorifique des mélanges peut être obtenu en utilisant la même règle d'additivité.

I. 3. Chaleurs de combustion des fractions pétrolières

Les chaleurs de combustion des fractions pétrolières liquides peuvent être déterminés par lecture sur l'abaque rapportée par Wuithier (1972) donnant le PCS en fonction du K_{uop} et de la densité, ou encore celle établie par Maxwell (1961) qui permet d'estimer le PCS et le PCI connaissant la densité de la fraction.

Plusieurs équations sont également disponibles et permettent d'estimer les pouvoirs calorifiques des fractions pétrolières.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$H_c = H_{c_p} \cdot X_p + H_{c_N} \cdot X_N + H_{c_A} \cdot X_A$	(2.D.8)
Armstrong et coll. (1962)	$H_c(\text{net}) = 17.909 + 0.10976 \cdot (\text{PA} \times \text{API})$	(2.D.9)
Merghache et Chitour 1 (1995)	$H_c(\text{gross}) = -354.75 + 187.854T_{\text{mav}} - 1.10893T_{\text{mav}}^2 + 0.0028094T_{\text{mav}}^3 - 2.59881E - 6T_{\text{mav}}^4$	(2.D.10)
Merghache et Chitour 2 (1995)	$H_c(\text{gross}) = -1.97244 \times 10^7 + 9.84058 \times 10^7 \text{SpGr} - 1.83902 \times 10^8 \text{SpGr}^2 + 1.52664 \times 10^8 \text{SpGr}^3 - 4.75006 \times 10^7 \text{SpGr}^4$	(2.D.11)

II. PARTIE CALCUL**II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$Pct = A + B * \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D * \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F * \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							
	A	B	C	D	E	F	G	R ²
NP	-152,77	95,7243	57,916625	-26,13	119,659	3,13198	-107,081	1,00000
NA	-174,29	105,705	75,092459	-28,382	128,342	3,33839	-123,518	1,00000
FAMILLES AR	-434,89	259,643	166,67807	-67,023	352,349	6,95756	-315,357	0,99999
OL	-69,074	54,6061	13,721302	-17,613	48,2124	2,5269	-31,223	1,00000
IP	-214,6	131,032	85,693019	-34,911	165,061	3,99151	-150,375	1,00000

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,033	0,094
	SKANDER et COLL (1997)	0,050	0,380
	CARDOZO(1986)	0,100	0,310
NA	AIBA et COLL (1998)	0,011	0,023
	SKANDER et COLL (1997)	0,050	0,160
	CARDOZO(1986)	0,080	0,220
AR	AIBA et COLL (1998)	0,077	0,209
	SKANDER et COLL (1997)	0,060	0,170
	CARDOZO(1986)	0,080	0,170
OL	AIBA et COLL (1998)	0,024	0,084
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,130
	CARDOZO(1986)	0,430	1,040
IP	AIBA et COLL (1998)	0,018	0,112
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,160
	CARDOZO(1986)	0,230	0,320

Nc	Pcs(NP) 10 ⁹ (kJ/kmol)	Pesc(NI)	Err	Pcs(NA) 10 ⁹ (kJ/kmol)	Pesc(NA)	Err	Pcs(AR) 10 ⁹ (kJ/kmol)	Pesc(AI)	Err	Pcs (OI) 10 ⁹ (kJ/kmol)	Pesc(OI)	Err	Pcs (IP) 10 ⁹ (kJ/kmol)	Pesc(IP)	Err
6	3,855	3,854	0,021		3,613		3,136	3,134	0,049	4,004	4,004	0,012	4,158	4,157	0,008
7	4,465	4,468	0,065	4,257	4,257	0,004	3,734	3,741	0,183	4,658	4,656	0,036	4,812	4,814	0,041
8	5,074	5,073	0,012	4,871	4,871	0,008	4,345	4,340	0,119	5,312	5,312	0,005	5,466	5,463	0,051
9	5,685	5,682	0,049	5,480	5,480	0,006	4,954	4,949	0,107	5,965	5,967	0,027	6,119	6,117	0,035
10	6,294	6,292	0,031	6,090	6,089	0,016	5,564	5,563	0,024	6,619	6,621	0,023	6,773	6,775	0,035
11	6,904	6,904	0,001		6,699		6,174	6,177	0,054	7,273	7,273	0,006	7,427	7,435	0,112
12	7,514	7,515	0,014		7,309		6,784	6,789	0,082	7,927	7,926	0,012	8,100	8,094	0,074
13	8,123	8,125	0,031		7,919		7,393	7,398	0,068	8,581	8,579	0,024	8,756	8,753	0,034
14	8,733	8,735	0,030		8,530		8,003	8,005	0,031	9,234	9,232	0,028	9,411	9,410	0,010
15	9,342	9,345	0,025		9,140		8,613	8,611	0,015	9,888	9,886	0,023	10,067	10,067	0,003
16	9,952	9,953	0,020	9,749	9,751	0,019	9,222	9,218	0,052	10,542	10,541	0,010	10,722	10,723	0,008
17	10,562	10,562	0,004		10,362		9,832	9,825	0,073	11,196	11,197	0,009	11,378	11,379	0,009
18	11,172	11,169	0,026		10,972		10,442	10,434	0,074	11,850	11,854	0,032	12,033	12,034	0,007
19	11,781	11,776	0,041		11,583		11,051	11,047	0,039	12,504	12,511	0,058	12,688	12,689	0,004
20	12,391	12,383	0,067	12,197	12,195	0,023	11,661	11,663	0,013	13,157	13,168	0,084	13,344	13,344	0,001
21		12,989			12,806		12,271	12,283	0,094	13,836	13,826	0,071	13,999	13,999	0,001
22		13,594			13,417		12,880	12,907	0,209	14,491	14,484	0,047	14,654	14,654	0,002
23		14,199			14,028		13,560	13,536	0,178	15,146	15,142	0,027	15,310	15,309	0,003
24	14,790	14,804	0,094		14,639		14,170	14,170	0,003	15,801	15,799	0,010	15,965	15,965	0,002
25		15,408		15,248	15,250	0,012		14,808		16,456	16,456	0,003	16,620	16,620	0,002
26		16,011			15,860			15,452		17,111	17,113	0,011	17,276	17,275	0,001
27		16,614			16,470			16,100		17,766	17,768	0,014	17,931	17,931	0,000
28	17,220	17,215	0,028		17,080			16,753		18,421	18,423	0,011	18,586	18,586	0,001
29		17,816			17,689			17,411		19,076	19,076	0,003	19,241	19,241	0,001
30		18,416		18,299	18,298	0,003		18,073		19,731	19,729	0,010	19,896	19,896	0,000
		MOY	0,033		MOY	0,011		MOY	0,077		MOY	0,024		MOY	0,018
		MAX	0,094		MAX	0,023		MAX	0,209		MAX	0,084		MAX	0,112

TABLEAU 2.D.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA CHALEURS DU POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR DES HYDROCARBURES

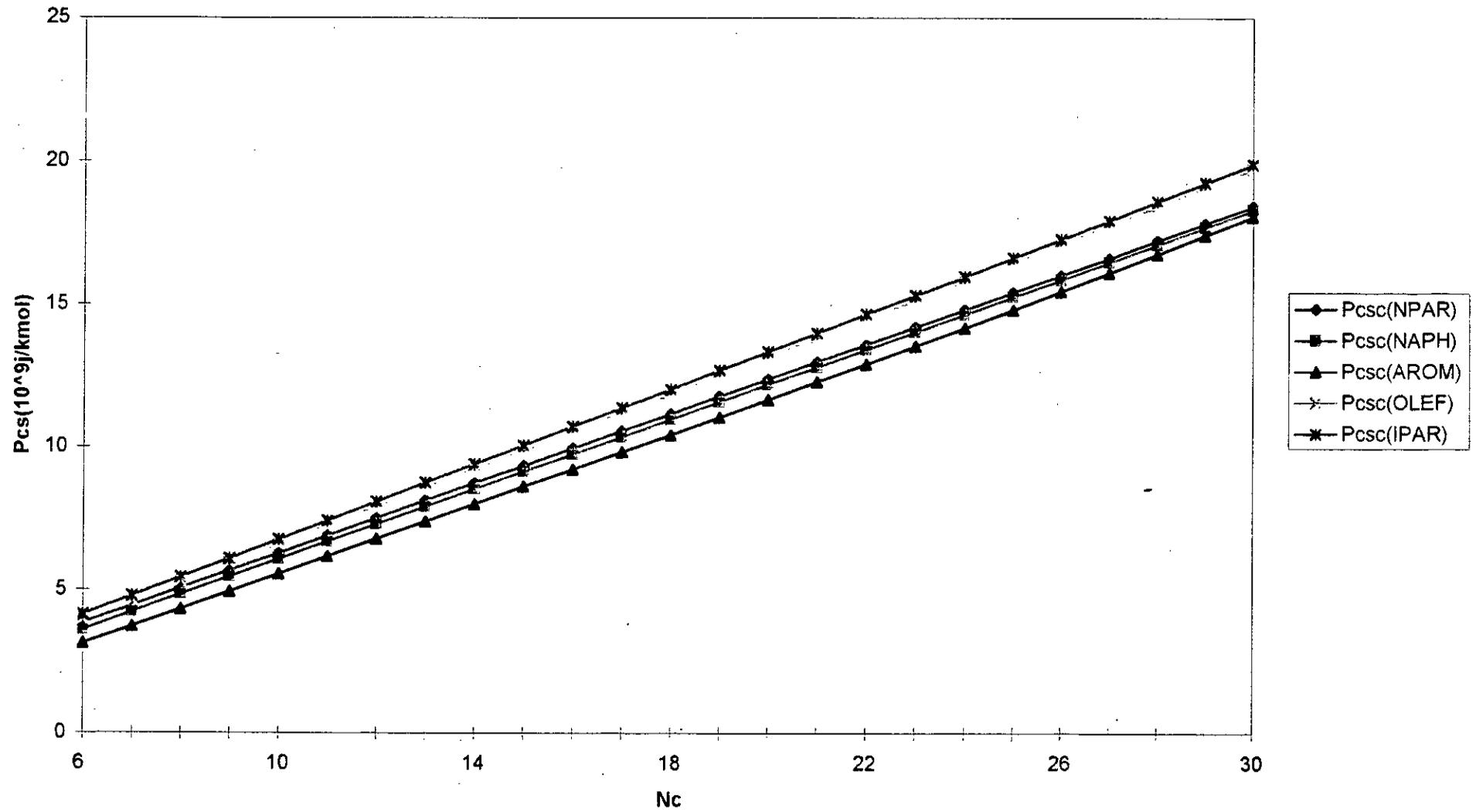
POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c 

Tableau 2.D.2: Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Merghache et Coll (1)	Dev (%)	Merghache et Coll (2)	Dev (%)	Wuithier	Dev (%)	Armstrong et coll,	Dev (%)
M1	4390,4	4087,10	6,91	4395,0	-0,10	3958,9	9,8	4142,1	5,7	4768,4	-8,6	4789,6	-9,1
M2	4746,8	4456,35	6,12	4750,8	-0,08	4889,2	-3,0	4937,41	-4,0	4994,3	-5,2	5055,6	-6,5
M3	4146,6	3865,34	6,78	4149,6	-0,07	3735,7	9,9	4375,3	-5,5	4451,8	-7,4	4490,1	-8,3
M4	4186,7	3915,33	6,48	4189,5	-0,07	3940,8	5,9	4425,6	-5,7	4459,2	-6,5	4509,2	-7,7
M5	4668,4	4356,96	6,67	4671,0	-0,06	4584,8	1,8	4864,6	-4,2	4946,7	-6,0	4986,6	-6,8
M6	4797,2	4490,22	6,40	4800,8	-0,08	4872,3	-1,6	5028,3	-4,8	5112,5	-6,6	5155,8	-7,5
M7	6301,7	5882,03	6,66	6302,2	-0,01	6643,9	-5,4	6388,4	-1,4	6585,3	-4,5	6627,9	-5,2
MOY			6,57		0,07		5,34		4,47		6,40		7,30

Tableau 2.D.3: Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions pétrolières

FP	Wuithier	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Merghache et Coll (2)	Dev (%)	Merghache et Coll (1)	Dev (%)	Armstrong et Coll,	Dev (%)
FP1	4793,6	3875,61	19,15	4713,4	1,7	2151,3	55,1	3672,3	23,4	4804,5	-0,2
FP2	5173,5	4202,48	18,77	5110,5	1,2	4016,2	22,4	4478,6	13,4	5186,6	-0,3
FP3	5256,6	4562,43	13,21	5247,5	0,2	4959,8	5,6	4830,5	8,1	5280,9	-0,5
FP4	6024,2	5409,84	10,20	6039,6	-0,3	5860,8	2,7	5972,7	0,9	6059,1	-0,6
FP5	4431	4283,27	3,33	4362,8	1,5	930,2	79,0	2933,2	33,8	4443,9	-0,3
FP6	4379,9	4280,16	2,28	4351,6	0,6	2731,2	37,6	3063,7	30,1	4397,9	-0,4
FP7	5552,9	5209,73	6,18	5495,5	1,0	4904,3	11,7	5122,0	7,8	5568,1	-0,3
FP8	6156,1	5742,52	6,72	6118,8	0,6	5884,9	4,4	6011,1	2,4	6178,3	-0,4
FP9	4793,5	4551,31	5,05	4703,4	1,9	1651,4	65,5	3621,6	24,4	4803,3	-0,2
FP10	5039,1	4771,32	5,31	4968,4	1,4	3433,9	31,9	4202,1	16,6	5050,9	-0,2
FP11	5389,9	5085,58	5,65	5344,6	0,8	4784,8	11,2	4909,1	8,9	5406,9	-0,3
FP12	5736,8	5376,36	6,28	5691,1	0,8	5316,4	7,3	5429,9	5,3	5755,0	-0,3
FP13	5665,8	5367,81	5,26	5674,9	-0,2	5501,8	2,9	5492,6	3,1	5696,9	-0,5
FP14	4586	4387,38	4,33	4500,5	1,9	761,8	83,4	3191,2	30,4	4596,9	-0,2
FP15	5058,4	4780,82	5,49	4981,5	1,5	3293,6	34,9	4210,5	16,8	5069,3	-0,2
FP16	5419,8	5101,45	5,87	5365,2	1,0	4706,2	13,2	4923,7	9,2	5435	-0,3
FP17	5617,7	5275,73	6,09	5572,2	0,8	5146,5	8,4	5257,9	6,4	5635,5	-0,3
FP18	5734,4	5374,18	6,28	5688,8	0,8	5314,4	7,3	5427,0	5,4	5752,7	-0,3
FP19	6069,4	5666,37	6,64	6032	0,6	5786,5	4,7	5901,1	2,8	6091,1	-0,4
FP20	6237,1	5391,95	13,55	6228,3	0,1	6039,6	3,2	6175,2	1,0	6266,6	-0,5
FP21	7381	6484,22	12,15	7384,4	0,0	7117,6	3,6	7418,1	-0,5	7421,8	-0,6
FP22	7426,6	6855,55	7,69	7443,9	-0,2	7168,1	3,5	7491,3	-0,9	7473,9	-0,6
FP23	7205,8	6671,43	7,42	7175,2	0,4	6942,9	3,6	7194,4	0,2	7236,1	-0,4
FP24	7907,3	7310,07	7,55	7860,9	0,6	7593,5	4,0	7886,0	0,3	7943,7	-0,5
FP25	8319,7	7710,88	7,32	8299,2	0,2	7981,4	4,1	8297,1	0,3	8364,6	-0,5
FP26	8955,3	8315,33	7,15	8949,3	0,1	8581,7	4,2	8902,8	0,6	9008,3	-0,6
FP27	6826,7	6377,18	6,58	6836,7	-0,1	6608,2	3,2	6867,9	-0,6	6865,3	-0,6
FP28	7986,1	7433,60	6,92	7999,3	-0,2	7686,6	3,7	8017,4	-0,4	8036,1	-0,6
FP29	8120,5	7590,79	6,52	8172,6	-0,6	7838,6	3,5	8180,0	-0,7	8180,7	-0,7
FP30	6259,9	5849,64	6,55	6240,7	0,3	6044,7	3,4	6179,3	1,3	6287,1	-0,4
MOY			7,72		0,72		17,64		8,53		0,41

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes représentant les variations de l'enthalpie de combustion en fonction du nombre d'atome de carbone montrent que la corrélation établie pour l'estimation des pouvoirs calorifiques supérieurs des hydrocarbures purs permet une bonne estimation des données de référence. Les valeurs de cette propriété croissent avec le nombre d'atomes de carbone et à nombre d'atome de carbone constant, elles augmentent des aromatiques vers les n-paraffines. Les i-paraffines, les 1-oléfines et les hydrocarbures naphténiques sont intermédiaires.

La corrélation proposée est comparée aux données de référence, Les écarts fournis par cette dernière sont plus faibles, sinon similaires à ceux enregistrés dans les cas de la corrélation de Cardozo (1986) et ce pour toutes les familles chimiques.

L'application de la corrélation proposée pour le pouvoir calorifique supérieur aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue a donné des résultats acceptables par rapport aux valeurs des PCS obtenus en appliquant la règle d'additivité aux données des tables. Les autres méthodes empiriques citées dans la littérature ont donné des résultats comparables à ceux de référence avec des écarts en moyenne inférieurs à 7% (Tableau 2.D.2). Parmi ces différentes méthodes empiriques, celle proposée par Skander et Chitour (1997), Merghache-Chitour 2 (1995) sont celles qui se rapproches le plus de la référence. Les écarts fournis par l'abaque de Wuithier et la corrélation de Armstrong et coll. sont du même ordre (6,5%).

Nous avons estimé les pouvoirs calorifiques des 30 fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes en utilisant la corrélation proposée ainsi que d'autres méthodes empiriques de la littérature. En prenant comme référence les résultats donnés par l'abaque de Wuithier, nous avons évalué les écarts enregistrés par chaque méthode par rapport à cette méthode de référence. Les écarts représentés sur le tableau (2.D.3) montrent que la corrélation proposée et les corrélations de Skander et Chitour, Armstrong et coll. sont celles qui se rapprochent le plus de la méthode de référence. Les deux autres méthodes, soient celles de Merghache et Chitour (1995), ont enregistré des écarts élevés dans le cas des fractions légères.

E. LA CONDUCTIVITE THERMIQUE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

La conductivité thermique exprime le flux de chaleur dans un milieu, rapporté à l'unité de temps, de surface Perpendiculaire à la direction du flux et du gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie. La conductivité thermique des liquides est généralement indépendante de la pression, sauf au voisinage du point critique ou le liquide devient similaire à un gaz dense. Celle des gaz est étroitement liée à la pression du gaz. Dans ce chapitre nous nous intéressons à conductivité des liquides, et nous donnons les corrélations les plus fiables pour l'estimation de cette propriété ; celles-ci ne sont pas nombreuses dans le cas de cette Propriété.

I. 1. Conductivité thermique des corps purs

Auteur	Equation	Paramètres
I. KERN	$\lambda = (0.06775/SG) \cdot (1.0096 - 0.0003 \cdot T)$ $\lambda = (0.0147712 + 4.200877 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2.775929 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 - 9.733351 \cdot 10^{-14} \cdot T^3) + (-1.888013 \cdot 10^{-3} - 3.1682262 \cdot 10^{-6} \cdot T) \cdot \log(M)$	λ (btu/hr.ft ² . °F/ft), T(°F) M (g/mol) Pour les vapeurs à 1(atm)
SATO-REIDEL	$\lambda = 2.64 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-1/2}$	M : masse molaire
PRAUSNITZ	$\lambda = \lambda_{LB} \cdot (C_p/C_b) \cdot (\rho/\rho_b)^{-4/3} \cdot (T_{eb}/T)$	C _p du liquide à T et T _{eb} en g.mol/cm ³

II. PARTIE CALCUL

II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$Cil = A + B * \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D * \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F * \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

		PARAMETRES							
		A	B	C	D	E	F	G	R ²
FAMILLES	NP	13,34647	-7,22576	-5,89459892	1,690289	-10,759	-0,146274	10,21668	0,997013
	NA	0,479393	-0,08332	-0,39935297	-	-	-	-	0,881627
	AR	51,15833	-27,3738	-23,8330264	6,350318	-42,8977	-0,55356	43,10266	0,911547

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,325	1,051
NA	AIBA et COLL (1998)	0,970	2,152
AR	AIBA et COLL (1998)	0,691	2,455

Nc	Ctl (NP) (w/m)	Ctlc(NP) (w/m)	Erreur	Ctl (NA) (w/m)	Ctlc (NA) (w/m)	Erreur	Ctl (AR) (w/m)	Ctlc(AR) (w/m)	Erreur
6	0,119637	0,119720	0,070		0,107228		0,143335	0,143504	0,118
7	0,124706	0,124365	0,274	0,110828	0,112041	1,094	0,132359	0,131518	0,635
8	0,127741	0,127985	0,191	0,116603	0,114094	2,152	0,128907	0,129642	0,570
9	0,130328	0,130409	0,062	0,114471	0,114576	0,092	0,127929	0,128817	0,695
10	0,131800	0,132165	0,277	0,112675	0,114114	1,277	0,127360	0,127762	0,316
11	0,133830	0,133665	0,123		0,113067		0,128292	0,126653	1,278
12	0,135385	0,135145	0,177		0,111649		0,128942	0,125777	2,455
13	0,137086	0,136717	0,269		0,109995		0,122613	0,125291	2,185
14	0,137972	0,138419	0,324		0,108193		0,123368	0,125230	1,509
15	0,141195	0,140248	0,671		0,106300		0,125317	0,125544	0,181
16	0,142177	0,142180	0,002	0,104603	0,104356	0,237	0,126317	0,126144	0,137
17	0,143253	0,144184	0,650		0,102387		0,127653	0,126921	0,573
18	0,146590	0,146225	0,249		0,100412		0,128393	0,127766	0,489
19	0,146730	0,148272	1,051		0,098444		0,128663	0,128573	0,069
20	0,151257	0,150293	0,637		0,096493		0,129381	0,129250	0,102
21		0,152264			0,094564		0,130154	0,129712	0,340
22		0,154162			0,092663		0,129021	0,129890	0,674
23		0,155966			0,090791		0,129195	0,129725	0,410
24	0,158219	0,157663	0,351		0,088950		0,129690	0,129168	0,403
25		0,159239			0,087143			0,128179	
26		0,160683			0,085369			0,126726	
27		0,161987			0,083628			0,124786	
28	0,162895	0,163146	0,154		0,081920			0,122339	
29		0,164154			0,080246			0,119372	
30		0,165009			0,078603			0,115876	
		MOY	0,325		MOY	0,970		MOY	0,691
		MAX	1,051		MAX	2,152		MAX	2,455

TABLEAU 2.E.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES HYDROCARBURES

CONDUCTIVITE THERMIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

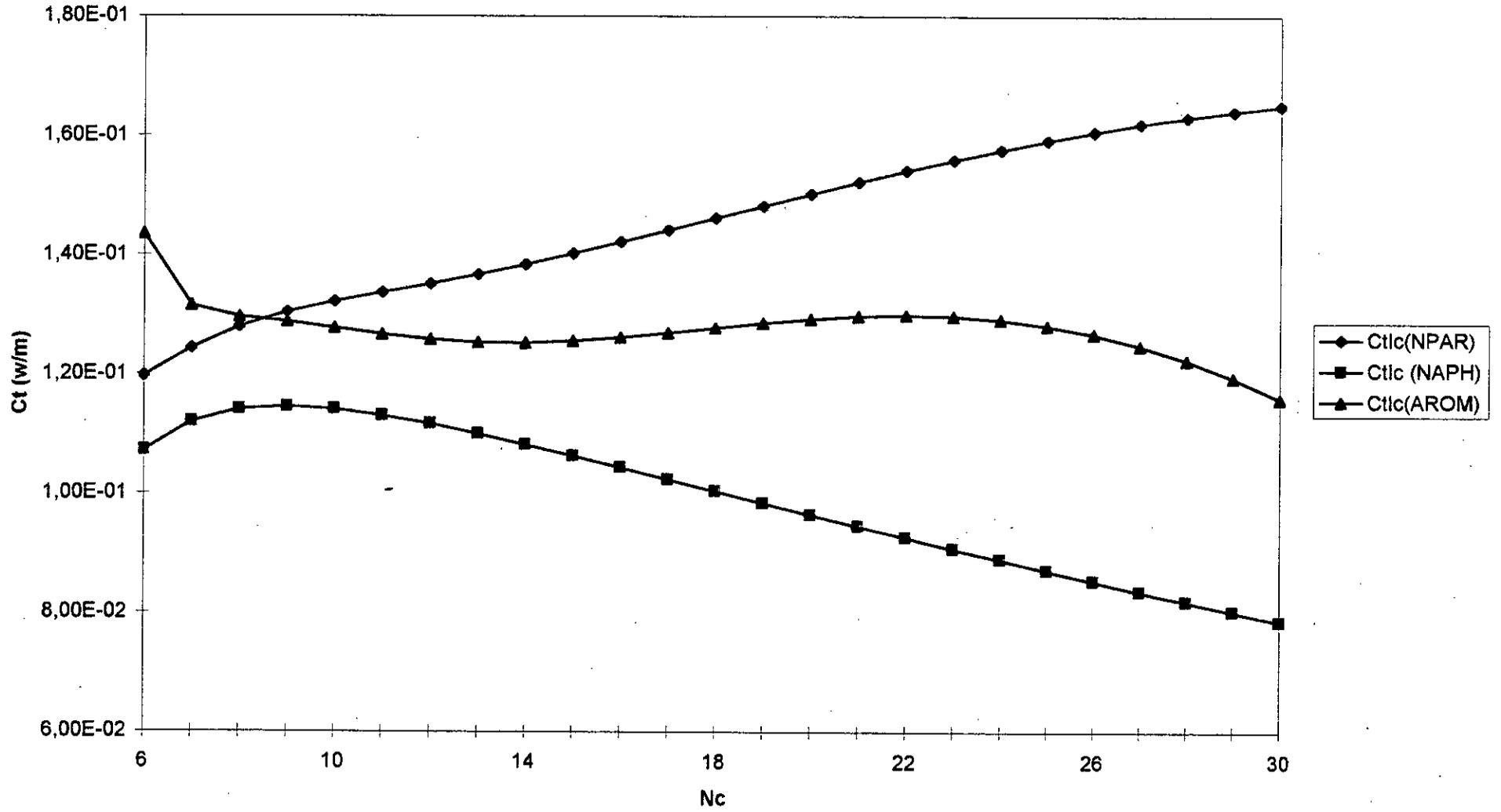


Tableau 2.E.2: calcul des conductivités thermiques des mélange d'hydrocarbures

N°	Theorie	Aiba et coll	Dev (%)
M1	0,1209	0,1212	-0,25
M2	0,1233	0,1231	0,19
M3	0,1211	0,1214	-0,19
M4	0,1229	0,1230	-0,07
M5	0,1232	0,1227	0,38
M6	0,1243	0,1238	0,40
M7	0,1247	0,1248	-0,06
MOY			0,22

Tableau 2.E.3: calcul des conductivités thermiques des fractions pétrolières

FP	Aiba et coll
FP1	0,1174
FP2	0,1216
FP3	0,1216
FP4	0,1239
FP5	0,1225
FP6	0,1230
FP7	0,1263
FP8	0,1267
FP9	0,1241
FP10	0,1251
FP11	0,1261
FP12	0,1265
FP13	0,1264
FP14	0,1232
FP15	0,1252
FP16	0,1261
FP17	0,1264
FP18	0,1265
FP19	0,1268
FP20	0,1272
FP21	0,1280
FP22	0,1242
FP23	0,1264
FP24	0,1259
FP25	0,1254
FP26	0,1249
FP27	0,1264
FP28	0,1255
FP29	0,1251
FP30	0,1267

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation proposée montre que la conductivité thermique des hydrocarbures purs augmentent avec le nombre d'atomes de carbone pour Les hydrocarbures de type n-paraffines qui ont les conductivités thermiques les plus élevés et diminue pour les naphtés qui ont les plus bases valeurs de conductivité. Pour les aromatiques une irrégularité est observée.

Nous avons n'avons pas pu comparer la corrélation proposée aux méthodes de contributions de groupes, du fait des non-disponibilité de ces dernières. Les écarts enregistrés par notre méthode par rapport aux données des tables sont inférieurs à 1% en moyenne pour toutes les familles. L'écart maximum enregistré est pour les aromatiques (2.45%).

La corrélation proposée pour le calcul de la conductivité thermique a été utilisée pour estimer les conductivités thermiques des mélanges d'hydrocarbures en admettant l'additivité de cette propriété. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau de comparaison, nous n'avons pas pu tester la corrélation proposée par le manque des données de référence.

Les conductivités thermiques des 30 fractions pétrolières étudiées dans le cadre de cette étude sont estimées par la corrélation proposée précédemment pour la conductivité thermique des corps purs et ce par l'intermédiaire des hypothèses des pseudocomposés et d'additivité. Comme pour les mélanges d'hydrocarbures à savoir le manque de donnée de référence nous avons présenté uniquement les écarts enregistrés par notre corrélation en attendant que d'autres méthodes empiriques soient développés.

F. ENTHALPIE DE FUSION

I. PARTIE THEORIQUE

I.1.Définition

La fusion d'un corps est définie comme étant le passage de ce dernier de l'état solide vers l'état liquide sous l'effet de la chaleur. Chaque corps possède un point de fusion qui est la température précise ou un corps pur commence à passer de l'état solide à l'état liquide et qu'il conserve tant que la fusion n'est pas terminée. Pour les corps cristallisés, le passage est discontinu ce phénomène est soumis aux lois suivantes :

*sous une même pression, un corps pur entre toujours en fusion à la même température dite point de fusion

*La température demeure invariable pendant toute la durée de la fusion.

Bien que la température reste fixe pendant la fusion d'un corps pur, il faut lui fournir de la chaleur pour le fondre, on nome chaleur latente de fusion la quantité de chaleur que doit absorber l'unité de masse d'un solide pour passer à l'état liquide sans variation de température, il est bien de noter que la plupart des solides augmentent de volume en fondant.

II. PARTIE CALCUL

II. 1. ÉTABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$H_{fu} = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

		PARAMETRES							
		A	B	C	D	E	F	G	R^2
FAMILLES	NP	-73347,49	38561,01	36071,3328	-8763,211	59393,22	748,5054	-60609,81	0,88961
	NA	-486,5451	127,1299	478,714581	-	-	-	-	0,99972
	AR	8792,395	-4862,112	-3921,37411	1154,932	-7290,404	-100,1096	7228,391	0,99925

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	16,712	28,699
NA	AIBA et COLL (1998)	1,695	3,684
AR	AIBA et COLL (1998)	2,643	14,009

Nc	Hfu(NP) (10 ⁶ J/km) ⁶ J/kmol)	Hfuc(N) (10 ⁶ J/km) ⁶ J/kmol)	Err	Hfu(NA) (10 ⁶ J/km) ⁶ J/kmol)	Hfuc(N) (10 ⁶ J/km) ⁶ J/kmol)	Err	Hfu(AR) (10 ⁶ J/km)	Hfuc(A) (10 ⁶ J/kmol)	Err
6	13,080	12,103	7,467		8,417		9,866	9,784	0,832
7	14,050	18,035	28,366	6,751	6,849	1,450	6,636	7,237	9,057
8	20,740	16,841	18,800	8,334	8,027	3,684	9,180	7,894	14,009
9	15,470	18,074	16,832	10,370	10,660	2,798	9,268	9,722	4,901
10	28,710	21,787	24,115	14,160	14,085	0,527	11,220	12,167	8,442
11	22,180	26,723	20,480		17,939		15,240	15,034	1,350
12	36,840	31,881	13,461		22,010		18,400	18,220	0,978
13	28,500	36,679	28,699		26,174		21,800	21,647	0,702
14	45,070	40,851	9,361		30,354		26,000	25,248	2,892
15	34,590	44,329	28,155		34,504		28,870	28,964	0,326
16	53,358	47,159	11,617	38,600	38,594	0,017	32,600	32,744	0,443
17	40,164	49,448	23,116		42,606		36,000	36,544	1,512
18	61,706	51,326	16,821		46,531		40,200	40,328	0,317
19	45,810	52,931	15,545		50,364		43,900	44,063	0,372
20	69,870	54,395	22,149		54,101		47,700	47,726	0,055
21		55,838			57,743		51,500	51,296	0,396
22		57,369			61,290		55,200	54,758	0,802
23		59,083			64,746		58,300	58,097	0,348
24	54,894	61,062	11,236		68,112		60,900	61,306	0,666
25		63,374			71,391			64,375	
26		66,077			74,587			67,301	
27		69,219			77,703			70,078	
28	64,643	72,839	12,679		80,741			72,706	
29	76,567	76,970	0,526		83,705			75,182	
30	88,826	81,634	8,096		86,598			77,507	
		MOY	16,712		MOY	1,695		MOY	2,643
		MAX	28,699		MAX	3,684		MAX	14,009

TABLEAU 2.F.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES HYDROCARBURES

ENTHALPIE DE FUSION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

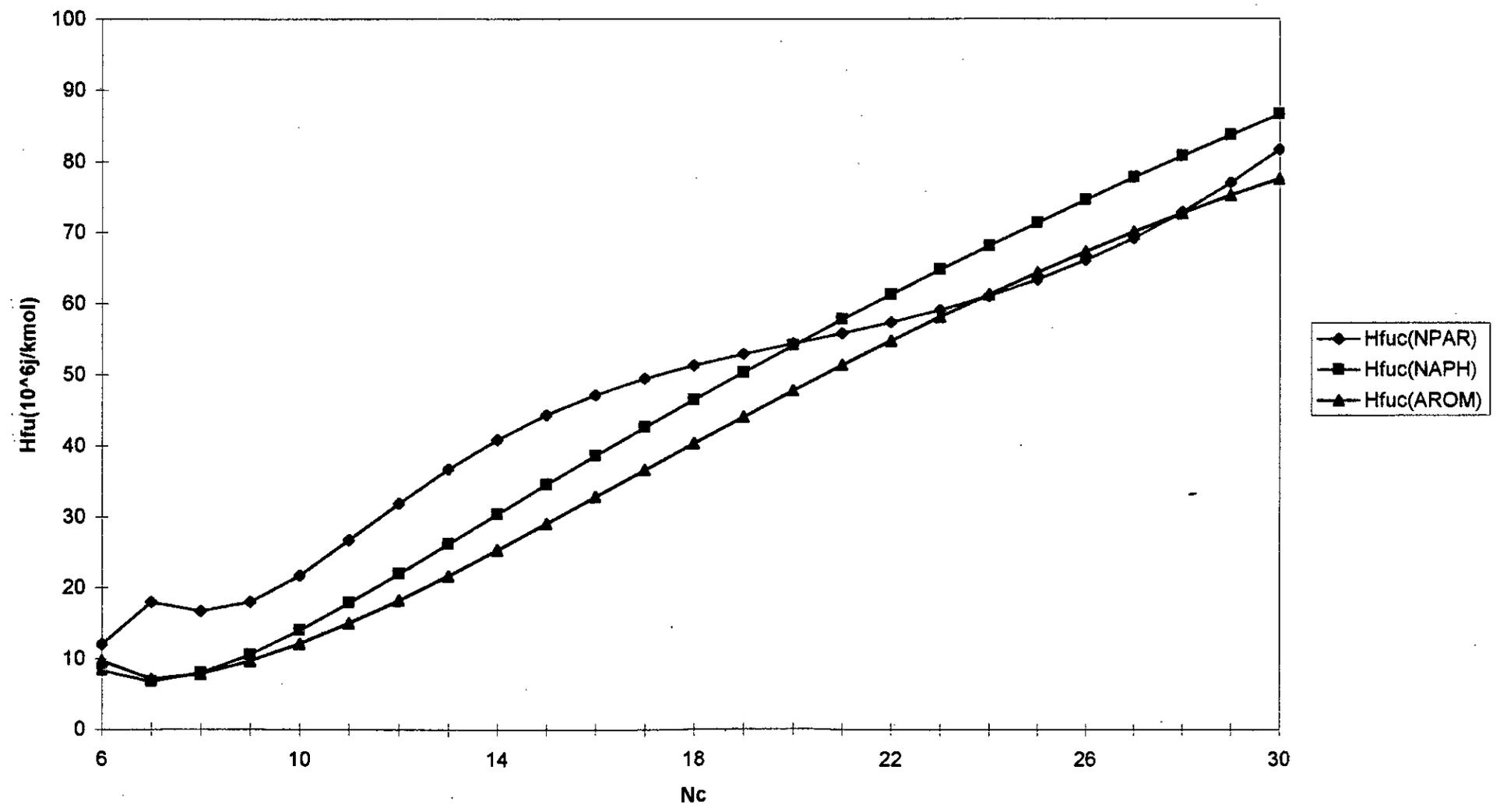


Tableau 2.F.2: calcul des enthalpies de fusion des mélanges d'hydrocarbures

N°	Theorie	Aiba et coll	Dev (%)
M1	11,15	12,07	-8,28
M2	10,33	9,37	9,28
M3	10,43	9,35	10,34
M4	9,89	11,14	-12,73
M5	11,79	11,81	-0,15
M6	11,55	11,50	0,37
M7	16,46	15,98	2,96
MOY			6,30

Tableau 2.F.3: calcul des enthalpie de fusion des fractions pétrolières

FP	Aiba et coll
FP1	12,25
FP2	14,10
FP3	12,14
FP4	13,41
FP5	16,24
FP6	15,50
FP7	14,23
FP8	15,97
FP9	15,68
FP10	14,56
FP11	13,97
FP12	14,53
FP13	14,11
FP14	16,32
FP15	14,63
FP16	14,07
FP17	14,27
FP18	14,53
FP19	15,63
FP20	14,76
FP21	20,69
FP22	22,36
FP23	21,55
FP24	25,76
FP25	28,22
FP26	31,90
FP27	19,43
FP28	26,27
FP29	27,06
FP30	16,44

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons estimé l'enthalpie de fusion pour trois familles chimiques les n-paraffines, naphtés, et aromatique, la représentation graphique de l'enthalpie de fusion montre que cette dernière augmente en fonction du nombre d'atome de carbone, une anomalie due aux erreurs de calcul des données de référence de la propriété, se présente à partir de C₂₀, pour les n-paraffines ces derniers ont l'enthalpie de fusion la plus grande suivie des naphtés et des aromatiques, l'écart maximum a été enregistré par les n-paraffines.

En admettant la règle d'additivité de la propriété, nous avons estimé l'enthalpie de fusion des mélanges d'hydrocarbures, ainsi qu'aux 30 fractions pétrolières, leurs enthalpies de fusion sont estimées par la corrélation proposée précédemment, nous n'avons pas pu tester notre corrélation par le manque de données expérimentales.

PROPRIETES DE TRANSPORT**A. DENSITE****I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

La densité est le rapport de la masse d'un certain volume d'une substance à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard, généralement prise à 4°C.

La densité standard se mesure à 20°C et a pour symbole : d_4^{20}

La valeur de la densité à une température T donnée peut être ramenée à la valeur de la densité à 20°C moyennant la formule de correction suivante :

$$d_4^{20} = d_4^T \pm K(T - 20) \quad (3.A.1)$$

K est une constante qui dépend de la densité du produit à 20°C.

Pour les vapeurs, nous exprimons soit la masse volumique en Kg/m^3 , soit la densité par rapport à l'air. La masse volumique étant très sensible à la température et à la pression, l'état standard est défini par $T=25^\circ\text{C}$ et $P=1\text{atm}$.

Dans les pays anglo-saxons, on définit la specific-gravity pour deux températures identiques soit 60°F , qu'on note $\text{SpGr}_{60/60^\circ\text{F}}$. L'American Petroleum Institute utilise les degrés API, défini par :

$$^\circ\text{API} = 141.5/\text{SpGr} - 131.5 \quad (3.A.2)$$

L'influence de la pression sur la densité des liquides est importante qu'aux températures élevées. Pour tenir compte de cet effet, un coefficient d'expansion a été défini et constitue la fraction de volume développée par un liquide lorsque sa température est augmentée d'un degré. Ce coefficient d'expansion w est défini de la manière suivante :

$$d_1 / w_1 = d / w \quad (3.A.3)$$

La densité des liquides est une caractéristique facilement accessible par l'expérience, soit par l'utilisation de pycnomètres soit encore d'aréomètres. Des densimètres électroniques sont également disponibles permettant des mesures d'une grande précision.

Des méthodes normalisées sont proposées par :

* AFNOR NFT60-11 * AFNORT66-07 * ASTM D1657 * ASTM D1217

I. 2. Densités des corps purs

De nombreuses corrélations sont proposées pour l'estimation des densités des liquides saturés telles que celles de Rackett (1970) ou de Gun-Yamada (1971).

Parmi les corrélations nous citons les plus importantes :

Auteurs	Equations	Paramètres
Kitous et Chitour (1990)	$d_4^{20} = a + b \cdot Tb + c \cdot Tb^2 + d \cdot Tb^3 + e \cdot Tb^4 + f \cdot Tb^5$ (3.A.4)	a,b,c,d,e et f : constantes dépendant de la famille
Zidelkheir et Chitour (1993)	$d_4^{20} = d_4^{20}(6) - P(1 - K^{(N-6)})$ (3.A.5)	P et K constantes dépendant de la famille chimique $d_4^{20}(6)$: densité de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$d_4^{20} = a - \exp(b - cM^d)$ (3.A.6)	a,b,c et d constantes dépendant de la famille
Skander et Chitour (1997)	$d_4^{20} = a + b / (1 + (N/c)^d)$ (3.A.7)	a, b,c et d constantes dépendant de la famille

I. 2. Densités des mélanges de corps purs

La densité est une propriété additive à l'état liquide. Pour les mélanges de corps purs de composition connue, la règle d'additivité est généralement utilisée :

$$d_4^{20} = \sum d_i x_i \quad (3.A.8)$$

d_i et x_i représentent les densités et les fractions molaires des constituants dans le mélange. A l'état gazeux et à faible pression, l'hypothèse d'additivité est également valable.

I. 3. Densités des fractions pétrolières

Connaissant la composition qualitative et quantitative des fractions pétrolières, l'équation (3.A.8) permet de calculer leur densité. Dans le cas où cette composition n'aurait pas connue, la densité peut être estimée à partir de l'une des méthodes suivantes :

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$d = d_P \cdot X_P + d_N \cdot X_N + d_A \cdot X_A$ (3.A.9)	
Riazi et Daubert (1980)	$d_4^{20} = 0.982554 \times Tb \times^{0.002016} SpGr^{1.055}$ (3.A.10)	

II. PARTIE CALCUL

II.1. ÉTABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$d = A + B * \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D * \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F * \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R^2
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-4,841193	3,014578	2,54404878	-0,676974	4,1063568	0,0567217	-4,348413	0,9999067
NA	0,667736	0,054309						0,92294851
FAMILLES AR	7,260088	-3,210074	-3,25916231	0,6878791	-5,78359	-0,054535	6,271946	0,98219725
OL	0,019481	0,479416	0,16516954	-0,105326	0,1275118	0,008382	-0,271678	1,00000
IP	-2,291359	1,758011	1,1528975	-0,407755	1,9207925	0,0351227	-1,956628	0,9999852

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,129	0,271
	SKANDER et COLL (1997)	0,020	0,080
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	0,900	2,000
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,600	0,800
NA	AIBA et COLL (1998)	0,525	0,958
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	1,300
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	1,600
AR	AIBA et COLL (1998)	0,155	0,334
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,300
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	0,100	0,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	0,500
OL	AIBA et COLL (1998)	0,006	0,016
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,100
	ZIDELKEIR et CHITOUR (1993)	0,900	2,000
IP	AIBA et COLL (1998)	0,015	0,057
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,100

Nc	d20(NP)	d20c(NP)	Err	d20(NA)	d20c(NA)	Err	d20(AR)	d20c(AR)	Err	d20(OL)	dc20(OL)	Err	d20(IP)	dc20(IP)	Err
6	0,656025	0,656117	0,014		0,765045		0,873162	0,872934	0,026	0,673224	0,673228	0,000	0,653150	0,653150	0,000
7	0,681549	0,681128	0,062	0,766075	0,773417	0,958	0,864075	0,865375	0,150	0,697030	0,697003	0,004	0,678590	0,678567	0,003
8	0,699198	0,699654	0,065	0,784637	0,780668	0,506	0,863716	0,861685	0,235	0,714973	0,715034	0,009	0,697920	0,698000	0,011
9		0,714393		0,790322	0,787065	0,412	0,858849	0,859261	0,048	0,729278	0,729260	0,002	0,713500	0,713516	0,002
10	0,726585	0,726526	0,008	0,795860	0,792787	0,386	0,857164	0,857388	0,026	0,740861	0,740806	0,007	0,726400	0,726223	0,024
11	0,736477	0,736702	0,031		0,797963		0,854796	0,855861	0,125	0,750377	0,750378	0,000	0,736800	0,736817	0,002
12	0,745119	0,745343	0,030		0,802689		0,854663	0,854611	0,006	0,758419	0,758447	0,004	0,745800	0,745768	0,004
13	0,753645	0,752749	0,119		0,807036		0,854170	0,853609	0,066	0,765323	0,765344	0,003	0,753300	0,753421	0,016
14	0,759334	0,759147	0,025		0,811061		0,852899	0,852831	0,008	0,771331	0,771307	0,003	0,759900	0,760028	0,017
15	0,764695	0,764715	0,003		0,814808		0,852314	0,852255	0,007	0,776441	0,776515	0,009	0,765800	0,765785	0,002
16		0,769596		0,815356	0,818313	0,363	0,851783	0,851858	0,009	0,781183	0,781101	0,010	0,770700	0,770844	0,019
17	0,773377	0,773902	0,068		0,821605		0,851539	0,851617	0,009	0,785140	0,785172	0,004	0,775400	0,775326	0,010
18	0,777365	0,777729	0,047		0,824709		0,852335	0,851510	0,097	0,788825	0,788809	0,002	0,779500	0,779326	0,022
19	0,781281	0,781152	0,016		0,827646		0,851261	0,851516	0,030	0,792029	0,792078	0,006	0,783200	0,782923	0,035
20	0,784031	0,784237	0,026		0,830431		0,852034	0,851618	0,049	0,795073	0,795033	0,005	0,786500	0,786180	0,041
21		0,787035			0,833081		0,850844	0,851798	0,112	0,797796	0,797717	0,010	0,788700	0,789150	0,057
22		0,789591			0,835608			0,852041		0,800199	0,800167	0,004	0,791600	0,791875	0,035
23		0,791943			0,838022		0,851610	0,852335	0,085	0,802282	0,802412	0,016	0,794300	0,794391	0,012
24	0,794814	0,794123	0,087		0,840333		0,853512	0,852668	0,099	0,804524	0,804478	0,006	0,796800	0,796730	0,009
25		0,796157			0,842550			0,853029		0,806287	0,806387	0,012	0,799100	0,798917	0,023
26		0,798068			0,844680			0,853410		0,808209	0,808156	0,007	0,800900	0,800972	0,009
27		0,799876			0,846730			0,853803		0,809811	0,809801	0,001	0,802950	0,802916	0,004
28	0,801326	0,801597	0,034		0,848705			0,854201		0,811413	0,811336	0,010	0,804800	0,804762	0,005
29		0,803245			0,850611			0,854600		0,812695	0,812772	0,009	0,806550	0,806526	0,003
30		0,804833			0,852452			0,854993		0,814136	0,814119	0,002	0,808170	0,808217	0,006
		MOY	0,129		MOY	0,525		MOY	0,155		MOY	0,006		MOY	0,015
		MAX	0,271		MAX	0,958		MAX	0,334		MAX	0,016		MAX	0,057

TABLEAU 3.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA DENSITE DES HYDROCARBURES

DENSITE A 20°C DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

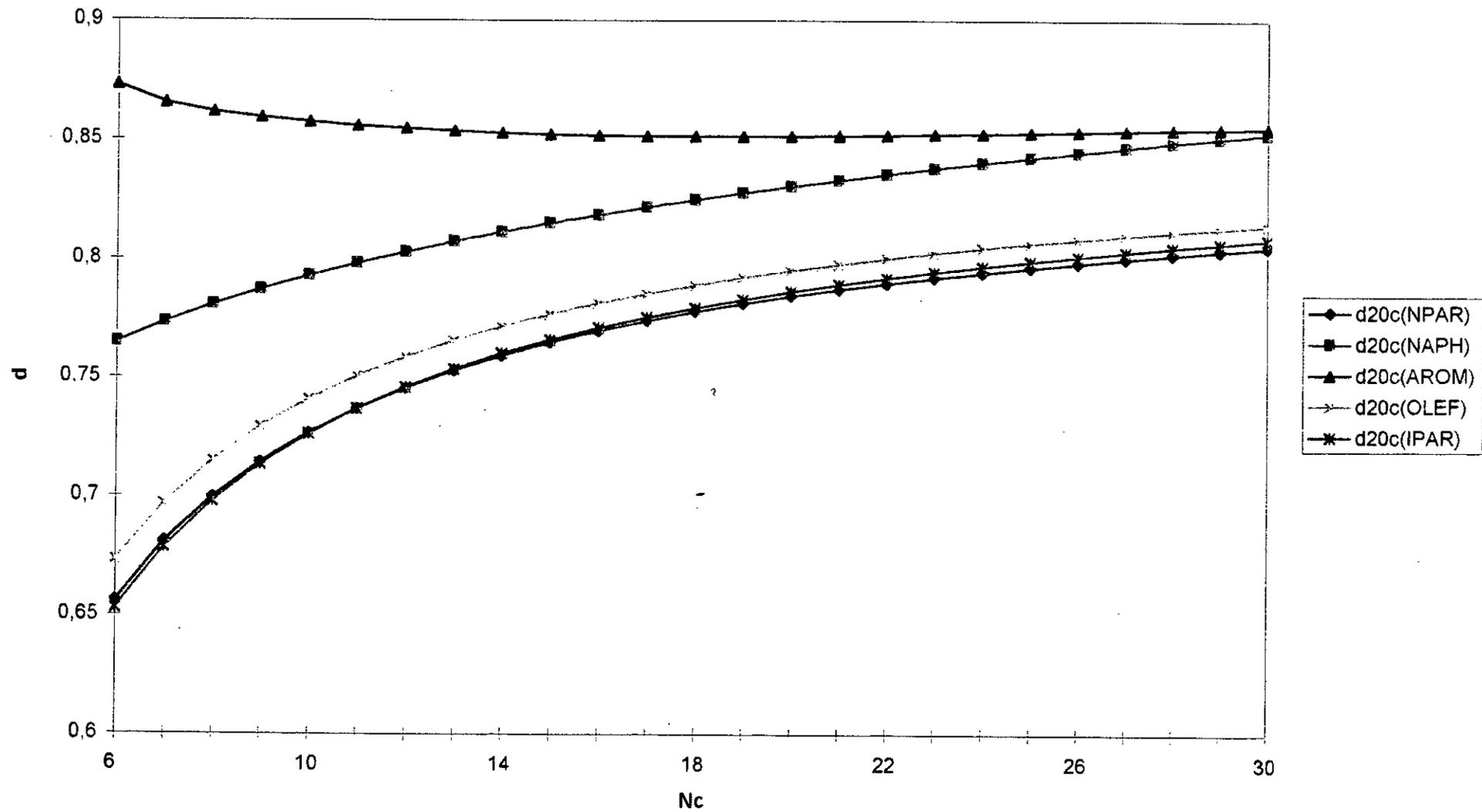


Tableau 3.A.2: Calcul des densités à 20°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
M1	0,7217	0,7205	-0,17	0,7248	0,43	0,7283	0,9
M2	0,7988	0,7962	-0,33	0,8004	0,20	0,8021	0,4
M3	0,7540	0,7497	-0,57	0,7549	0,11	0,7570	0,4
M4	0,7772	0,7732	-0,51	0,7782	0,12	0,7797	0,3
M5	0,7643	0,7600	-0,56	0,7644	0,02	0,7671	0,4
M6	0,7719	0,7689	-0,39	0,7727	0,10	0,7754	0,4
M7	0,7826	0,7781	-0,58	0,7817	-0,11	0,7848	0,3
MOY			0,44		0,16		0,44

Tableau 3.A.3: Calcul des densités à 20°C des fractions pétrolières

N°	Expérience	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0,6889	0,69648	-1,10	0,7151	-3,8	0,7160	-3,9
FP2	0,7114	0,72145	-1,41	0,7332	-3,1	0,7342	-3,2
FP3	0,7395	0,74570	-0,84	0,7490	-1,3	0,7494	-1,3
FP4	0,7682	0,77004	-0,24	0,7691	-0,1	0,7698	-0,2
FP5	0,6780	0,69706	-2,81	0,7030	-3,7	0,7030	-3,7
FP6	0,6980	0,70946	-1,64	0,7152	-2,5	0,7143	-2,3
FP7	0,7255	0,74538	-2,74	0,7450	-2,7	0,7462	-2,9
FP8	0,7490	0,76429	-2,04	0,7617	-1,7	0,7629	-1,9
FP9	0,6836	0,70838	-3,62	0,7121	-4,2	0,7132	-4,3
FP10	0,7027	0,72477	-3,14	0,7268	-3,4	0,7279	-3,6
FP11	0,7261	0,74337	-2,38	0,7436	-2,4	0,7446	-2,5
FP12	0,7357	0,75295	-2,34	0,7517	-2,2	0,7529	-2,3
FP13	0,7580	0,76294	-0,65	0,7618	-0,5	0,7623	-0,6
FP14	0,6764	0,69917	-3,37	0,7044	-4,1	0,7051	-4,2
FP15	0,7006	0,72380	-3,31	0,7258	-3,6	0,7270	-3,8
FP16	0,7228	0,74208	-2,67	0,7422	-2,7	0,7433	-2,8
FP17	0,7324	0,74982	-2,38	0,7491	-2,3	0,7502	-2,4
FP18	0,7355	0,75289	-2,36	0,7517	-2,2	0,7529	-2,4
FP19	0,7470	0,76231	-2,05	0,7601	-1,8	0,7613	-1,9
FP20	0,7623	0,75320	1,19	0,7681	-0,8	0,7690	-0,9
FP21	0,7854	0,78019	0,66	0,7845	0,1	0,7853	0,0
FP22	0,7928	0,78416	1,09	0,7907	0,3	0,7907	0,3
FP23	0,7713	0,78325	-1,55	0,7783	-0,9	0,7793	-1,0
FP24	0,7826	0,79239	-1,25	0,7907	-1,0	0,7912	-1,1
FP25	0,7930	0,79844	-0,69	0,7947	-0,2	0,7951	-0,3
FP26	0,8027	0,80474	-0,25	0,7991	0,4	0,7995	0,4
FP27	0,7794	0,78331	-0,50	0,7792	0,02	0,7800	-0,1
FP28	0,7975	0,79778	-0,04	0,7942	0,4	0,7943	0,4
FP29	0,8078	0,80194	0,73	0,7969	1,3	0,7968	1,4
FP30	0,7584	0,76948	-1,46	0,7667	-1,1	0,7677	-1,2
MOY			1,68		1,83		1,91

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes représentant la corrélation établie pour les cinq familles chimiques se confondent pratiquement avec les données expérimentales des tables, elles permettent également de constater qu'à nombre d'atomes de carbone croissant, les densités des hydrocarbures de type paraffiniques, oléfiniques et naphthéniques augmentent tandis que celles des aromatiques diminuent. Les différentes densités ont tendance à se stabiliser autour d'une valeur limite de l'ordre de 0.850 et qui correspond en fait à la densité d'un nombre élevé de groupements $-CH_2-$. Donc, à nombre d'atomes de carbone élevé, les effets de cycle et des liaisons insaturées sur les densités des hydrocarbures se trouvent pratiquement masqués.

Nous avons comparé la corrélation proposée ainsi que d'autres méthodes de contributions de groupes avec les données tirées des tables. Les écarts obtenus pour toutes les familles sont faibles. Notre corrélation ainsi que celle de Skander et Chitour (1997) donnent les écarts les plus faibles, inférieurs à 1% en moyenne pour toutes les familles.

Le calcul des densités pour les mélanges d'hydrocarbures par la méthode proposée a été effectué en nous basant sur la règle d'additivité de l'équation (3.A.8). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus à partir des données des tables. Le tableau (3.A.2) montre un bon accord entre la corrélation proposée et les valeurs des densités de référence. La méthode de Skander et Chitour a fourni, quant à elle, les écarts plus faibles ne dépassant pas 0.16%, en valeur absolue de moyenne. L'application des corrélations de Skander et Chitour et celle proposée au calcul des densités des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP de différents pétroles bruts a permis de montrer que ces deux méthodes donnent des résultats comparables et des écarts absolus moyens, par rapport à l'expérience, pratiquement identiques, de l'ordre de 1.68%.

B. VOLUME MOLAIRE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

Le volume molaire d'un corps pur est défini comme étant le volume qu'occupe une mole de ce corps à la température T, il est déterminé en utilisant la relation suivante :

$$V_M = M / d \quad (3.B.1)$$

où M est la masse molaire et d la densité à la température de mesure T.

Le comportement des corps purs est régi par les équations d'état, dans le cas des gaz parfaits l'équation d'état applicable est celle des gaz parfaits : $P \cdot V = N \cdot R \cdot T$

Pour le volume molaire de mélange d'hydrocarbures, les équations d'état : SRK, Lee-Kesler sont recommandées.

I. 2. Volumes molaires des corps purs

Les volumes molaires des corps purs peuvent être estimés à partir de l'une des méthodes

Auteurs	Equations	Paramètres
Définition	$V_M = M / d$	(3.B.2)
Tyn et Calus (1975)	$V_M = 0.285 V_C^{1.048}$	(3.B.3)
Constantinou et coll. (1995)	$V_M = 0.01211 + \sum \delta V_M$	(3.B.4) δV_M : incrément de groupe
Zidelkheir et Chitour (1993)	$V_M = a + b \cdot N$	(3.B.5) a et b constantes dépendant de la famille chimique

I. 3. Volumes molaires des mélanges de corps purs

Le volume molaire des liquides est une propriété additive en moles. Pour estimer les volumes molaires des mélanges à nombre fini de constituants, la relation suivante est applicable :

$$V_{M\text{mel}} = \sum V_{Mi} \cdot x_i \quad (2.B.6)$$

avec V_{Mi} : volume molaire du constituant i, x_i : fraction molaire

I. 4. Volumes molaires des fractions pétrolières

Les volumes molaires des fractions pétrolières sont déterminés soit à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité, soit en utilisant l'additivité, soit à partir de la corrélation de Riazi et Daubert (1980).

Auteurs	Equations	Paramètres
Définition	$V_M = M / d$	(2.B.7)
Additivité	$V_M = V_{M_P} \cdot X_P + V_{M_N} \cdot X_N + V_{M_A} \cdot X_A$	(2.B.8)
Riazi-Daubert (1980)	$V_M = 7.6211 \times 10^{-5} \times T_b^{2.1262} SpGr^{-1.8688}$	(2.B.9)

II .PARTIE CALCUL

II .1 ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$V_m = A+B*Ln(Nc)+C/Ln(Nc)^2+D*Ln(Nc)^2+E/Ln(Nc)^2+F*Ln(Nc)^3+G/Ln(Nc)^3$$

***)VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

		PARAMETRES							
		A	B	C	D	E	F	G	R^2
FAMILLES	NP	-11,3051	7,2761	3,4542945	-1,98571	9,44436	0,21465	-7,650754	0,999997
	NA	3,30617	-0,82444	-3,157229	-0,01878	-2,92202	0,0325	4,8047051	1,000000
	AR	-14,6105	8,54998	5,8450569	-2,16614	11,9255	0,21894	-10,93885	0,999996
	OL	-3,85469	2,49644	1,4040503	-0,69741	2,92527	0,08506	-2,522105	1,000000
	IP	-2,4778	1,74961	0,7708464	-0,52196	1,83925	0,06963	-1,455844	1,000000

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,038	0,090
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,800
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,900	2,100
	CONSTANTINOUC et COLL (1994)	0,200	1,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,600	0,800
NA	AIBA et COLL (1998)	0,051	0,102
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,500
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	1,600
	CONSTANTINOUC et COLL (1994)	0,400	2,300
AR	AIBA et COLL (1998)	0,066	0,158
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	1,200
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,300	2,100
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,200	2,100
	CONSTANTINOUC et COLL (1994)	0,700	2,200
OL	AIBA et COLL (1998)	0,011	0,032
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,800
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,900	2,100
	CONSTANTINOUC et COLL (1994)	0,070	0,400
IP	AIBA et COLL (1998)	0,016	0,058
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,900
	CONSTANTINOUC et COLL (1994)	0,100	0,800

Nc	Vm(NP) (m3/kmol)	Vmc(NP) (m3/kmol)	Erreur	Vm(NA) (m3/kmol)	Vmc(NA) (m3/kmol)	Erreur	Vm(AR) (m3/kmol)	Vmc(AR) (m3/kmol)	Erreur	Vm (OL) (m3/kmol)	Vmc(OL) (m3/kmol)	Erreur	Vm (IP) (m3/kmol)	Vmc(IP) (m3/kmol)	Erreur
6	0,131362	0,131348	0,011		0,118666		0,089476	0,089466	0,012	0,125013	0,125002	0,009	0,131942	0,131938	0,003
7	0,147024	0,147110	0,058	0,128192	0,128171	0,016	0,106652	0,106657	0,005	0,140868	0,140913	0,032	0,147666	0,147688	0,015
8	0,163374	0,163227	0,090	0,143036	0,143142	0,074	0,122937	0,123090	0,124	0,156951	0,156918	0,022	0,163675	0,163645	0,018
9	0,179559	0,179571	0,007	0,159758	0,159594	0,102	0,139969	0,139747	0,158	0,173107	0,173079	0,016	0,179760	0,179743	0,010
10	0,195827	0,195937	0,056	0,176266	0,176341	0,043	0,156609	0,156554	0,035	0,189334	0,189333	0,000	0,195878	0,195922	0,022
11	0,212243	0,212249	0,003		0,193046		0,173453	0,173360	0,054	0,205626	0,205633	0,004	0,212151	0,212153	0,001
12	0,228605	0,228519	0,037		0,209639		0,189894	0,190085	0,101	0,221941	0,221954	0,006	0,228399	0,228420	0,009
13	0,244631	0,244798	0,068		0,226135		0,206428	0,206709	0,136	0,238267	0,238285	0,008	0,244746	0,244717	0,012
14	0,261271	0,261145	0,048		0,242565		0,223183	0,223247	0,029	0,254596	0,254624	0,011	0,261079	0,261042	0,014
15	0,277783	0,277618	0,059		0,258957		0,239795	0,239730	0,027	0,270986	0,270970	0,006	0,277384	0,277391	0,002
16	0,294213	0,294263	0,017	0,275287	0,275335	0,017	0,256413	0,256195	0,085	0,287298	0,287325	0,010	0,293821	0,293762	0,020
17	0,310939	0,311119	0,058		0,291712		0,272961	0,272678	0,104	0,303715	0,303690	0,008	0,310130	0,310152	0,007
18	0,328233	0,328213	0,006		0,308098		0,289173	0,289210	0,013	0,320079	0,320066	0,004	0,326494	0,326557	0,019
19	0,345621	0,345567	0,016		0,324496		0,306009	0,305820	0,062	0,336494	0,336451	0,013	0,342861	0,342973	0,033
20		0,363191		0,341000	0,340908	0,027	0,322197	0,322529	0,103	0,352848	0,352845	0,001	0,359257	0,359396	0,039
21		0,381094			0,357332		0,339135	0,339355	0,065	0,369226	0,369247	0,006	0,376040	0,375822	0,058
22		0,399278			0,373764		0,356160	0,356312	0,043	0,385647	0,385655	0,002	0,392383	0,392246	0,035
23		0,417742			0,390200		0,373731	0,373410	0,086	0,402129	0,402067	0,016	0,408708	0,408665	0,011
24		0,436482			0,406637		0,390634	0,390655	0,005	0,418443	0,418480	0,009	0,425030	0,425075	0,010
25		0,455493		0,423000	0,423068	0,016		0,408051		0,434926	0,434892	0,008	0,441360	0,441471	0,025
26		0,474768			0,439489			0,425603		0,451247	0,451301	0,012	0,457882	0,457851	0,007
27		0,494298			0,455895			0,443309		0,467676	0,467704	0,006	0,474183	0,474211	0,006
28		0,514074			0,472282			0,461170		0,484040	0,484099	0,012	0,490522	0,490548	0,005
29		0,534087			0,488645			0,479183		0,500536	0,500482	0,011	0,506849	0,506860	0,002
30		0,554328		0,505000	0,504980	0,004		0,497346		0,516879	0,516853	0,005	0,523189	0,523143	0,009
		MOY	0,038		MOY	0,051		MOY	0,066		MOY	0,011		MOY	0,016
		MAX	0,090		MAX	0,102		MAX	0,158		MAX	0,032		MAX	0,058

TABLEAU 3.B.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DU VOLUME MOLAIRE DES HYDROCARBURES

VOLUME MOLAIRE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

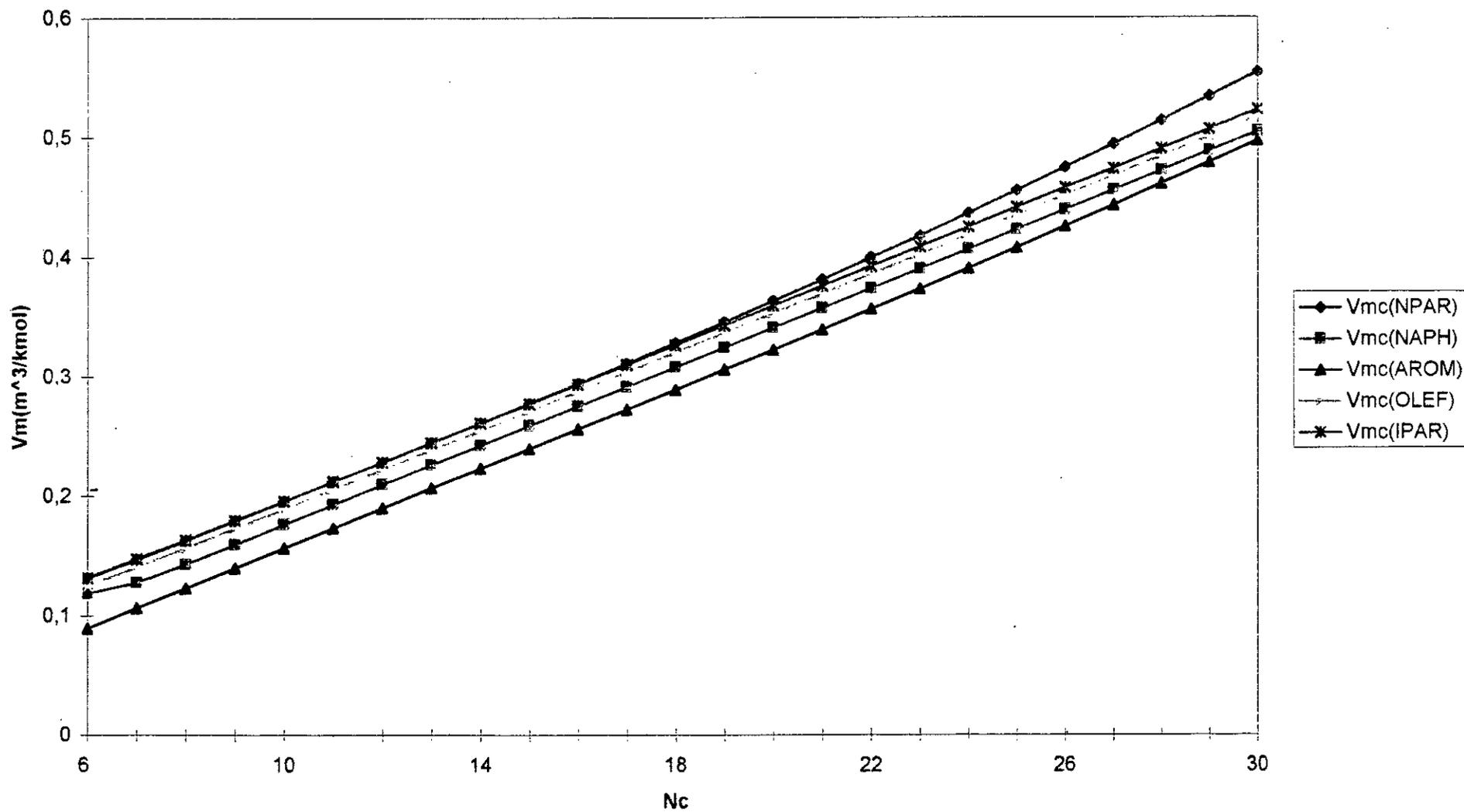


Tableau 3.B.2: Calcul des volumes molaires à 20°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	M/d	Dev (%)	M(RD)/d	Dev (%)	M(API)/d	Dev (%)
M1	130,3	130,94	-0,49	129,5	0,63	132,7	-1,8	129,1	0,9	132,1	-1,4	148,1	-13,6
M2	131,8	132,86	-0,80	132,0	-0,15	132,3	-0,4	131,2	0,5	130,5	1,0	146,7	-11,3
M3	120,4	99,22	17,59	120,3	0,09	120,5	-0,1	118,5	1,5	119,1	1,1	137,8	-14,5
M4	119,4	98,33	17,65	119,5	-0,12	118,9	0,4	117,7	1,4	117,1	1,9	135,9	-13,8
M5	133,3	123,13	7,63	133,4	-0,06	134,0	-0,5	131,8	1,2	132,7	0,5	148,8	-11,6
M6	136,2	137,15	-0,70	136,3	-0,07	138,0	-1,3	135,2	0,7	136,6	-0,3	152,1	-11,6
M7	174,4	175,19	-0,45	174,4	0,01	177,2	-1,6	173,3	0,6	176,7	-1,3	187,0	-7,2
MOY			6,47		0,16		0,87		0,97		1,07		11,94

Tableau 3.B.3: Calcul des volumes molaires à 20°C des fractions pétrolières

N°	Riazi et Daubert	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	M(RD)/d	Dev (%)	M(API)/d	Dev (%)
FP1	137,0	128,51	6,20	139,2	-1,6	137,0	0,0	151,2	-10,4
FP2	146,0	134,44	7,92	148,3	-1,6	145,9	0,1	158,6	-8,7
FP3	145,3	141,31	2,75	150,3	-3,4	144,7	0,4	158,4	-9,0
FP4	163,8	162,75	0,64	169,3	-3,3	163,1	0,4	174,5	-6,5
FP5	126,8	139,66	-10,14	130,6	-3,0	126,8	0,0	143,4	-13,1
FP6	123,2	138,22	-12,19	129,2	-4,8	122,8	0,4	140,7	-14,2
FP7	155,5	160,93	-3,49	157,4	-1,3	155,5	0,0	166,8	-7,3
FP8	169,7	173,81	-2,42	172,3	-1,5	169,7	0,0	179,5	-5,8
FP9	137,5	146,20	-6,33	139,2	-1,2	137,8	-0,2	151,7	-10,3
FP10	142,9	150,71	-5,46	145,0	-1,5	142,9	0,0	156,1	-9,3
FP11	150,6	157,59	-4,64	153,5	-1,9	150,5	0,1	162,7	-8,0
FP12	159,5	164,78	-3,31	162,0	-1,5	159,5	0,1	170,3	-6,8
FP13	155,0	163,23	-5,31	160,4	-3,5	154,3	0,4	166,7	-7,6
FP14	131,9	142,48	-8,02	134,3	-1,9	132,1	-0,1	147,2	-11,6
FP15	143,7	151,10	-5,15	145,5	-1,2	143,8	-0,1	156,8	-9,1
FP16	151,9	158,21	-4,15	154,2	-1,5	151,8	0,0	163,8	-7,8
FP17	156,5	162,28	-3,70	159,0	-1,6	156,4	0,0	167,8	-7,2
FP18	159,5	164,73	-3,28	161,9	-1,5	159,4	0,0	170,3	-6,8
FP19	167,5	171,93	-2,64	170,1	-1,5	167,5	0,0	177,5	-6,0
FP20	170,4	165,42	2,92	174,4	-2,4	170,0	0,2	180,2	-5,8
FP21	197,8	193,02	2,41	202,9	-2,6	197,8	0,0	206,3	-4,3
FP22	197,9	202,08	-2,11	203,3	-2,7	197,8	0,1	206,8	-4,5
FP23	195,2	197,50	-1,18	198,2	-1,6	195,5	-0,2	203,3	-4,2
FP24	211,7	214,02	-1,10	214,5	-1,3	212,4	-0,3	219,9	-3,9
FP25	220,4	224,22	-1,73	225,3	-2,2	221,2	-0,3	229,3	-4,0
FP26	234,5	239,99	-2,34	241,6	-3,0	235,4	-0,4	244,5	-4,3
FP27	184,1	189,18	-2,76	189,1	-2,7	183,8	0,1	193,2	-4,9
FP28	211,5	216,59	-2,41	217,4	-2,8	211,6	-0,1	220,4	-4,2
FP29	213,2	220,28	-3,32	221,4	-3,9	213,2	0,0	222,7	-4,5
FP30	171,4	176,18	-2,79	174,9	-2,0	171,3	0,1	181,2	-5,7
MOY			4,09		2,22		0,14		7,19

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation proposée montre une bonne estimation des données de référence par la corrélation. Nous remarquons, également, que les volumes molaires croissent avec les nombres d'atomes de carbone et qu'à même nombre d'atomes de carbone, les volumes diminuent des i-paraffines aux aromatiques, les autres familles occupant des positions intermédiaires.

La comparaison de la corrélation précédente avec les données de référence ainsi qu'avec d'autres méthodes montre que, d'une manière générale, la corrélation proposée fournit les écarts les plus faibles, en général très proches de ceux des tables.

Les volumes molaires des mélanges sont calculés moyennant la corrélation établie, d'une part ; et, d'autre part, à partir des valeurs des masses molaires calculées par les méthodes de Riazi et Daubert (1980) et de l'API (1983). Les résultats obtenus sont comparés aux volumes molaires obtenus à partir de l'additivité des données des volumes des différents constituants dans chaque mélange (Tableau 3.B.2).

La corrélation proposée donne des écarts de 6.47%. Le calcul à partir de la corrélation proposée par Skander et Chitour, la masse molaire de Riazi et Daubert (1980) a fourni des écarts acceptables, moins de 1%. Concernant la méthode de calcul à partir de la masse molaire de l'API (1983), les résultats trouvés s'écartent des valeurs de référence de l'ordre de 11% en moyenne, ce qui est considéré comme plus ou moins élevé.

Les volumes molaires des 30 fractions pétrolières sont calculés par les différentes méthodes, y compris celle proposée dans le cadre de notre étude, et comparées entre elles dans le (tableau 3.B.3). En prenant comme référence la méthode de Riazi-Daubert, nous remarquons que la méthode utilisant la masse molaire proposée par ces mêmes auteurs se rapproche assez de la référence. La corrélation proposée présente des écarts acceptables, 4.09% en moyenne. Les volumes molaires obtenus à partir de la masse molaire de l'API (1983) présentent des écarts assez variables par rapport à la corrélation de référence (7.19%).

C. TENSION SUPERFICIELLE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

L'estimation de la tension superficielle des systèmes gaz-huile est très importante dans le design des réservoirs. La tension superficielle est nécessaire pour prédire la pression capillaire d'un hydrocarbure dans un solide poreux. Elle influence aussi, la perméabilité relative des phases gaz-liquides. Les molécules situées à l'interface liquide-gaz sont constamment soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur de la phase liquide. Ainsi, à la surface d'un liquide s'exerce en permanence une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle.

La tension superficielle notée σ représente le travail à fournir pour obtenir un accroissement d'une unité de surface. Cette tension superficielle caractérise la surface d'un liquide placé en présence d'une phase vapeur en équilibre ou d'un gaz inerte.

Cette propriété est prise en compte, par exemple, dans l'étude des écoulements diphasiques et des phénomènes de transfert thermique. Elle s'exprime en N/m ou en dyne/cm. La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire.

Différentes méthodes de mesure de la tension superficielle des liquides sont disponibles. Parmi elles nous citons la méthode de la goutte pendante, basée sur la mesure des dimensions caractéristiques d'une goutte et la méthode dite de la goutte tombante faisant intervenir la mesure du volume d'une goutte par comptage des gouttes, ou encore les méthodes de l'arrachement basées sur la mesure de la force nécessaire pour arracher un étrier ou un anneau placé à l'interface liquide-gaz.

La norme américaine propose une méthode normalisée de mesure de la tension superficielle des liquides : ASTM D971-50.

I. 2. Tensions superficielles des corps purs

Les tensions superficielles des corps purs sont estimées par des corrélations telles que :

Auteurs	Equations	Paramètres
Macleod et Sugden (1924)	$\sigma^{1/4} = [P](\rho_l - \rho_v)$	(3.C.1) [P] : Parachor obtenu par sommation de contributions
Brock et Bird (1955)	$\sigma = P_c^{2/31} T_c^{1/3} \phi (1 - T_r)^{11/9}$ $\phi = 0.1207(1 + (T_{br} \times \ln P_c) / (1 - T_{br})) - 0.281$	(3.C.2)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$\sigma = \sigma(6) - P(1 - K^{(N-6)})$	(3.C.3) P et K constantes dépendant de la famille. $\sigma(6)$: tensions superficielles de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone Riazzi et

El-Sahhaf (1995) $\sigma = a - \exp(b - cM^d)$ (3.C.4) a,b,c et d constantes dépendant de la famille

Skander et Chitour $\sigma = a + b / (1 + (N/c)^d)$ (3.C.5) a,b,c,d constantes dépendant de la famille

I.3. Tensions superficielles des mélanges de corps purs

Différentes règles de mélanges ont été proposées pour le calcul des tensions superficielles des mélanges liquides. La plus simple étant celle qui considère que la tension superficielle est additive en mole.

$$\sigma_{\text{mel}} = \sum \sigma_i \cdot x_i \quad (3.C.6)$$

σ_i et x_i étant respectivement les tensions superficielles et les fractions molaires des constituants dans le mélange.

I.4. Tensions superficielles des fractions pétrolières

Concernant l'estimation des tensions superficielles des fractions pétrolières, la méthode des états correspondants de Brock et Bird (1955) peut être utilisée en prenant comme paramètres critiques les propriétés pseudo-critiques de la fraction. D'autres méthodes peuvent également être utilisées, nous citons :

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$\sigma = \sigma_P \cdot X_P + \sigma_N \cdot X_N + \sigma_A \cdot X_A$	(3.C.7)
Boundi	$\sigma = 673.7 / Kuop \times (1 - Tr)^{1.232}$	(3.C.8)

II. PARTIE CALCUL

II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$T_s = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	260,6795	-162,8725	-66,908366	48,32858	-194,7702	-5,151637	124,0927	0,99985871
NA	60,95241	-3,769757	-58,722912	-	-	-	-	0,99352154
AR	2044,398	-1116,714	-890,72907	267,4944	-1685,206	-23,94662	1643,533	0,98604468
OL	1545,151	-816,0387	-735,3337	191,2362	-1232,113	-16,74401	1216,349	0,999543
IP	-824,9935	423,2558	440,493132	-88,558	671,4016	6,905624	-729,9955	0,99942639

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,133	0,399
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,200
	MACLEOD et SUGDEN (1924)	2,400	5,500
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	0,400
NA	AIBA et COLL (1998)	0,559	0,904
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,300
	MACLEOD et SUGDEN (1924)	4,900	9,800
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	1,700
AR	AIBA et COLL (1998)	0,472	1,314
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,800
	MACLEOD et SUGDEN (1924)	7,700	12,900
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	1,100
OL	AIBA et COLL (1998)	0,205	0,699
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	0,900
	MACLEOD et SUGDEN (1924)	0,500	1,800
IP	AIBA et COLL (1998)	0,237	1,105
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	1,200
	MACLEOD et SUGDEN (1924)	0,500	6,000

Nc	Ts (NP)	Tsc(NP)	Err	Ts (NA)	Tsc(NA)	Err	Ts (AR)	Tsc(AR)	Err	Ts (OL)	Tsc(OL)	Err	Ts (IP)	Tsc(IP)	Err
	(dyne/cm)	(dyne/cm)		(dyne/cm)	(dyne/cm)		(dyne/cm)	(dyne/cm)		(dyne/cm)	(dyne/cm)		(dyne/cm)	(dyne/cm)	
6	17,928	17,934	0,030		21,424		28,225	28,206	0,067	17,900	17,905	0,030	16,870	16,867	0,019
7	19,845	19,805	0,202	23,322	23,439	0,504	27,939	28,073	0,483	19,800	19,767	0,164	18,800	18,784	0,083
8	21,147	21,232	0,399	25,062	24,874	0,750	28,596	28,311	0,997	21,280	21,322	0,197	20,140	20,221	0,402
9	22,418	22,389	0,133	26,082	25,943	0,529	28,513	28,601	0,308	22,540	22,553	0,057	21,410	21,438	0,130
10	23,400	23,364	0,154	26,529	26,769	0,904	28,653	28,894	0,841	23,540	23,548	0,033	22,712	22,510	0,890
11	24,239	24,207	0,130		27,424		29,105	29,190	0,292	24,410	24,382	0,113	23,536	23,464	0,304
12	24,939	24,947	0,034		27,953		29,886	29,493	1,314	25,150	25,107	0,171	24,260	24,316	0,231
13	25,559	25,602	0,170		28,389		29,790	29,804	0,047	25,800	25,754	0,178	24,901	25,076	0,702
14	26,154	26,185	0,119		28,752		30,124	30,119	0,016	26,360	26,343	0,064	25,472	25,754	1,105
15	26,727	26,705	0,083		29,059		30,363	30,435	0,238	26,870	26,886	0,060	26,532	26,359	0,652
16	27,160	27,168	0,029	29,352	29,321	0,106	30,529	30,746	0,711	27,320	27,390	0,257	27,019	26,901	0,436
17	27,529	27,581	0,187		29,545		31,041	31,047	0,019	27,710	27,859	0,539	27,460	27,386	0,266
18	28,019	27,947	0,259		29,740		31,264	31,333	0,220	28,100	28,296	0,699	27,861	27,822	0,139
19	28,282	28,270	0,043		29,909		31,854	31,600	0,796	28,904	28,703	0,699	28,228	28,215	0,046
20	28,575	28,554	0,073		30,057		32,081	31,845	0,738	29,222	29,079	0,491	28,565	28,570	0,017
21		28,802			30,187		31,983	32,064	0,254	29,514	29,426	0,300	28,875	28,891	0,056
22		29,016			30,302		32,060	32,256	0,611	29,783	29,744	0,133	29,162	29,184	0,075
23		29,198			30,404		32,260	32,418	0,489	30,032	30,033	0,003	29,427	29,451	0,080
24	29,302	29,351	0,168		30,494		32,719	32,550	0,519	30,263	30,295	0,104	29,674	29,696	0,073
25		29,476			30,575			32,650		30,478	30,528	0,166	29,904	29,921	0,057
26		29,575			30,646			32,718		30,678	30,735	0,185	30,119	30,130	0,036
27		29,650			30,711			32,753		30,865	30,914	0,158	30,320	30,323	0,012
28	29,717	29,701	0,053		30,768			32,756		31,040	31,067	0,085	30,508	30,504	0,013
29		29,731			30,819			32,726		31,205	31,193	0,036	30,685	30,674	0,037
30		29,741			30,865			32,664		31,359	31,295	0,206	30,852	30,834	0,059
		MOY	0,133		MOY	0,559		MOY	0,472		MOY	0,205		MOY	0,237
		MAX	0,399		MAX	0,904		MAX	1,314		MAX	0,699		MAX	1,105

TABLEAU 3.C.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES HYDROCARBURES

TENSION SUPERFICIELLE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

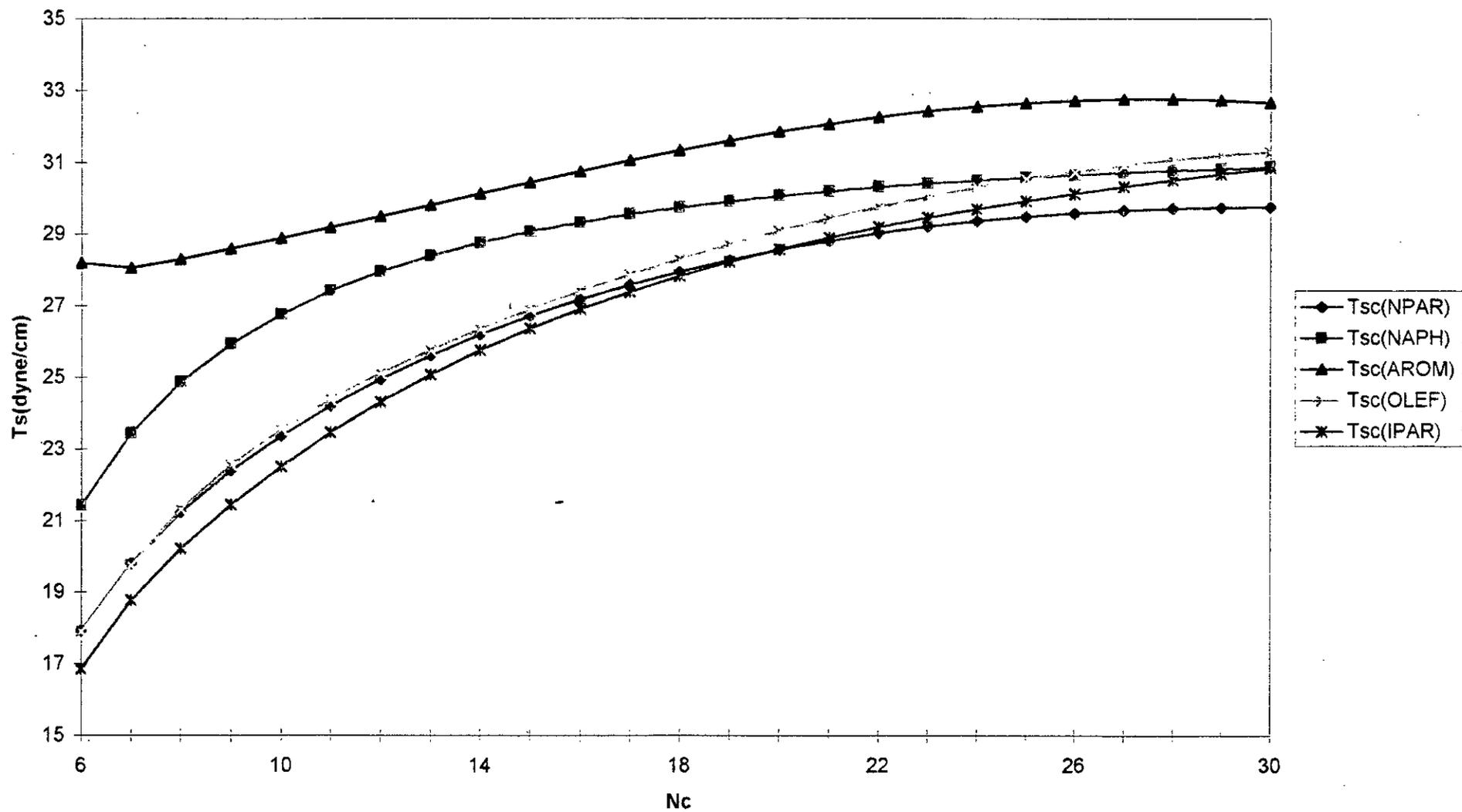


Tableau 3.C.2: Calcul des tensions superficielles à 25°C des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Bondi	Dev (%)	Brock et Bird	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
M1	21,6	21,17	1,99	21,6	0,02	21,1	2,0	20,5	4,8	21,6	0,0
M2	25,6	25,19	1,60	25,7	-0,35	25,6	0,1	24,7	3,5	25,8	-0,6
M3	23,0	22,16	3,65	23,0	0,10	22,4	2,6	21,9	5,0	23,0	0,2
M4	24,2	23,36	3,47	24,2	0,11	23,7	2,4	23,1	4,6	24,2	0,2
M5	23,8	23,30	2,10	23,8	-0,21	23,7	0,5	22,9	3,9	23,8	-0,3
M6	24,2	23,97	0,95	24,3	-0,32	24,2	-0,1	23,5	3,0	24,3	-0,6
M7	25,7	25,62	0,31	25,6	0,25	26,3	-2,3	24,2	5,8	25,7	0,0
MOY			2,01		0,19		1,43		4,37		0,27

Tableau 3.C.3: Calcul des tensions superficielles à 20°C des fractions pétrolières

N°	Bondi	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Brock et Bird	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	19,2	19,57	-1,91	21,3	-10,8	18,4	4,3	21,0	-8,9
FP2	21,0	21,34	-1,60	22,5	-7,4	19,9	5,0	22,3	-6,2
FP3	22,6	22,90	-1,32	23,4	-3,7	21,4	5,2	23,2	-2,7
FP4	24,8	24,91	-0,46	24,9	-0,1	23,3	6,1	24,8	0,2
FP5	18,1	20,32	-12,25	20,4	-12,9	17,5	3,6	19,9	-10,1
FP6	19,1	20,91	-9,50	21,1	-10,3	18,4	3,7	20,5	-7,4
FP7	22,2	23,54	-6,02	23,4	-5,4	20,9	5,5	23,2	-4,7
FP8	24,0	24,85	-3,53	24,5	-2,5	22,5	6,3	24,5	-2,3
FP9	19,0	21,15	-11,33	21,1	-11,4	18,2	4,2	20,8	-9,6
FP10	20,3	22,16	-9,15	22,1	-8,6	19,4	4,8	21,8	-7,2
FP11	22,0	23,33	-6,06	23,2	-5,3	20,8	5,3	23,0	-4,5
FP12	22,9	24,03	-4,94	23,8	-4,1	21,6	5,8	23,7	-3,6
FP13	24,0	24,50	-2,08	24,3	-1,3	22,6	5,7	24,2	-0,8
FP14	18,3	20,54	-12,25	20,6	-12,7	17,6	3,8	20,2	-10,4
FP15	20,3	22,12	-8,97	22,0	-8,9	19,3	4,8	21,8	-7,5
FP16	21,9	23,29	-6,33	23,1	-5,7	20,7	5,4	23,0	-4,9
FP17	22,6	23,80	-5,32	23,6	-4,5	21,3	5,6	23,5	-3,9
FP18	22,9	24,03	-4,92	23,8	-4,1	21,6	5,8	23,7	-3,6
FP19	23,8	24,69	-3,76	24,4	-2,7	22,3	6,2	24,4	-2,4
FP20	24,7	24,04	2,66	24,9	-0,9	23,1	6,3	24,9	-0,7
FP21	26,6	26,03	2,13	26,3	1,2	24,6	7,5	26,3	1,1
FP22	27,0	26,55	1,67	26,6	1,5	24,9	7,6	26,6	1,5
FP23	25,8	26,33	-2,07	25,9	-0,4	23,9	7,4	25,9	-0,4
FP24	26,7	27,11	-1,52	26,8	-0,3	24,5	8,1	26,8	-0,3
FP25	27,4	27,58	-0,67	27,1	1,0	25,0	8,5	27,1	1,0
FP26	28,1	28,15	-0,18	27,5	1,9	25,5	9,2	27,5	1,9
FP27	26,0	26,16	-0,60	25,8	0,8	24,2	7,0	25,8	0,9
FP28	27,5	27,41	0,32	27,0	1,8	25,2	8,2	27,0	1,8
FP29	28,1	27,68	1,50	27,2	3,2	25,7	8,3	27,2	3,2
FP30	24,5	25,16	-2,71	24,9	-1,4	23,0	6,4	24,8	-1,2
MOY			4,26		4,56		6,05		3,83

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Le tableau (3.C.1) montre que la corrélation proposée concorde avec les données de référence telles que fournies par les tables ou déterminées à partir de méthodes de calcul.

Les hydrocarbures aromatiques possèdent les tensions superficielles les plus élevées et l'augmentation de cette propriété avec le nombre d'atomes de carbone est beaucoup moins importante dans le cas de cette famille que pour les quatre autres.

Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, les tensions superficielles ont tendance à se stabiliser autour d'une valeur limite aux environs de 30 dyne/cm. Les hydrocarbures de type i-paraffines et 1-oléfines dépassent cependant légèrement cette limite à partir de l'hydrocarbure à 25 atomes de carbone.

Nous avons comparé la corrélation établie ainsi que d'autres méthodes de contributions de groupes par rapport aux données de références. Les écarts obtenus montrent un meilleur accord dans le cas de la corrélation proposée, inférieurs à 0.6% en moyenne, la corrélation de Skander et Chitour quant à elle présente les écarts les plus faibles pour les naphtés et les aromatiques.

Les tensions superficielles des mélanges liquides sont calculées par différentes méthodes et comparées aux valeurs obtenues par additivité des données de référence. Les écarts obtenus sont représentés dans le tableau (3.C.2).

Des écarts faibles sont enregistrés dans le cas des différentes corrélations, ne dépassant pas les 5% absolue en moyenne.

En prenant la corrélation de Boundi comme méthode de référence, nous avons comparé les valeurs des tensions superficielles des fractions pétrolières calculées par notre corrélation et celles obtenues par les méthodes de Skander et Chitour, Riazi-El Sahhaf et Brock et Bird (Tableau 3.C.3). La corrélation proposée et celle de Skander et Chitour, Riazi et El-Sahhaf ont donné quant à elles des résultats proches de la référence, notre corrélation présente une erreur de 4.26% par rapport à la référence. Ceci s'explique par le fait que la distinction entre les hydrocarbures paraffiniques, naphtés et aromatiques en terme de tensions superficielles est moins prononcée que dans le cas des hydrocarbures légers. Ainsi l'erreur commise sur la composition des fractions pétrolières constitue une source d'erreur sur les valeurs moyennes des tensions superficielles des fractions.

PROPRIETES CRITIQUES**A. TEMPERATURE CRITIQUE****I. PARTIE THEORIQUE**

Les propriétés critiques, au même titre que les autres propriétés, sont également des Caractéristiques Physiques des hydrocarbures. La température et pression critiques définissent le point limites supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé, en ce point la connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de température et de pression.

I. 1. Température critique des corps purs

Les températures critiques des corps purs peuvent être déterminées soit à partir des méthodes de contributions de groupes ce qui exige la connaissance de la structure chimique, soit encore par des méthodes empiriques. Parmi ces dernières : les méthodes de Lydersen (1955), Nokay (1959), Ambrose (1980), Klincewicz et Reid (1984), Joback et Reid (1984), Sanchez (1985), Zidelkheir-Chitour (1993), Constantinou et al. (1994), Riazi et El-Sahhaf (1995).

Auteurs	Equations	Paramètres
Lydersen (1955)	$T_c = T_b [0.567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1}$	(4.A.1) δT : incrément
Joback et Reid (1984)	$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \cdot \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1}$	(4.A.2)
Nokay (1959)	$\log T_c = A + B \log (SpGr) + C \log T_b$	(4.A.3) A, B, C, D: constantes dépendant de la famille
Ambrose (1980)	$T_c = T_b [1 + (1.242 + \sum \delta T)^{-1}]$	(4.A.4)
Fedors (1982)	$T_c = 535 [\log(m + \sum \delta T) - 0.350]$	(4.A.5) m : constante
Zidelkheir et Chitour (1993)	$T_c = T_c(7) + P(1 - K(N - 7))$	(4.A.6) P et K constantes dépendant de la famille Tc(7): température critique de l'hydrocarbure à 7 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$\exp(T_c / 181.128) = \sum \delta T$	(4.A.7)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$(T_c / T_b)^{-1} = a - \exp(b - cM^d)$	(4.A.8) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille
Skander et Chitour (1997)	$T_c = a + b / (1 + (N/c)^d)$	(4.A.9) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

1. 2. Température critique des mélanges de corps purs

Concernant les mélanges de corps purs, il a été remarqué que les coordonnées du point critique vrai, situé à la jonction des courbes de bulle et de rosée, ne vérifient pas les équations des états correspondants. Il est nécessaire donc d'introduire de nouveaux paramètres afin que la loi des états correspondants puisse être étendue aux mélanges. Ainsi, en établissant une équivalence entre le mélange et un hydrocarbure pur paraffinique dont la courbe de tension de vapeur est comprise entre les courbes de bulle et de rosée du mélange, un nouveau point critique a été défini, situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure fictif et du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques. Ce nouveau point critique est appelé point pseudo-critique du mélange et a pour coordonnées :

- *T_{pc} : température pseudo-critique
- *P_{pc} : pression pseudo-critique
- *V_{pc} : volume pseudo-critique

Les propriétés pseudo-critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY (1936) qui s'exprime comme suit dans le cas de la température pseudo-critique :

$$T_{pc} = \sum x_i \cdot T_{c_i} \tag{4.A.10}$$

Où : x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange et T_{c_i} sa température critique.

1. 3. Température critique des fractions pétrolières

Les températures critiques des fractions pétrolières peuvent être déterminées en utilisant l'additivité lorsque la composition par familles chimiques est disponible. Dans le cas contraire, nous disposons de nombreuses corrélations qui nécessitent la connaissance d'autres paramètres physiques tels que la température moyenne d'ébullition et la specific-gravity. Nous citons quelques méthodes.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$T_{c_{FP}} = T_{c_P} \cdot X_P + T_{c_N} \cdot X_N + T_{c_A} \cdot X_A$	(4.A.11)
Lee et Kesler (1976)	$T_c = 341.7 + 811 \cdot SpGr + (0.4244 + 0.1174SpGr)T_{mav} + (0.4669 - 3.2623SpGr) \cdot 10^5 / T_{mav}$	(4.A.12)
Riazi et Daubert (1980)	$T_c = 24.2787T_{mav}^{-2.3125} \cdot SpGr^{2.3201}$	(4.A.13)
Watanasiri et coll. (1985)	$\ln T_c = -0.00093906T_{mav} + 0.03095 \ln M + 1.11067 \ln T_{mav} + M(0.078154 \cdot SpGr^{1/2} + -0.061061 \cdot SpGr^{1/3} - 0.016943SpGr)$	(4.A.14)
Riazi et Daubert (1987)	$T_c = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$	(4.A.15)

(θ₁, θ₂) couples de paramètres tels que (T_{mav}, SpGr); (T_{mav}, I) et (M, SgGr) dont dépendent les valeurs des constantes .

II. PARTIE CALCUL**II.1. ÉTABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSÉE**

$$T_c = A + B \cdot \ln(N_c) + C / \ln(N_c) + D \cdot \ln(N_c)^2 + E / \ln(N_c)^2 + F \cdot \ln(N_c)^3 + G / \ln(N_c)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSÉE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-6977,3	3626,34	3868,28	-686,14	5978,11	49,1337	-6405,8	0,999967
NA	99495,9	-49645	-53246,8	10878	-81898	-892,97	88876,2	0,999992
FAMILLES AR	29044	-15772	-12992,64	3825,11	-22915	-344,5	22249,5	0,999791
OL	-19162	11943,6	7008,407	-3034,2	14591,3	292,718	-12272	0,999846
IP	-17356	10237,2	7577,635	-2511,1	13588,9	238,908	-13026	0,99983

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSÉE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLI. (1998)	0,053	0,197
	SKANDER et COLL (1997)	0,600	1,400
	JOBACK et REID (1984)	0,200	0,500
	AMBROSE (1978)	0,700	3,800
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	1,400	6,500
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	1,900	6,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	1,100	5,500
NA	AIBA et COLL (1998)	0,114	0,222
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	2,000
	JOBACK et REID (1984)	0,200	2,000
	AMBROSE (1978)	0,700	2,200
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,500	5,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,800	2,600
AR	AIBA et COLL (1998)	0,126	0,416
	SKANDER et COLL (1997)	0,400	1,100
	JOBACK et REID (1984)	0,200	0,700
	AMBROSE (1978)	0,600	2,100
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	0,900	4,200
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,100	4,900
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,800	3,400
OL	AIBA et COLL (1998)	0,134	0,492
	SKANDER et COLL (1997)	0,600	1,400
	JOBACK et REID (1984)	0,100	0,600
	AMBROSE (1978)	0,800	3,500
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	1,800	7,200
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	1,800	5,900
IP	AIBA et COLL (1998)	0,155	0,659
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	1,900
	JOBACK et REID (1984)	0,700	1,800
	AMBROSE (1978)	2,000	3,700
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,000	5,000

Nc	Tc(NP) (k)	Tcc(NP) (k)	Erreur	Tc(NA) (k)	Tcc(NA) (k)	Erreur	Tc(AR) (k)	Tcc(AR) (k)	Erreur	Tc(OL) (k)	Tcc(OL) (k)	Erreur	Tc(IP) (k)	Tcc(IP) (k)	Erreur
6	507,600	507,522	0,015	553,540	553,529	0,002	562,050	562,388	0,060	503,980	504,187	0,041	497,450	496,968	0,097
7	540,200	540,477	0,051	572,190	572,275	0,015	591,750	590,526	0,207	537,230	536,650	0,108	530,310	531,891	0,298
8	568,700	568,712	0,002	609,150	608,637	0,084	617,150	617,175	0,004	566,600	566,178	0,074	559,570	559,963	0,070
9	594,600	594,187	0,070	639,150	640,571	0,222	638,350	640,463	0,331	592,000	592,795	0,134	586,600	584,406	0,374
10	617,700	617,466	0,038	667,000	665,714	0,193	660,500	661,001	0,076	615,000	616,545	0,251	610,300	606,280	0,659
11	639,000	638,799	0,031		685,563		679,900	679,536	0,053	637,000	637,693	0,109	622,680	626,117	0,552
12	658,000	658,367	0,056		701,889		698,000	696,594	0,201	659,000	656,614	0,362	642,106	644,298	0,341
13	675,000	676,330	0,197		716,023		714,000	712,497	0,211	674,900	673,699	0,178	659,929	661,132	0,182
14	693,000	692,842	0,023		728,843		729,000	727,427	0,216	689,000	689,309	0,045	676,531	676,880	0,051
15	708,000	708,046	0,007		740,880		741,000	741,486	0,066	704,000	703,761	0,034	691,941	691,763	0,026
16	723,000	722,075	0,128	751,250	752,434	0,158	753,000	754,727	0,229	717,000	717,323	0,045	706,585	705,968	0,087
17	736,000	735,050	0,129		763,655		764,000	767,177	0,416	732,400	730,220	0,298	720,385	719,647	0,102
18	747,000	747,077	0,010		774,598		780,000	778,848	0,148	739,000	742,633	0,492	734,071	732,930	0,155
19	758,000	758,253	0,033		785,265		790,000	789,748	0,032	755,100	754,714	0,051	747,020	745,919	0,147
20	768,000	768,663	0,086	797,240	795,627	0,202	800,000	799,882	0,015	763,400	766,582	0,417	759,188	758,703	0,064
21		778,383			805,637		809,000	809,256	0,032	779,352	778,336	0,130	771,627	771,351	0,036
22		787,481			815,243		818,000	817,878	0,015	790,988	790,056	0,118	783,892	783,921	0,004
23		796,015			824,394		826,000	825,756	0,030	802,595	801,804	0,099	796,092	796,458	0,046
24	804,000	804,039	0,005		833,039		834,000	832,900	0,132	814,083	813,630	0,056	808,396	809,002	0,075
25		811,600		840,130	841,133	0,119		839,324		826,307	825,575	0,089	820,818	821,582	0,093
26		818,739			848,636			845,040		837,820	837,671	0,018	833,327	834,222	0,107
27		825,493			855,516			850,064		850,062	849,940	0,014	846,277	846,943	0,079
28	832,000	831,897	0,012		861,742			854,412		861,710	862,403	0,080	859,337	859,760	0,049
29		837,979			867,293			858,100		875,463	875,073	0,045	873,044	872,684	0,041
30		843,767		872,420	872,149	0,031	860,710	861,144	0,050	887,361	887,960	0,068	887,037	885,725	0,148
		MOY	0,053		MOY	0,114		MOY	0,126		MOY	0,134		MOY	0,155
		MAX	0,197		MAX	0,222		MAX	0,416		MAX	0,492		MAX	0,659

TABLEAU 4.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA TEMPERATURE CRITIQUE DES HYDROCARBURES

TEMPERATURE CRITIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

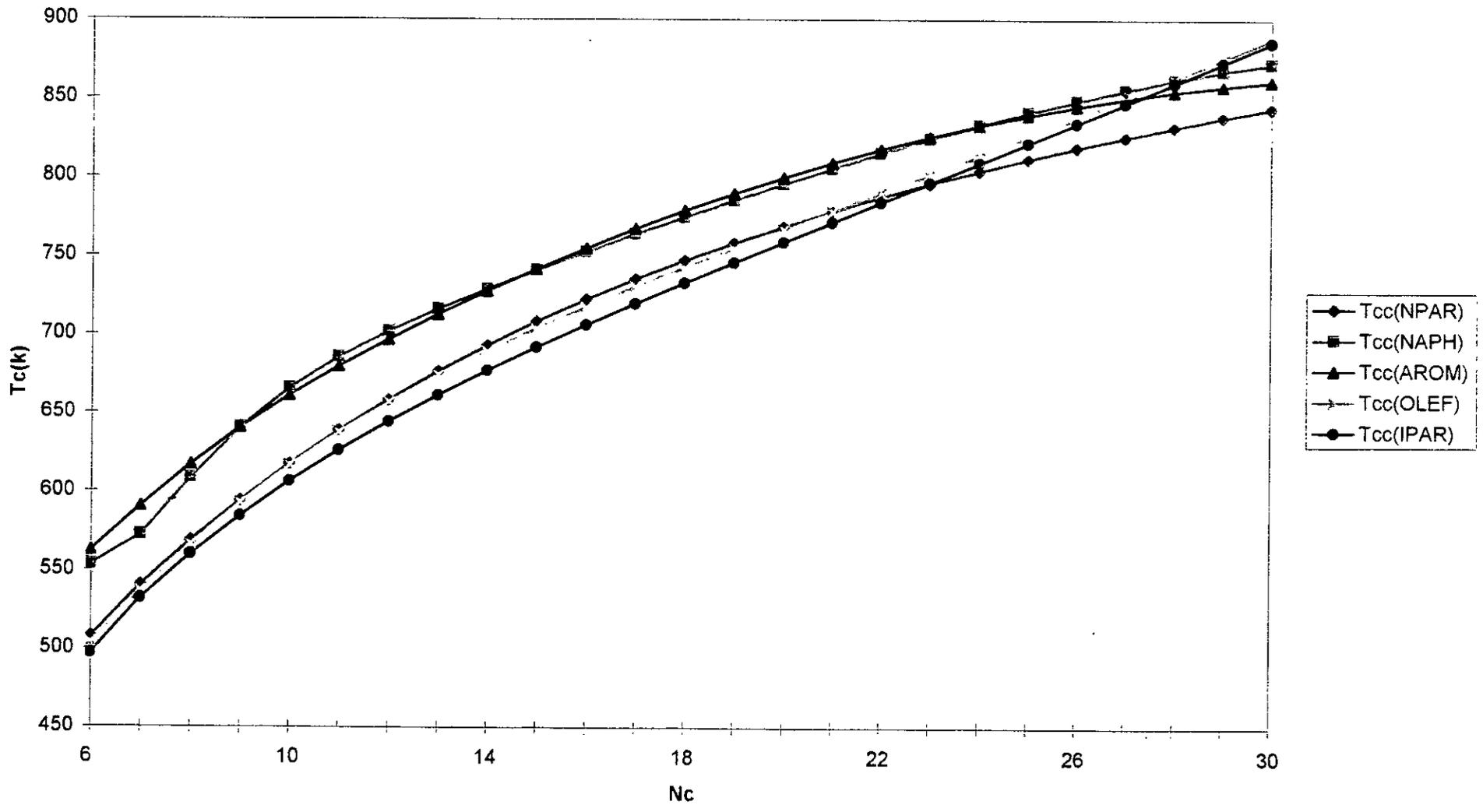


Tableau 4.A.2: Calcul des températures critiques des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Riazi- et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et Coll.	Dev (%)
M1	542,1	542,32	-0,04	548,8	-1,2	538,95	-0,6	544,12	0,4	538,3	-0,7
M2	591,7	591,47	0,04	594,3	-0,4	587,82	-0,7	593,81	0,4	589,0	-0,5
M3	547,0	547,24	-0,04	552,3	-1,0	543,3	-0,7	550,36	0,6	541,4	-1,0
M4	558,7	558,83	-0,02	563,0	-0,8	555,49	-0,6	562,90	0,7	553,5	-0,9
M5	571,5	571,44	0,01	573,8	-0,4	567,57	-0,7	573,30	0,3	568,3	-0,6
M6	580,8	580,62	0,03	582,8	-0,3	577,55	-0,6	583,02	0,4	579,3	-0,3
M7	637,9	638,20	-0,05	632,2	0,9	628,27	-1,5	632,38	-0,9	635,9	-0,3
MOY			0,03		0,71		0,77		0,53		0,61

Tableau 4.A.3: Calcul des températures critiques des fractions pétrolières

FP	Riazi et Daubert	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)	Riazi et El- Sahhaf	Dev (%)
FP1	526,9	525,57	0,25	554,8	-5,2	523,0	0,7	520,0	1,3	549,21	-4,2
FP2	551,4	547,27	0,75	574,9	-4,2	547,6	0,7	546,8	0,8	571	-3,5
FP3	569,6	573,53	-0,69	586,5	-2,9	565,1	0,8	565,8	0,7	582,9	-2,3
FP4	608,5	619,14	-1,75	618,6	-1,6	604,3	0,7	609,0	-0,1	617,1	-1,4
FP5	509,0	540,36	-6,16	538,6	-5,8	504,5	0,9	499,7	1,8	531,1	-4,3
FP6	517,9	545,29	-5,29	543,5	-4,9	512,3	1,1	508,1	1,9	535,8	-3,5
FP7	571,0	596,98	-4,55	591,5	-3,6	567,3	0,7	568,4	0,5	588,9	-3,1
FP8	601,6	624,59	-3,82	616,8	-2,5	597,8	0,6	601,8	0,0	615,7	-2,4
FP9	524,2	555,34	-5,94	553,1	-5,5	520,6	0,7	517,3	1,3	547,5	-4,4
FP10	542,6	571,00	-5,23	567,7	-4,6	538,8	0,7	537,2	1,0	563,3	-3,8
FP11	566,4	591,51	-4,43	586,6	-3,5	562,4	0,7	563,1	0,6	583,5	-3,0
FP12	582,1	606,62	-4,21	600,3	-3,1	578,3	0,7	580,4	0,3	598,2	-2,8
FP13	592,5	611,34	-3,18	604,9	-2,1	588,1	0,7	591,1	0,2	602,6	-1,7
FP14	513,5	545,18	-6,17	543,6	-5,8	509,6	0,8	505,2	1,6	536,9	-4,6
FP15	542,0	570,91	-5,33	567,6	-4,7	538,3	0,7	536,7	1,0	563,3	-3,9
FP16	565,5	591,47	-4,59	586,5	-3,7	561,7	0,7	562,3	0,6	583,5	-3,2
FP17	576,8	601,50	-4,28	595,7	-3,3	573,0	0,7	574,7	0,4	593,3	-2,9
FP18	582,0	606,49	-4,21	600,2	-3,1	578,2	0,7	580,4	0,3	598,2	-2,8
FP19	598,0	620,98	-3,84	613,7	-2,6	594,2	0,6	597,9	0,0	612,4	-2,4
FP20	611,1	606,50	0,75	623,0	-1,9	607,1	0,7	612,1	-0,2	622,0	-1,8
FP21	653,6	653,12	0,07	660,3	-1,0	649,4	0,6	658,2	-0,7	660,4	-1,0
FP22	659,1	669,53	-1,58	665,6	-1,0	654,9	0,6	664,2	-0,8	664,8	-0,9
FP23	641,3	661,65	-3,17	651,9	-1,6	637,4	0,6	644,8	-0,5	652,0	-1,7
FP24	664,3	682,64	-2,76	674,7	-1,6	660,0	0,6	669,1	-0,7	674,6	-1,6
FP25	679,6	695,22	-2,30	686,7	-1,0	675,0	0,7	685,3	-0,8	686,4	-1,0
FP26	698,4	711,83	-1,92	702,9	-0,6	693,5	0,7	704,8	-0,9	702,1	-0,5
FP27	636,6	653,48	-2,65	644,3	-1,2	632,6	0,6	639,9	-0,5	644,0	-1,2
FP28	674,7	688,30	-2,02	680,1	-0,8	670,3	0,7	680,8	-0,9	679,4	-0,7
FP29	683,9	694,14	-1,50	685,6	-0,2	679,4	0,7	690,9	-1,0	684,6	-0,1
FP30	609,7	630,58	-3,42	622,6	-2,1	605,8	0,6	610,6	-0,1	621,6	-2,0
MOY			3,23		2,86		0,70		0,72		2,42

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de cette corrélation pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes, montre que la température critique augmente lorsque les hydrocarbures deviennent de plus en plus lourds. A nombre d'atomes de carbone constant, nous remarquons que les températures critiques croissent des i-paraffines aux n-paraffines, les 1-oléfines étant intermédiaires. Concernant les deux autres familles, leurs températures sont plus élevées que celles des familles précédentes, cependant nous remarquons que pour des nombres d'atomes de carbone inférieurs à 15, les aromatiques possèdent les températures les plus élevées et qu'au-delà, ce sont les naphènes qui ont les températures critiques les plus importantes.

La corrélation proposée est comparée aux méthodes de contributions de groupes citées dans la littérature. Les écarts moyens et maximums enregistrés par chacune des méthodes par rapport aux données de référence sont donnés dans le tableau comparatif. La corrélation proposée présente des écarts qui ne dépassent pas 1%.

En utilisant la règle d'additivité de Kay, nous avons calculé les températures critiques des mélanges d'hydrocarbures et ce, à partir de la corrélation établie. Le calcul à partir des corrélations recommandées dans la littérature a également été effectué pour les différents mélanges. En prenant comme référence la valeur de la température critique obtenue en pondérant les valeurs des températures critiques recueillies des tables, nous avons comparé les différentes corrélations entre elles, les écarts obtenus par les différentes méthodes de calcul (Tableau 4.A.2) montrent que la corrélation proposée est celle qui se rapproche le plus de ce que prévoit la théorie, suivie par les corrélations de Riazi-Daubert et de Skander et Chitour, viennent ensuite les corrélations de Watanasiri et de Lee-Kesler. L'écart maximum obtenu par notre corrélation est de 0.03%.

Le calcul des températures critiques des trente fractions pétrolières par la corrélation établie ainsi que par d'autres méthodes recommandées dans la littérature a été effectué et en prenant comme référence la méthode de Riazi-Daubert, nous avons comparé les différentes méthodes entre elles, le tableau(4.A.3) montre que notre corrélation donne un écart acceptable (inférieurs à 3.5%). La méthode de Lee-Kesler et Watanasiri et Coll fournissent des résultats plus faibles que notre corrélation.

B. PRESSION CRITIQUE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Pression critique des corps purs**

Parmi les méthodes qui permettent de prédire les pressions critiques des corps purs, nous présentons ci-dessous celles considérées comme les plus fiables.

Auteurs	Equations	Paramètres
Lydersen (1955)	$P_c = M(\sum \delta P + 0.34)^{-2}$	(4.B.1) δP : incrément
Joback et Reid (1984)	$P_c = (0.133 + 0.0032 \cdot n - \sum \delta P)^{-2}$	(4.B.2) n: nombre d'atomes dans la molécule
Ambrose (1980)	$P_c = M(0.339 + \sum \delta P)^{-2}$	(4.B.3)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6))$	(4.B.4) P et K: constantes dépendant de la famille ; $P_c(6)$: pression critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$(P_c - 1.3705)^{-0.5} = 0.10022 + \sum \delta P$	(4.B.5)
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$P_c = a - \exp(b - cM^d)$	(4.B.6) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille
Skander et Chitour (1997)	$P_c = a + b / (1 + (N/c)^d)$	(4.B.7) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

I. 2. Pression critique des mélanges de corps purs

La règle de Kay (1936) relative au calcul des pressions pseudo-critiques des mélanges est applicable pour estimer la pression pseudo-critique des mélange de corps purs .

$$P_{pc} = \sum x_i \cdot P_{c_i} \quad (4.B.8)$$

x_i et P_{c_i} sont respectivement la fraction molaire et la pression critique du constituant i dans le mélange.

I. 3. Pression critique des fractions pétrolières

Les pressions critiques des fractions pétrolières peuvent être estimées en utilisant les corrélations suivantes : Lee-Kesler (1976), Riazi-Daubert (1980) et Watanasiri et coll.(1985)
D'autres corrélations existent .

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$P_{C_{FP}} = P_{C_P} \cdot X_P + P_{C_N} \cdot X_N + P_{C_A} \cdot X_A$	(4.B.9)
Lee et Kesler (1976)	$\ln P_c = 83634 - 0566 / SpGr - (024244 + 22898 / SpGr + 0.11857 / SpGr^2) 10^{-3} \cdot T_{mav}^3 + (14685 + 3648 / SpGr + 1.6977 / SpGr^2) 10^{-10} \cdot T_{mav}^3$	(4.B.10)
Riazi et Daubert (1980)	$P_c = 3.12281 T_{mav}^{-2.3125} SpGr^{2.3201}$	(4.B.11)
Watanasiri et coll. (1985)	$\ln P_c = 3.9543 + 0.70682 (T_c / V_c)^{0.8} - 4.8400 M / T_c - 0.15919 T_b / M$	(4.B.12)
Riazi et Daubert (1987)	$P_c = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$	(4.B.13)
	(0 ₁ , 0 ₂) couples de paramètres tels que (T _{mav} , SpGr); (T _{mav} , I) et (M, SgGr) dont dépendent les valeurs des constantes.	

II. PARTIE CALCUL**I.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$P_c = A + B \cdot \ln(N_c) + C / \ln(N_c) + D \cdot \ln(N_c)^2 + E / \ln(N_c)^2 + F \cdot \ln(N_c)^3 + G / \ln(N_c)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	176,279	-94,783	-75,3329	21,6157	-139,7	-1,839	134,124	0,999914
NA	576,686	-284,87	-314,6518	61,136	-472,61	-4,9387	534,267	0,999829
FAMILLES AR	254,884	-131,62	-124,8474	29,1683	-200,71	-2,4214	220,491	0,999945
OL	272,743	-139,81	-132,5596	30,5749	-216,67	-2,4968	221,734	0,999356
IP	370,188	-183,4	-196,3899	39,1428	-299,56	-3,1334	325,941	0,999883

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,300	0,667
	SKANDER et COLL (1997)	2,000	5,300
	JOBACK et REID (1984)	2,400	8,900
	AMBROSE (1978)	13,500	40,000
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	6,800	18,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	5,000	11,400
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	5,100	11,900
NA	AIBA et COLL (1998)	0,561	1,134
	SKANDER et COLL (1997)	1,000	4,300
	JOBACK et REID (1984)	0,700	5,200
	AMBROSE (1978)	14,100	36,000
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	3,100	8,100
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	13,400	34,800
AR	AIBA et COLL (1998)	0,305	0,961
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	3,200
	JOBACK et REID (1984)	0,600	2,600
	AMBROSE (1978)	10,400	31,700
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	11,200	27,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,200	7,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	9,400	26,100
OL	AIBA et COLL (1998)	0,749	3,494
	SKANDER et COLL (1997)	0,900	3,900
	JOBACK et REID (1984)	0,800	5,000
	AMBROSE (1978)	15,700	39,100
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	14,700	33,400
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	3,500	10,000
IP	AIBA et COLL (1998)	0,363	1,013
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	2,400
	JOBACK et REID (1984)	0,900	5,400
	AMBROSE (1978)	34,300	70,700
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	3,800	11,800

Nc	Pc(NP) 10 ⁶ (pa)	Pcc(NP) 10 ⁶ (pa)	Err	Pc(NA) 10 ⁶ (pa)	Pcc(NA) 10 ⁶ (pa)	Err	Pc(AR) 10 ⁶ (pa)	Pcc(AR) 10 ⁶ (pa)	Err	Pc(OL) 10 ⁶ (pa)	Pcc(OL) 10 ⁶ (pa)	Err	Pc(IP) 10 ⁶ (pa)	Pcc(IP) 10 ⁶ (pa)	Err
6	3,025	3,026	0,026	4,183	4,186	0,054	4,895	4,892	0,057	3,100	3,100	0,005	2,971	2,967	0,142
7	2,740	2,735	0,179	3,471	3,456	0,423	4,108	4,120	0,297	2,800	2,805	0,161	2,618	2,638	0,768
8	2,490	2,498	0,307	3,040	3,069	0,951	3,609	3,598	0,307	2,600	2,570	1,136	2,452	2,431	0,876
9	2,290	2,290	0,015	2,807	2,793	0,511	3,200	3,200	0,014	2,300	2,357	2,486	2,260	2,251	0,406
10	2,110	2,108	0,101	2,570	2,564	0,240	2,890	2,878	0,419	2,200	2,160	1,824	2,070	2,082	0,562
11	1,950	1,948	0,113		2,364		2,604	2,611	0,261	1,964	1,979	0,786	1,922	1,922	0,008
12	1,820	1,808	0,667		2,187		2,380	2,386	0,234	1,826	1,816	0,521	1,769	1,774	0,283
13	1,680	1,686	0,342		2,030		2,180	2,194	0,633	1,678	1,671	0,432	1,633	1,638	0,331
14	1,570	1,579	0,581		1,892		2,020	2,029	0,460	1,540	1,541	0,074	1,513	1,516	0,171
15	1,480	1,486	0,391		1,770		1,895	1,887	0,408	1,431	1,426	0,332	1,405	1,405	0,010
16	1,400	1,404	0,268	1,650	1,663	0,810	1,770	1,764	0,348	1,313	1,324	0,873	1,309	1,306	0,212
17	1,340	1,331	0,652		1,570		1,672	1,656	0,961	1,243	1,234	0,708	1,222	1,218	0,345
18	1,270	1,267	0,252		1,487		1,560	1,561	0,058	1,115	1,154	3,494	1,143	1,139	0,378
19	1,210	1,209	0,080		1,414		1,480	1,477	0,228	1,095	1,082	1,154	1,072	1,068	0,391
20	1,160	1,157	0,273	1,365	1,350	1,134	1,400	1,401	0,092	1,026	1,018	0,763	1,007	1,004	0,290
21		1,109			1,291		1,330	1,333	0,255	0,969	0,960	0,900	0,948	0,947	0,158
22		1,065			1,239		1,270	1,272	0,131	0,913	0,908	0,579	0,894	0,894	0,020
23		1,025			1,191		1,210	1,215	0,416	0,862	0,860	0,276	0,845	0,846	0,153
24	0,980	0,986	0,631		1,146		1,160	1,163	0,222	0,815	0,815	0,031	0,799	0,802	0,391
25		0,950		1,096	1,104	0,729		1,114		0,772	0,774	0,255	0,757	0,761	0,532
26		0,915			1,064			1,067		0,732	0,735	0,437	0,718	0,722	0,618
27		0,881			1,025			1,023		0,695	0,698	0,497	0,683	0,686	0,417
28	0,850	0,848	0,223		0,987			0,981		0,661	0,663	0,350	0,649	0,651	0,282
29		0,816			0,949			0,940		0,629	0,629	0,064	0,619	0,617	0,323
30		0,784		0,913	0,911	0,202	0,902	0,899	0,299	0,600	0,596	0,599	0,590	0,584	1,013
		MOY	0,300		MOY	0,561		MOY	0,305		MOY	0,749		MOY	0,363
		MAX	0,667		MAX	1,134		MAX	0,961		MAX	3,494		MAX	1,013

TABLEAU 4.B.14: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA PRESSION CRITIQUE DES HYDROCARBURES

PRESSION CRITIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

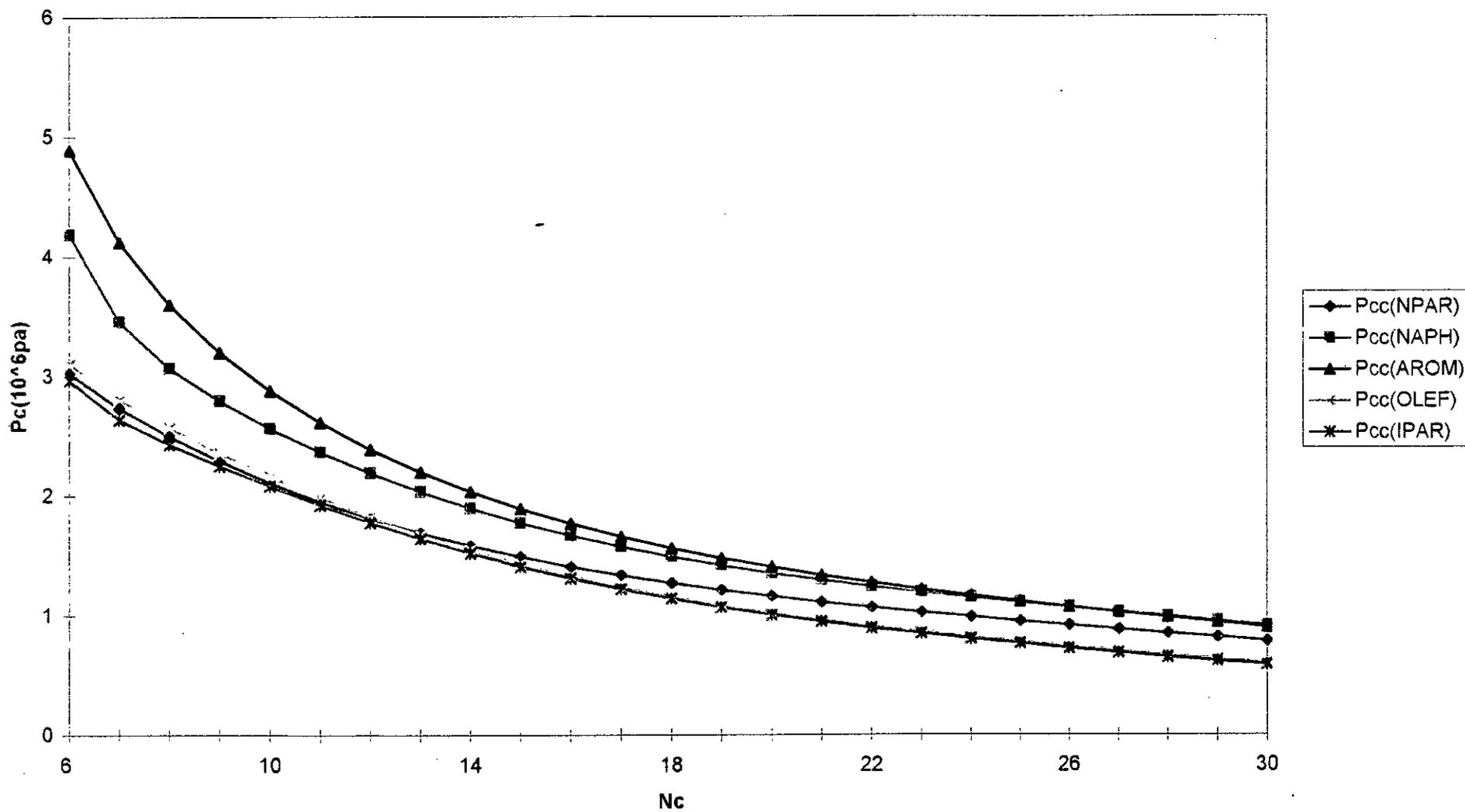


Tableau 4.B.2: Calcul des pressions critiques des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)
M1	32,6	32,54	0,18	32,6	0,0	32,1	1,4	32,0	1,7	31,2	4,2
M2	33,4	33,48	-0,24	33,9	-1,7	33,9	-1,7	33,1	0,9	32,1	3,7
M3	36,4	36,59	-0,52	36,2	0,6	35,9	1,3	36,0	1,0	33,8	7,1
M4	37,2	37,39	-0,51	37,1	0,4	36,9	0,9	36,9	0,9	34,5	7,3
M5	33,0	33,26	-0,79	33,2	-0,7	32,8	0,6	32,2	2,4	31,3	5,2
M6	31,7	31,90	-0,63	32,2	-1,5	32,0	-1,0	31,3	1,4	30,8	3,0
M7	25,3	25,24	0,24	25,3	-0,1	25,1	0,9	23,9	5,4	24,9	1,5
MOY			0,44		0,71		1,11		1,96		4,57

Tableau 4.B.3: Calcul des pressions critiques des fractions pétrolières

FP	Riazi et Daubert	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)	Watanasiri et coll.	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	30,5	33,06	-8,41	29,9	2,2	30,4	0,5	27,6	9,4	29,7	2,7
FP2	28,8	31,54	-9,53	28,5	0,9	29,0	-1,0	26,5	7,7	28,2	1,9
FP3	29,2	30,37	-4,00	28,5	2,5	29,8	-1,9	26,9	7,8	28,1	3,7
FP4	25,9	26,88	-3,77	25,6	1,2	26,9	-3,9	24,9	4,0	25,2	2,9
FP5	33,1	29,53	10,80	31,5	4,8	32,5	1,8	29,1	12,0	31,4	4,9
FP6	34,4	30,23	12,12	32,2	6,4	33,9	1,5	29,7	13,7	32,1	6,6
FP7	27,0	26,58	1,54	27,1	-0,3	27,5	-2,0	25,4	5,9	26,7	1,1
FP8	24,8	25,00	-0,80	25,0	-0,9	25,6	-3,3	23,9	3,5	24,6	0,8
FP9	30,3	28,37	6,36	29,8	1,9	30,1	0,6	27,6	9,1	29,6	2,3
FP10	29,3	27,91	4,74	29,0	1,3	29,5	-0,5	26,9	8,3	28,7	2,1
FP11	27,9	27,11	2,83	27,8	0,7	28,4	-1,8	26,0	6,8	27,4	2,0
FP12	26,4	26,13	1,03	26,5	-0,4	27,0	-2,5	25,0	5,1	26,1	1,1
FP13	27,4	26,60	2,92	26,9	1,8	28,3	-3,2	25,9	5,6	26,5	3,4
FP14	31,7	28,92	8,76	30,6	3,3	31,2	1,3	28,4	10,4	30,6	3,5
FP15	29,1	27,81	4,43	28,8	0,9	29,2	-0,4	26,8	8,1	28,6	1,7
FP16	27,7	26,97	2,63	27,6	0,3	28,1	-1,7	25,9	6,5	27,2	1,5
FP17	26,9	26,46	1,63	26,9	0,0	27,5	-2,3	25,4	5,7	26,5	1,4
FP18	26,4	26,13	1,00	26,5	-0,3	27,0	-2,5	25,0	5,1	26,1	1,2
FP19	25,1	25,23	-0,52	25,3	-0,8	25,9	-3,2	24,1	3,8	24,9	0,9
FP20	24,8	26,02	-4,92	24,8	-0,1	25,7	-3,8	24,0	3,3	24,4	1,7
FP21	21,2	22,70	-7,05	21,3	-0,4	22,2	-4,7	21,1	0,7	20,9	1,4
FP22	21,3	21,87	-2,66	21,4	-0,4	22,4	-5,0	21,2	0,6	20,9	1,9
FP23	21,5	22,28	-3,63	21,8	-1,6	22,3	-4,1	21,2	1,0	21,4	0,3
FP24	19,7	20,64	-4,76	20,2	-2,2	20,5	-4,1	19,6	0,5	19,8	-0,3
FP25	18,9	19,75	-4,48	19,1	-0,9	19,7	-4,2	18,9	0,5	18,8	0,9
FP26	17,8	18,47	-3,77	17,7	0,5	18,5	-3,9	17,6	0,9	17,4	1,9
FP27	22,9	23,29	-1,71	22,9	-0,1	24,0	-4,6	22,6	1,6	22,5	1,8
FP28	19,8	20,47	-3,37	19,9	-0,2	20,8	-4,8	19,8	0,3	19,5	1,9
FP29	19,7	20,17	-2,41	19,5	1,2	20,8	-5,2	19,7	0,1	19,1	3,3
FP30	24,6	24,76	-0,67	24,7	-0,5	25,5	-3,7	23,8	3,2	24,3	1,3
MOY			4,24		1,30		2,80		5,04		2,08

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons tracé les courbes montrant l'ajustement des données recueillies par la corrélation proposée et ce pour les cinq familles d'hydrocarbures ce nous permettent de constater également que les pressions critiques diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente pour les différentes familles chimiques. Les valeurs des pressions critiques augmentent des i-paraffines aux aromatiques pour un même nombre d'atomes de carbone. Nous remarquons également que les courbes des pressions critiques convergent vers la pression critique de la paraffine hypothétique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ dans laquelle le nombre n de groupement $-\text{CH}_2-$ est grand.

La corrélation proposée est comparée aux méthodes de contributions de groupes de la littérature. la corrélation proposée reste celle qui se rapproche le plus des données de référence comparativement aux autres méthodes de contributions de groupes. En terme d'écart moyens, la corrélation proposée présente des écarts inférieurs à 0.8% en moyenne par rapport aux données de référence, et pour toutes les familles. Les écarts élevés obtenus dans le cas des autres méthodes ont été enregistrés pour les hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20. Pour ces derniers, les valeurs des pressions critiques étant faibles (jusqu'à 6 bar), l'écart entre les valeurs se fait ressentir beaucoup plus que dans le cas des hydrocarbures plus légers dont les pressions critiques sont 5 à 6 fois plus grandes.

Pour les mélanges d'hydrocarbures de compositions connues, nous avons utilisé la corrélation proposée pour le calcul de leur pression critique. A titre de comparaison, le calcul de cette propriété a été effectué à partir d'autres corrélations citées dans la littérature. Les écarts enregistrés par chacune des méthodes par rapport aux valeurs obtenues par pondération molaire des pressions critiques de référence sont évalués et représentés sur le tableau(4B.2).

L'examen des écarts permet de déduire que la corrélation proposée donne l'écart moyen le plus faible par rapport aux valeurs de références, contrairement à la corrélation de Watanasiri et Coll qui a fourni la valeur la plus élevée. Les trois autres méthodes étant intermédiaires.

Pour les trente fractions pétrolières issues des différents pétroles bruts, nous avons utilisé la corrélation établie ainsi que d'autres méthodes de calcul données dans la littérature pour le calcul de leurs pressions critiques. La méthode de Riazi-Daubert est prise comme référence et les écarts enregistrés par chacune des méthodes de calcul par rapport à la référence sont portés sur le tableau(4.B.3). La corrélation proposée ainsi que celle de Watanasiri donnent toutes les deux les écarts les plus élevés respectivement (4.24%, 5.04).

Enfin, la corrélation de Skander et Chitour est celle qui se rapproche le plus de la méthode de référence, en terme d'écart moyen, cette dernière donne le plus faible écart absolu de 1.30%, suivie de la corrélation de Riazi et El Sahhaf qui a enregistré un écart de 2.08%.

C. VOLUME CRITIQUE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Volumes critiques des corps purs**

Parmi les méthodes de détermination des volumes critiques des corps purs, nous citons :

Auteurs	Equations	Paramètres
Lydersen (1955)	$V_c = 40 + \sum \delta V \delta$	(4.C.1) δV : incrément
Riedel (1954)	$V_c = RT_c / P_c [3.72 + 0.26(\alpha - 7.0)]^{-1}$	(4.C.2)
	$\alpha = 0.9076 [1 + \ln P_c / (T_{cr} - 1)]$	(4.C.3)
Joback et Reid (1984)	$V_c = 175 + \sum \delta V$	(4.C.4)
Ambrose (1980)	$V_c = 40 + \sum \delta V \delta$	(4.C.5)
Zidelkheir et Chitour (1993)	$V_c = V_c(6) + K(N - 6)$	(4.C.6) K: constante dépendant de la famille ; V _c (6): volume critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone
Constantinou et coll. (1994)	$V_c = \sum \delta V - 0.00435$	(4.C.7)
Rinzi et El-Sahhaf (1995)	$(V_c / M)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d)$	(4.C.8) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille
Skänder et Chitour	$VC = a + b.N$	(4.C.9) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille

I. 2. Volumes critiques des mélanges de corps purs

Le volume pseudo-critique des mélanges de corps purs s'obtient lui aussi en utilisant la règle de Kay (1936) et en pondérant les volumes critiques des constituants en moles :

$$V_{pc} = \sum x_i \cdot V_{c_i} \quad (4.C.10)$$

x_i et V_{c_i} étant respectivement la fraction molaire et le volume critique du constituant i dans le mélange

II.3. Volumes critiques des fractions pétrolières

Riazi-Daubert (1980), (1987), Watanasiri (1985) ont proposé des corrélations pour l'estimation des volumes critiques des fractions pétrolières de même type que celles proposées pour les précédentes propriétés critiques.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$V_{c_{FP}} = V_{c_P} \cdot X_P + V_{c_N} \cdot X_N + V_{c_A} \cdot X_A$	(4.C.11)
Riazi et Daubert (1980)	$V_c = 7.5214 \times 10^5 T_{mav}^{0.2896} SpGr^{0.7666}$	(4.C.12)
Watanasiri et al. (1985)	$\ln V_c = 80.4479 - 129.8083 SpGr + 63.1750 SpGr^2 - 13.1750 SpGr^3 + 1.10108 \ln M + 42.1958 \ln SpGr$	(4.C.13)
Riazi et Daubert (1987)	$V_c = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que ($T_{mav}, SpGr$); (T_{mav}, I) et ($M, SgGr$) dont dépendent les valeurs des constantes.	(4.C.14)

II. PARTIE CALCUL

II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

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

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R^2
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	16,7255	-7,3417	-9,730371	1,25657	-14,309	-0,0218	15,9858	0,999959
NA	222,528	-118,13	-104,7976	26,6814	-179,05	-2,1766	175,83	0,999716
FAMILLES AR	-240,99	135,59	105,75626	-33,018	190,088	3,06544	-181,57	0,999502
OL	-151,51	78,1052	78,653709	-17,565	122,73	1,53307	-130,1	0,999661
IP	13,7049	-5,4503	-8,774295	0,75548	-11,698	0,02651	13,7495	0,999989

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,153	0,467
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	1,700
	JOBACK et REID (1984)	0,400	1,700
	AMBROSE (1978)	1,300	2,300
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	2,500	2,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,800	2,400
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	5,200	7,100
NA	AIBA et COLL (1998)	0,715	1,612
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	1,600
	JOBACK et REID (1984)	0,100	2,000
	AMBROSE (1978)	1,700	3,800
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	2,600	12,500
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	8,200	17,300
AR	AIBA et COLL (1998)	0,965	2,153
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	4,000
	JOBACK et REID (1984)	0,700	3,300
	AMBROSE (1978)	5,100	19,900
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	4,200	8,500
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,800	4,000
OL	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	3,100	5,100
	AIBA et COLL (1998)	0,641	2,286
	SKANDER et COLL (1997)	1,000	4,800
	JOBACK et REID (1984)	0,600	7,200
	AMBROSE (1978)	1,700	7,800
	ZIDELKHEIR et COLL (1993)	15,000	19,800
CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,700	6,100	
IP	AIBA et COLL (1998)	0,138	0,630
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	1,100
	JOBACK et REID (1984)	0,100	0,600
	AMBROSE (1978)	1,400	1,400
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,100	0,200

Nc	Vc(NP)	Vcc(NP)	Err	Vc(NA)	Vcc(NA)	Err	Vc(AR)	Vcc(AR)	Err	Vc(OL)	Vcc(OL)	Err	Vc(IP)	Vcc(IP)	Err
	(m ³ /kmol)	(m ³ /kmol)		(m ³ /kmol)	(m ³ /kmol)		(m ³ /kmol)	(m ³ /kmol)		(m ³ /kmol)	(m ³ /kmol)		(m ³ /kmol)	(m ³ /kmol)	
6	0,371	0,371	0,067	0,308	0,308	0,070	0,256	0,254	0,834	0,370	0,371	0,210	0,367	0,367	0,134
7	0,428	0,427	0,191	0,368	0,368	0,079	0,316	0,323	2,153	0,440	0,434	1,279	0,421	0,423	0,383
8	0,486	0,486	0,011	0,430	0,430	0,011	0,374	0,375	0,381	0,464	0,475	2,286	0,480	0,481	0,135
9	0,544	0,544	0,061	0,477	0,481	0,862	0,440	0,431	2,032	0,521	0,519	0,206	0,541	0,538	0,630
10	0,600	0,602	0,303	0,534	0,527	1,310	0,497	0,489	1,614	0,577	0,571	0,921	0,596	0,593	0,429
11	0,659	0,659	0,021		0,573		0,550	0,547	0,600	0,633	0,628	0,815	0,646	0,649	0,489
12	0,716	0,716	0,033		0,623		0,593	0,603	1,653	0,689	0,686	0,294	0,702	0,704	0,304
13	0,775	0,773	0,292		0,678		0,648	0,657	1,377	0,745	0,746	0,212	0,758	0,759	0,148
14	0,830	0,830	0,017		0,737		0,703	0,709	0,900	0,801	0,805	0,623	0,814	0,814	0,033
15	0,889	0,887	0,205		0,802		0,753	0,761	1,011	0,857	0,864	0,902	0,870	0,869	0,041
16	0,944	0,945	0,070	0,858	0,871	1,498	0,813	0,811	0,188	0,913	0,922	1,050	0,926	0,925	0,081
17	1,000	1,002	0,228		0,943		0,868	0,863	0,623	0,991	0,979	1,157	0,982	0,981	0,095
18	1,060	1,060	0,001		1,018		0,923	0,915	0,907	1,025	1,035	1,044	1,038	1,037	0,088
19	1,120	1,118	0,202		1,095		0,978	0,968	1,010	1,107	1,091	1,431	1,094	1,093	0,070
20	1,170	1,175	0,467	1,193	1,173	1,612	1,030	1,024	0,627	1,165	1,146	1,622	1,150	1,149	0,045
21		1,233			1,252		1,090	1,081	0,799	1,193	1,200	0,646	1,206	1,205	0,017
22		1,291			1,332		1,140	1,142	0,146	1,249	1,255	0,488	1,262	1,262	0,009
23		1,348			1,410		1,200	1,205	0,409	1,305	1,309	0,337	1,318	1,318	0,030
24	1,410	1,405	0,336		1,489		1,250	1,271	1,696	1,361	1,363	0,204	1,374	1,374	0,045
25		1,462		1,553	1,566	0,815		1,341		1,417	1,418	0,094	1,430	1,430	0,051
26		1,519			1,642			1,413		1,473	1,473	0,010	1,486	1,486	0,049
27		1,575			1,717			1,490		1,529	1,528	0,044	1,542	1,542	0,036
28	1,630	1,632	0,097		1,789			1,569		1,585	1,583	0,067	1,598	1,598	0,014
29		1,687			1,861			1,652		1,641	1,640	0,059	1,654	1,653	0,020
30		1,743		1,933	1,930	0,183	1,744	1,738	0,338	1,697	1,696	0,020	1,710	1,708	0,064
		MOY	0,153		MOY	0,715		MOY	0,965		MOY	0,641		MOY	0,138
		MAX	0,467		MAX	1,612		MAX	2,153		MAX	2,286		MAX	0,630

TABLEAU 4.C.1: VALEURS THEORIQUES ET CORRELEES DU VOLUME CRITIQUE DES HYDROCARBURES

VOLUME CRITIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

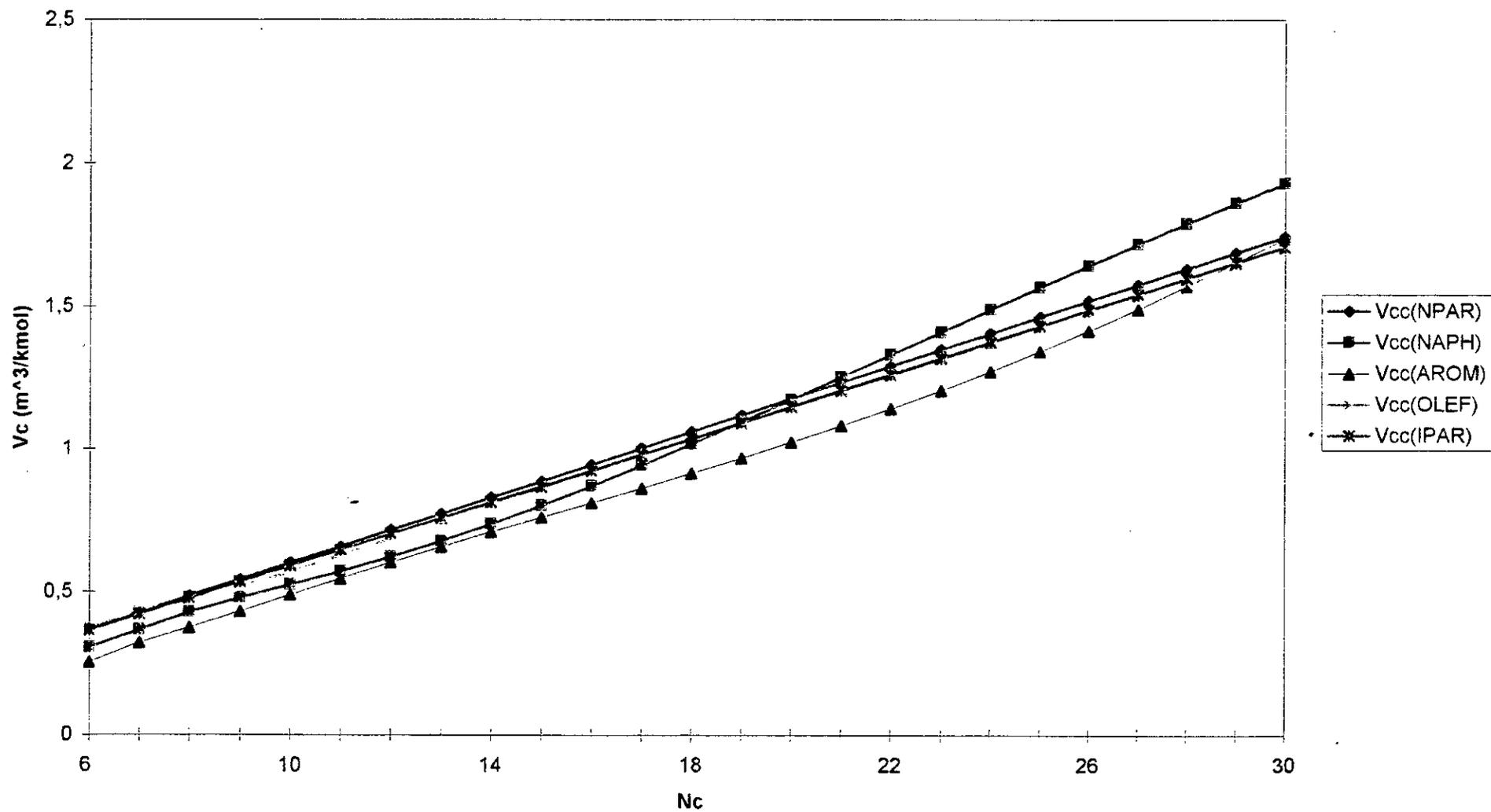


Tableau 4.C.2: Calcul des volumes critiques des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)
M1	376,9	375,40	0,40	378,0	-0,3	364,9	3,2	383,0	1,6
M2	393,2	396,52	-0,84	394,7	-0,4	389,6	0,9	400,7	1,9
M3	347,4	345,65	0,50	349,1	-0,5	337,7	2,8	354,7	2,1
M4	348,2	346,40	0,52	349,6	-0,4	339,8	2,4	354,4	1,8
M5	393,1	393,92	-0,21	393,8	-0,2	383,5	2,4	400,0	1,8
M6	405,4	407,59	-0,54	406,8	-0,3	397,2	2,0	412,6	1,8
M7	535,0	534,31	0,13	533,2	0,3	530,3	0,9	543,4	1,6
MOY			0,45		0,34		2,09		1,80

Tableau 4.C.3: Calcul des volumes critiques des fractions pétrolières

FP	Riazi et Daubert	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	399,9	358,09	10,45	415,2	-3,8	418,7	-4,7	416,9	-4,3
FP2	432,9	387,83	10,41	451,0	-4,2	455,6	-5,2	450,4	-4,0
FP3	438,9	417,90	4,78	466,1	-6,2	462,1	-5,3	459,9	-4,8
FP4	506,4	492,90	2,67	537,3	-6,1	526,4	-3,9	527,1	-4,1
FP5	367,9	403,01	-9,54	384,5	-4,5	384,2	-4,4	386,1	-4,9
FP6	362,4	400,31	-10,46	385,3	-6,3	383,2	-5,7	383,4	-5,8
FP7	466,4	485,04	-4,00	485,3	-4,0	490,0	-5,1	483,3	-3,6
FP8	519,6	529,31	-1,87	541,0	-4,1	542,3	-4,4	536,1	-3,2
FP9	400,1	428,51	-7,10	413,9	-3,4	417,7	-4,4	416,4	-4,1
FP10	421,3	447,29	-6,17	438,1	-4,0	442,8	-5,1	438,5	-4,1
FP11	451,6	473,62	-4,88	472,6	-4,6	475,2	-5,2	469,8	-4,0
FP12	482,4	498,67	-3,37	503,1	-4,3	506,0	-4,9	499,7	-3,6
FP13	474,6	494,70	-4,23	504,9	-6,4	496,2	-4,5	495,9	-4,5
FP14	381,8	413,60	-8,33	396,1	-3,7	397,5	-4,1	398,7	-4,4
FP15	423,1	448,46	-5,99	439,0	-3,8	444,3	-5,0	439,9	-4,0
FP16	454,5	475,50	-4,62	473,9	-4,3	478,0	-5,2	472,0	-3,8
FP17	471,8	490,08	-3,87	492,6	-4,4	495,5	-5,0	489,4	-3,7
FP18	482,2	498,51	-3,38	502,9	-4,3	505,8	-4,9	499,5	-3,6
FP19	511,8	523,06	-2,20	533,4	-4,2	534,8	-4,5	528,6	-3,3
FP20	526,2	501,04	4,78	552,2	-4,9	547,1	-4,0	544,3	-3,5
FP21	628,8	595,36	5,32	653,5	-3,9	644,1	-2,4	643,2	-2,3
FP22	632,3	618,71	2,15	657,4	-4,0	645,4	-2,1	646,5	-2,2
FP23	613,7	607,76	0,97	633,4	-3,2	632,6	-3,1	626,4	-2,1
FP24	677,3	662,99	2,11	659,0	2,7	692,7	-2,3	683,6	-0,9
FP25	714,4	697,76	2,33	732,6	-2,6	726,1	-1,6	720,9	-0,9
FP26	772,2	752,21	2,59	789,0	-2,2	779,5	-0,9	776,5	-0,6
FP27	578,6	580,81	-0,38	606,4	-4,8	595,9	-3,0	596,0	-3,0
FP28	683,3	672,36	1,60	705,7	-3,3	694,1	-1,6	694,6	-1,7
FP29	694,7	685,22	1,36	720,2	-3,7	701,7	-1,0	708,9	-2,0
FP30	528,4	537,51	-1,72	552,7	-4,6	549,9	-4,1	545,8	-3,3
MOY			4,45		4,22		3,92		3,34

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de cette corrélation dans le cas des cinq familles étudiées, nous montre que Les aromatiques possèdent les volumes les plus faibles tandis que les n-paraffines ont les volumes critiques les plus élevés. Les autres familles possèdent des valeurs intermédiaires.

D'autres méthodes de contributions de groupes sont également testées. Notre méthode fournit des écarts par rapport aux données de référence plus faibles que ceux obtenus par les autres méthodes, excepte pour les naphthenes et les aromatiques où la méthode de Skander et Chitour est recommandée, car elle donne des écarts plus faibles que notre corrélation.

En utilisant l'hypothèse d'additivité, nous avons estimé les volumes critiques des mélanges en appliquant la corrélation établie, les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés par d'autres méthodes de calcul. La comparaison des différentes corrélations entre elles est effectuée en évaluant les écarts enregistrés par chaque méthode par rapport aux valeurs des volumes critiques calculées en appliquant la règle de Kay aux données des tables.

Tableau (4.C.2), les résultats obtenus montrent un bon accord entre la corrélation proposée et la théorie un écart de 0.45% est enregistré. Les méthodes de Riazi-Daubert et Watanasiri fournissent quant à elles des valeurs qui s'écartent en moyenne de 2.09% et 1.80% respectivement.

En suivant la même procédure de calcul que pour les autres propriétés, nous avons appliqué la corrélation établie précédemment au calcul des volumes critiques des fractions pétrolières. Les résultats sont comparés à ceux trouvés par les autres méthodes de calcul de la littérature en prenant comme référence les valeurs obtenues par la corrélation de Riazi-Daubert. Les écarts enregistrés par les différentes méthodes sont représentés sur le tableau(4.C.3).

D'une manière générale, les quatre corrélations, celle proposée et celles de Skander et Chitour, Riazi-El Sahhaf et Watanasiri et coll., donnent des écarts de même ordre de grandeur.

D. FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

Le facteur de compressibilité critique est défini comme suit :

$$Z_c = P_c V_c / R T_c \quad (4.D.1)$$

Il est généralement compris entre 0.23 et 0.30, les valeurs les plus faibles sont celles des composés très polaires.

I. 2. Facteur de compressibilité critique des corps purs

Ce dernier peut être déterminé à partir de l'équation (4.D.1) et dans ce cas, les paramètres critiques sont soit obtenus à partir des tables, soit à partir des corrélations. Cependant, ils existent dans la littérature des corrélations permettant d'estimer le facteur de compressibilité critique à partir de la connaissance d'autres propriétés physiques.

Auteurs	Equations	Paramètres
Lydersen (1955)	$Z_c = \frac{1}{3.43 + 0.0067\Delta H_v^2}$	(4.D.2)
Lee et Kesler (1975)	$Z_c = 0.291 - 0.080\omega$	(4.D.3)
Edmister (1958)	$Z_c = 0.371 - 0.0343 \log P_c / [(T_c/T_b) - 1]$	(4.D.4)
Skander et Chitour (1997)	$Z_c = a + b / (1 + (N/c)^d)$	(4.D.5)

I. 3. Facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs

Le facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs de compositions connues s'obtient selon la même règle de mélange que celle proposée pour les trois autres paramètres critiques, à savoir la règle de Kay

$$Z_{pc} = \sum x_i \cdot Z_{c_i} \quad (4.D.6)$$

I. 4. Facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières

Le facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières peut être approché en utilisant les équations de Lee-Kesler(1976) et d'Edmister (1958) citées dans le cas du corps pur, ou à partir de la connaissance des propriétés critiques données par les corrélations de Riazi-Daubert (1980), (1987) ou de Watanasiri et coll. (1985). Si la composition en familles d'hydrocarbures est disponible, il est alors possible d'utiliser la règle d'additivité :

$$Z_{c_{FP}} = Z_{c_P} \cdot X_P + Z_{c_N} \cdot X_N + Z_{c_A} \cdot X_A \quad (4.D.7)$$

II. PARTIE CALCUL

II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$Z_c = A+B \cdot \ln(Nc)+C/\ln(Nc)+D \cdot \ln(Nc)^2+E/\ln(Nc)^2+F \cdot \ln(Nc)^3+G/\ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

FAMILLES	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	35,09415	-18,43121	-16,5937723	4,18865	-28,61198	-0,356855	28,618844	0,99860882
NA	-59,98638	18,0127	88,8209991	-2,008736	-48,59879	-	-	0,99930931
AR	97,23226	-51,93077	-44,7734499	11,97611	-81,53815	-1,037121	80,460115	0,99280722
OL	-47,952	24,41349	25,6836182	-5,372916	39,17461	0,4408829	-42,20108	0,99653542
IP	14,3399	-6,819486	-7,8364014	1,42863	-11,68725	-0,115553	12,874204	0,99986462
FP	5,019335	-10,13192	9,35854807	4,158966	0,200782	-0,539862	-12,20093	0,95443891

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,222	0,700
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	2,100
	PcVc/RTc D'APRES JOBACK et REID (1984)	2,100	6,800
	PcVc/RTc D'APRES AMBROSE (1978)	14,100	43,700
	PcVc/RTc D'APRES ZIDELKHEIR et COLL (1993)	7,200	15,800
	PcVc/RTc D'APRES CONSTANTINOU et COLL (1994)	6,100	18,200
	PcVc/RTc D'APRES RIAZI et EL SAHHAF (1995)	11,400	26,900
NA	AIBA et COLL (1998)	0,120	0,263
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,500
	PcVc/RTc D'APRES JOBACK et REID (1984)	0,200	0,900
	PcVc/RTc D'APRES AMBROSE (1978)	12,000	36,800
	PcVc/RTc D'APRES CONSTANTINOU et COLL (1994)	5,600	15,400
	PcVc/RTc D'APRES RIAZI et EL SAHHAF (1995)	23,200	62,300
AR	AIBA et COLL (1998)	0,578	1,347
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	1,800
	PcVc/RTc D'APRES JOBACK et REID (1984)	0,700	3,100
	PcVc/RTc D'APRES AMBROSE (1978)	15,600	36,600
	PcVc/RTc D'APRES ZIDELKHEIR et COLL (1993)	16,100	40,300
	PcVc/RTc D'APRES CONSTANTINOU et COLL (1994)	4,000	12,800
	PcVc/RTc D'APRES RIAZI et EL SAHHAF (1995)	14,700	41,500
OL	AIBA et COLL (1998)	0,714	2,898
	SKANDER et COLL (1997)	0,800	3,300
	PcVc/RTc D'APRES JOBACK et REID (1984)	0,700	4,400
	PcVc/RTc D'APRES AMBROSE (1978)	14,600	42,200
	PcVc/RTc D'APRES ZIDELKHEIR et COLL (1993)	7,200	14,000
	PcVc/RTc D'APRES CONSTANTINOU et COLL (1994)	4,800	16,800
	PcVc/RTc D'APRES RIAZI et EL SAHHAF (1995)	-	-
IP	AIBA et COLL (1998)	0,110	0,715
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	0,700
	PcVc/RTc D'APRES JOBACK et REID (1984)	0,800	3,300
	PcVc/RTc D'APRES AMBROSE (1978)	30,100	69,300
	PcVc/RTc D'APRES CONSTANTINOU et COLL (1994)	5,200	17,000

Nc	Zc(NP)	Zcc(NP)	Erreur	Zc(NA)	Zcc(NA)	Erreur	Zc(AR)	Zcc(AR)	Erreur	Zc(OL)	Zcc(OL)	Erreur	Zc(IP)	Zcc(IP)	Erreur
6	0,266000	0,266164	0,062	0,273000	0,273036	0,013	0,268000	0,268019	0,007	0,277368	0,278241	0,315	0,267000	0,266901	0,037
7	0,261000	0,260189	0,311	0,269000	0,268752	0,092	0,264000	0,263331	0,253	0,279483	0,275209	1,529	0,261000	0,261581	0,222
8	0,256000	0,256843	0,329	0,258000	0,258618	0,240	0,263000	0,265462	0,936	0,259490	0,263304	1,470	0,259000	0,258115	0,342
9	0,252000	0,252405	0,161	0,252000	0,251336	0,263	0,265000	0,263807	0,450	0,246452	0,252547	2,473	0,254021	0,253664	0,140
10	0,247000	0,247109	0,044	0,247000	0,247263	0,107	0,262000	0,258905	1,181	0,251335	0,244051	2,898	0,246365	0,248127	0,715
11	0,242000	0,241617	0,158		0,245093		0,253000	0,252558	0,175	0,237779	0,237216	0,237	0,242823	0,241873	0,391
12	0,238000	0,236395	0,675		0,243493		0,243000	0,246075	1,265	0,232501	0,231337	0,501	0,235534	0,235256	0,118
13	0,232000	0,231687	0,135		0,241451		0,238000	0,240169	0,911	0,225592	0,225905	0,139	0,228443	0,228526	0,036
14	0,226000	0,227582	0,700		0,238279		0,234000	0,235129	0,483	0,220000	0,220612	0,278	0,221725	0,221844	0,054
15	0,224000	0,224075	0,034		0,233543		0,232000	0,230991	0,435	0,214000	0,215294	0,605	0,215170	0,215306	0,063
16	0,220000	0,221109	0,504	0,227000	0,226995	0,002	0,230000	0,227648	1,023	0,208000	0,209884	0,906	0,208957	0,208961	0,002
17	0,219000	0,218605	0,180		0,218512		0,228000	0,224928	1,347	0,205000	0,204369	0,308	0,202910	0,202832	0,038
18	0,217000	0,216473	0,243		0,208057		0,222000	0,222633	0,285	0,197000	0,198773	0,900	0,196880	0,196924	0,023
19	0,215000	0,214628	0,173		0,195653		0,220000	0,220564	0,256	0,195000	0,193133	0,957	0,191244	0,191231	0,006
20	0,213000	0,212987	0,006		0,181355		0,217000	0,218536	0,708	0,190000	0,187498	1,317	0,185821	0,185741	0,043
21		0,211475			0,165243		0,216000	0,216381	0,176	0,180698	0,181917	0,674	0,180499	0,180437	0,034
22		0,210029			0,147409		0,213000	0,213952	0,447	0,175629	0,176434	0,459	0,175337	0,175304	0,019
23		0,208590			0,127951		0,211000	0,211123	0,058	0,170750	0,171095	0,202	0,170431	0,170323	0,063
24	0,207000	0,207109	0,053		0,106969		0,209000	0,207786	0,581	0,165994	0,165939	0,034	0,165446	0,165479	0,020
25		0,205545			0,084562			0,203853		0,161286	0,160998	0,179	0,160672	0,160756	0,053
26		0,203861			0,060827			0,199249		0,156791	0,156303	0,311	0,155987	0,156139	0,097
27		0,202029			0,035855			0,193916		0,152302	0,151878	0,278	0,151620	0,151614	0,004
28	0,200000	0,200024	0,012		0,009735			0,187805		0,148128	0,147746	0,258	0,147037	0,147169	0,090
29		0,197825			-0,017449			0,180880		0,143646	0,143922	0,192	0,142878	0,142794	0,059
30		0,195416			-0,045621			0,173113		0,139801	0,140421	0,444	0,138575	0,138477	0,071
		MOY	0,222		MOY	0,120		MOY	0,578		MOY	0,714		MOY	0,110
		MAX	0,700		MAX	0,263		MAX	1,347		MAX	2,898		MAX	0,715

TABLEAU 4.D.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DU FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE DES HYDROCARBURES

FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

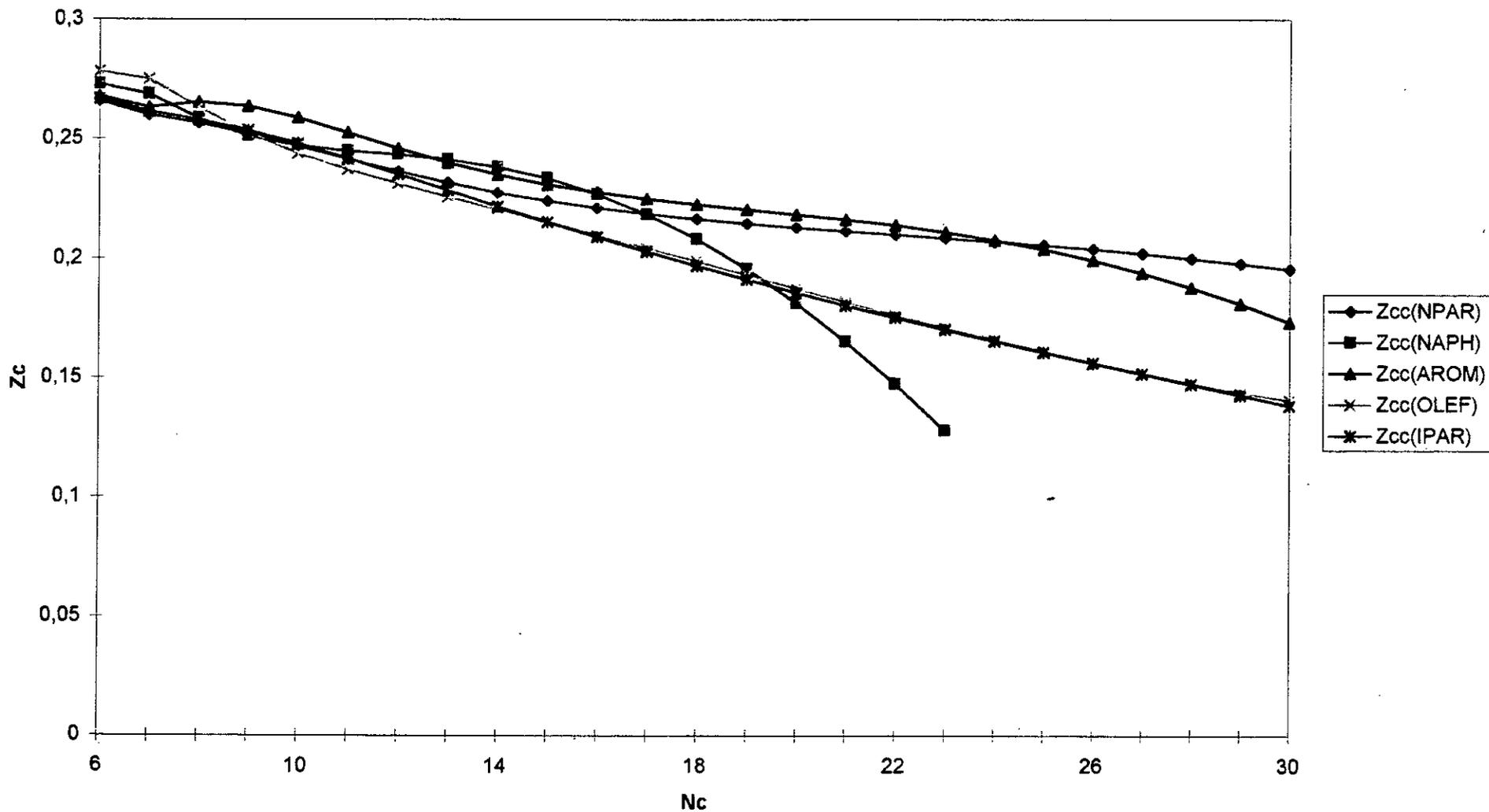


Tableau 4.D.2: Calcul des facteurs de compressibilité critiques des mélanges

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)	Edmister	Dev (%)
M1	0,266	0,2653	0,26	0,264	0,8	0,258	-2,9	0,267	0,4	0,268	-0,9
M2	0,263	0,2626	0,15	0,263	-0,2	0,261	-0,7	0,263	0,0	0,268	-2,0
M3	0,268	0,2672	0,30	0,266	0,6	0,266	-0,8	0,266	-0,6	0,270	-0,8
M4	0,268	0,2664	0,60	0,266	0,5	0,268	-0,1	0,265	-0,9	0,270	-0,8
M5	0,264	0,2624	0,61	0,263	0,2	0,259	-1,8	0,265	0,3	0,268	-1,4
M6	0,262	0,2612	0,31	0,262	0,0	0,256	-2,3	0,264	0,6	0,267	-1,7
M7	0,252	0,2508	0,48	0,253	-0,6	0,241	-4,1	0,256	1,7	0,260	-3,3
MOY			0,39		0,41		1,81		0,64		1,56

Tableau 4.D.3: Calcul des facteurs de compressibilité critiques des fractions pétrolières

FP	Riazi et Daubert	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Watanasiri et Coll	Dev (%)	Edmister	Dev (%)
FP1	0,279	0,2676	4,07	0,280	-0,20	0,262	5,9	0,268	3,9	0,267	4,3
FP2	0,271	0,2634	2,79	0,282	-3,94	0,260	4,1	0,266	2,1	0,264	2,8
FP3	0,271	0,2611	3,66	0,282	-3,91	0,260	4,0	0,264	2,3	0,263	2,8
FP4	0,259	0,2544	1,76	0,281	-8,62	0,255	1,7	0,259	0,3	0,259	0,3
FP5	0,287	0,2621	8,68	0,281	2,21	0,264	8,2	0,269	6,4	0,269	6,4
FP6	0,289	0,2621	9,32	0,278	3,74	0,264	8,7	0,269	7,0	0,269	7,0
FP7	0,265	0,2562	3,34	0,276	-4,27	0,258	2,6	0,264	0,6	0,264	0,6
FP8	0,257	0,2524	1,80	0,274	-6,51	0,255	1,1	0,259	-0,7	0,258	-0,3
FP9	0,278	0,2603	6,36	0,274	1,57	0,262	5,8	0,268	3,9	0,268	3,9
FP10	0,274	0,2590	5,47	0,267	2,51	0,261	4,7	0,267	2,6	0,265	3,3
FP11	0,268	0,2570	4,09	0,267	0,39	0,259	3,3	0,264	1,4	0,263	2,0
FP12	0,263	0,2550	3,03	0,265	-0,75	0,257	2,1	0,262	0,2	0,261	0,8
FP13	0,264	0,2554	3,27	0,264	0,14	0,257	2,6	0,261	1,1	0,261	1,4
FP14	0,283	0,2613	7,67	0,262	7,44	0,263	7,1	0,268	5,2	0,268	5,4
FP15	0,273	0,2589	5,15	0,262	4,07	0,261	4,5	0,267	2,5	0,265	3,1
FP16	0,267	0,2569	3,78	0,262	2,04	0,259	3,1	0,264	1,1	0,263	1,8
FP17	0,264	0,2557	3,13	0,261	1,01	0,258	2,5	0,263	0,6	0,261	1,2
FP18	0,263	0,2550	3,02	0,261	0,91	0,257	2,1	0,262	0,2	0,261	0,8
FP19	0,258	0,2530	1,94	0,257	0,25	0,255	1,3	0,260	-0,5	0,259	-0,1
FP20	0,257	0,2551	0,73	0,256	0,26	0,254	1,1	0,258	-0,4	0,258	-0,3
FP21	0,246	0,2470	-0,41	0,255	-3,58	0,245	0,2	0,248	-1,0	0,248	-1,0
FP22	0,246	0,2441	0,76	0,249	-1,30	0,245	0,5	0,247	-0,7	0,248	-0,7
FP23	0,247	0,2455	0,61	0,248	-0,57	0,247	0,0	0,251	-1,5	0,251	-1,5
FP24	0,242	0,2409	0,43	0,247	-2,09	0,241	0,2	0,244	-1,1	0,249	-2,8
FP25	0,240	0,2383	0,73	0,246	-2,47	0,238	0,8	0,240	-0,3	0,240	-0,4
FP26	0,236	0,2342	0,78	0,243	-2,87	0,232	1,8	0,234	0,8	0,243	-2,9
FP27	0,251	0,2479	1,24	0,242	3,65	0,250	0,5	0,253	-0,8	0,254	-1,4
FP28	0,242	0,2402	0,73	0,241	0,52	0,240	0,7	0,243	-0,4	0,243	-0,4
FP29	0,241	0,2392	0,74	0,240	0,35	0,238	1,2	0,241	0,1	0,247	-2,5
FP30	0,256	0,2517	1,68	0,236	7,91	0,254	1,0	0,258	-0,6	0,257	-0,4
MOY			3,04		2,67		2,78		1,68		2,09

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de cette corrélation permet de constater que les facteurs de compressibilité des hydrocarbures diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Les valeurs les plus faibles étant celles des paraffines et les plus élevées celles des hydrocarbures aromatiques.

Nous avons comparé la méthode proposée avec d'autres méthodes de calcul, toutes basées sur la définition du facteur de compressibilité critique, et dans lesquelles les paramètres critiques sont obtenus par des corrélations de contributions de groupes.

La méthode établie pour l'estimation du facteur de compressibilité critique des hydrocarbures purs permet le lissage des données de référence avec des écarts moyens ne dépassant pas 1%. L'écart maximal de 2.89% étant obtenu dans le cas des hydrocarbures oléfiniques.

En comparant celle-ci avec les autres méthodes, nous remarquons que les écarts enregistrés par ces dernières sont parfois assez importants par rapport aux données de référence. Parmi elles, seules les méthodes faisant intervenir les corrélations de Joback et Ambrose donnent des écarts acceptables pour les cinq familles chimiques. La corrélation de Skander et Chitour présente à elle des écarts faibles inférieur à 0.8% pour toutes les familles.

Les facteurs de compressibilité critiques des mélanges d'hydrocarbures sont calculés en utilisant la corrélation proposée pour ce paramètre ainsi que d'autres méthodes de calcul. Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont comparés à ceux obtenus en appliquant l'additivité aux données de référence.

L'examen du tableau (4.D.2) montre que la méthode proposée donne des écarts faibles par rapport à la théorie. Parmi les autres méthodes de calcul, celle de Skander et Chitour de Watanasiri et coll. est celle qui se rapproche le plus de la référence. Le calcul à partir des méthodes de Riazi-Daubert et d'Edmister a fourni des écarts acceptables respectivement (1.81%, 1.56%).

En utilisant la règle d'additivité, nous avons appliqué la corrélation établie pour estimer les facteurs de compressibilité critiques des fractions pétrolières, que nous avons comparés aux valeurs obtenues par les autres corrélations de la littérature. La méthode Riazi-Daubert étant prise comme référence pour évaluer les écarts (Tableau 4.D.3).

La méthode proposée fournit, dans le cas des fractions pétrolières des écarts moyens recevables par rapport à la référence (3.04%). Comme dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants, La méthode de Skander et Chitour et celle de Watanasiri et coll. donne des écarts de même ordre de grandeur. Enfin la corrélation d'Edmister donne les écarts les plus faibles et ce, pour l'ensemble des fractions pétrolières.

PROPRIETES OPTIQUES**A. INDICE DE REFRACTION****I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre : ce phénomène est appelé réfraction.

On définit l'indice de réfraction n d'une substance par le rapport du sinus de l'angle de réfraction et du sinus de l'angle d'incidence :

$$n = \frac{\sin r}{\sin i} \quad (5.A.1)$$

r et i représentent respectivement les angles de réfraction et d'incidence.

L'indice de réfraction est mesuré par rapport à la raie jaune du sodium D de longueur d'onde 589.3 nm ; il est noté n_D^T , où T est la température de mesure.

Une augmentation de la température entraîne la diminution de l'indice de réfraction. Cet effet est traduit par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - 0.004(20 - T) \quad (5.A.2)$$

n_D^{20} étant l'indice de réfraction à 20°C.

La mesure des indices de réfraction des liquides est effectuée grâce à un appareil appelé réfractomètre d'ABBE, dont la manipulation est régie par des normes telle que la norme américaine ASTM D1218.

I. 2. Indice de réfraction des corps purs

Différentes corrélations sont proposées dans la littérature pour l'estimation de l'indice de réfraction des corps purs. Parmi les méthodes qui existent :

Auteurs	Equations	Paramètres
Lorentz et Lorenz	$n_D^{20} = [2R_D + V_M]^{1/2} / [V_M - R_D]$	(5.A.3)
Lipkin et Martin	$n_D^{20} = \frac{69.878d - 0.4044A \cdot d - 0.797A + 136.566}{5.543d - 0.746A + 126.683}$ $A = 55.3 + 3516 / (M + 12)$	(5.A.4)
A partir de la connaissance du facteur de caractérisation	$n_D^{20} = [(2I + 1) / (1 - I)]^{1/2}$	(5.A.5)

Zidelkheir et Chitour (1993) $n_D^{20} = n_D^{20}(6) - P(1 - K^{(N-6)})$ (5.A.6)

P et K: constantes dépendant de la famille ;

$n_D^{20}(6)$: indice de réfraction de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

Skander et Chitour (1997) $n_D^{20} = a + b / (1 + (N / c)^d)$ a, b, c, d : constantes (5.A.7)

I. 3. Indice de réfraction des mélanges de corps purs

L'indice de réfraction est une propriété additive dans un intervalle étroit de températures. Dans d'où l'indice de réfraction d'un mélange de corps purs s'obtient comme suit :

$$n_{\text{mel}} = \sum n_i \cdot x_i \tag{5.A.8}$$

n_i : indice de réfraction du constituant i

x_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange

I. 4. Indice de réfraction des fractions pétrolières

Il est possible d'estimer l'indice de réfraction des fractions pétrolières en utilisant l'équation proposée précédemment par Lipkin et Martin, ou à partir de l'indice de corrélation si celui-ci est connu. La règle d'additivité peut être utilisée.

$$n = n_p \cdot X_p + n_N \cdot X_N + n_A \cdot X_A \tag{5.A.9}$$

II. PARTIE CALCUL**II.1 ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$N = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	1,42809	-0,1734	0,3760363	0,08429	-0,4781	-0,0109	-0,0798	0,99786
NA	24,3124	-11,297	-12,65232	2,44099	-19,285	-0,1988	21,4434	0,996787
AR	3,11972	-1,0503	-0,24917	0,26556	-1,6574	-0,0243	1,16344	0,996967
OL	1,45364	-0,0083	0,0876048	0,00838	-0,569	-0,0013	0,33307	0,999997
IP	-0,115	0,86321	0,7443266	-0,1977	0,64187	0,01688	-0,7936	0,999889
ACP	25,4211	-7,657	-33,19022	0,91574	16,9898	-	-	0,999725

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,039	0,258
	SKANDER et COLL (1997)	0,010	0,020
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	0,300	0,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,002	0,008
NA	AIBA et COLL (1998)	0,031	0,152
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,400
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,100	0,500
AR	AIBA et COLL (1998)	0,011	0,076
	SKANDER et COLL (1997)	0,010	0,100
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	0,040	0,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,020	0,100
OL	AIBA et COLL (1998)	0,002	0,006
	SKANDER et COLL (1997)	0,010	0,030
	ZIDELKEIR et COLL (1993)	0,300	0,600
IP	AIBA et COLL (1998)	0,010	0,058
	SKANDER et COLL (1997)	0,010	0,060
ACP	AIBA et COLL (1998)	0,011	0,022

Nc	N(NR)	Nc(NP)	Erreur	N(NA)	Nc(NA)	Erreur	N(AR)	Nc(AR)	Erreur	N (OL)	Nc(OL)	Erreur	N(IP)	Nc(IP)	Erreur	N (ACP)	Nc(ACP)	Erreur	
5																1,406500	1,406484	0,001	
6	1,372300	1,372196	0,008	1,423500	1,423097	0,028	1,497900	1,497738	0,011	1,387880	1,387885	0,000	1,371450	1,371451	0,000	1,409700	1,409823	0,009	
7	1,385100	1,385461	0,026	1,420600	1,422542	0,137	1,494000	1,494836	0,056	1,399800	1,399773	0,002	1,384850	1,384815	0,003	1,419600	1,419283	0,022	
8	1,395100	1,395127	0,002	1,430700	1,428520	0,152	1,493200	1,492065	0,076	1,408700	1,408731	0,002	1,394940	1,395026	0,006	1,426300	1,426590	0,020	
9	1,403100	1,402708	0,028	1,434800	1,434329	0,033	1,489500	1,489615	0,008	1,415720	1,415747	0,002	1,403100	1,403161	0,004	1,431600	1,431654	0,004	
10	1,409700	1,408934	0,054	1,438500	1,438846	0,024	1,487400	1,487538	0,009	1,421460	1,421408	0,004	1,410000	1,409809	0,014	1,435800	1,435571	0,016	
11	1,415100	1,414202	0,063	1,441600	1,442201	0,042	1,485600	1,485818	0,015	1,426090	1,426086	0,000	1,415400	1,415339	0,004	1,439200	1,439295	0,007	
12	1,415100	1,418749	0,258	1,444100	1,444727	0,043	1,484200	1,484415	0,014	1,430020	1,430025	0,000	1,419900	1,420005	0,007			1,443476	
13	1,423500	1,422727	0,054	1,446300	1,446712	0,029	1,483200	1,483280	0,005	1,433360	1,433392	0,002	1,424000	1,423987	0,001			1,448504	
14	1,426800	1,426238	0,039	1,448300	1,448359	0,004	1,482400	1,482367	0,002	1,436310	1,436308	0,000	1,427500	1,427421	0,006			1,454594	
15	1,429800	1,429359	0,031	1,449900	1,449799	0,007	1,481700	1,481635	0,004	1,438830	1,438859	0,002	1,430500	1,430410	0,006			1,461843	
16	1,432500	1,432145	0,025	1,451400	1,451113	0,020	1,481100	1,481047	0,004	1,441200	1,441111	0,006	1,432200	1,433033	0,058			1,470274	
17	1,434800	1,434640	0,011	1,452700	1,452344	0,025	1,480700	1,480576	0,008	1,443100	1,443115	0,001	1,435500	1,435354	0,010			1,479866	
18	1,436900	1,436878	0,002	1,453900	1,453515	0,027	1,480300	1,480195	0,007	1,444900	1,444909	0,001	1,437700	1,437423	0,019			1,490571	
19	1,438800	1,438889	0,006	1,455000	1,454633	0,025	1,480000	1,479884	0,008	1,446500	1,446524	0,002	1,439600	1,439280	0,022			1,502327	
20	1,440500	1,440696	0,014	1,455900	1,455697	0,014	1,479700	1,479626	0,005	1,448000	1,447985	0,001	1,441400	1,440959	0,031			1,515064	
21		1,442318		1,456800	1,456701	0,007	1,479400	1,479408	0,001	1,449300	1,449314	0,001	1,442200	1,442487	0,020			1,528712	
22		1,443773		1,457600	1,457637	0,003	1,479200	1,479217	0,001	1,450500	1,450525	0,002	1,443700	1,443886	0,013			1,543200	
23		1,445077		1,458300	1,458495	0,013	1,479000	1,479044	0,003	1,451600	1,451634	0,002	1,445100	1,445176	0,005			1,558458	
24	1,445900	1,446241	0,024	1,459000	1,459266	0,018	1,478800	1,478883	0,006	1,452700	1,452652	0,003	1,446300	1,446371	0,005			1,574422	
25		1,447276		1,459600	1,459941	0,023	1,478600	1,478725	0,008	1,453600	1,453589	0,001	1,447500	1,447485	0,001			1,591033	
26		1,448194		1,460200	1,460511	0,021	1,478500	1,478566	0,004	1,454500	1,454453	0,003	1,448500	1,448530	0,002			1,608232	
27		1,449003		1,460700	1,460969	0,018	1,478300	1,478402	0,007	1,455200	1,455253	0,004	1,449500	1,449514	0,001			1,625967	
28	1,449900	1,449711	0,013	1,461200	1,461309	0,007	1,478200	1,478229	0,002	1,456000	1,455993	0,000	1,450500	1,450447	0,004			1,644191	
29		1,450325		1,461700	1,461525	0,012	1,478100	1,478045	0,004	1,456700	1,456680	0,001	1,451350	1,451335	0,001			1,662858	
30		1,450852		1,462100	1,461613	0,033	1,478000	1,477846	0,010	1,457300	1,457319	0,001	1,452200	1,452184	0,001			1,681928	
		MOY	0,039		MOY	0,031		MOY	0,011		MOY	0,002		MOY	0,010			MOY	0,011
		MAX	0,258		MAX	0,152		MAX	0,076		MAX	0,006		MAX	0,058			MAX	0,022

TABLEAU 5.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'INDICE DE REFRACTION DES HYDROCARBURES

INDICE DE REFRACTION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

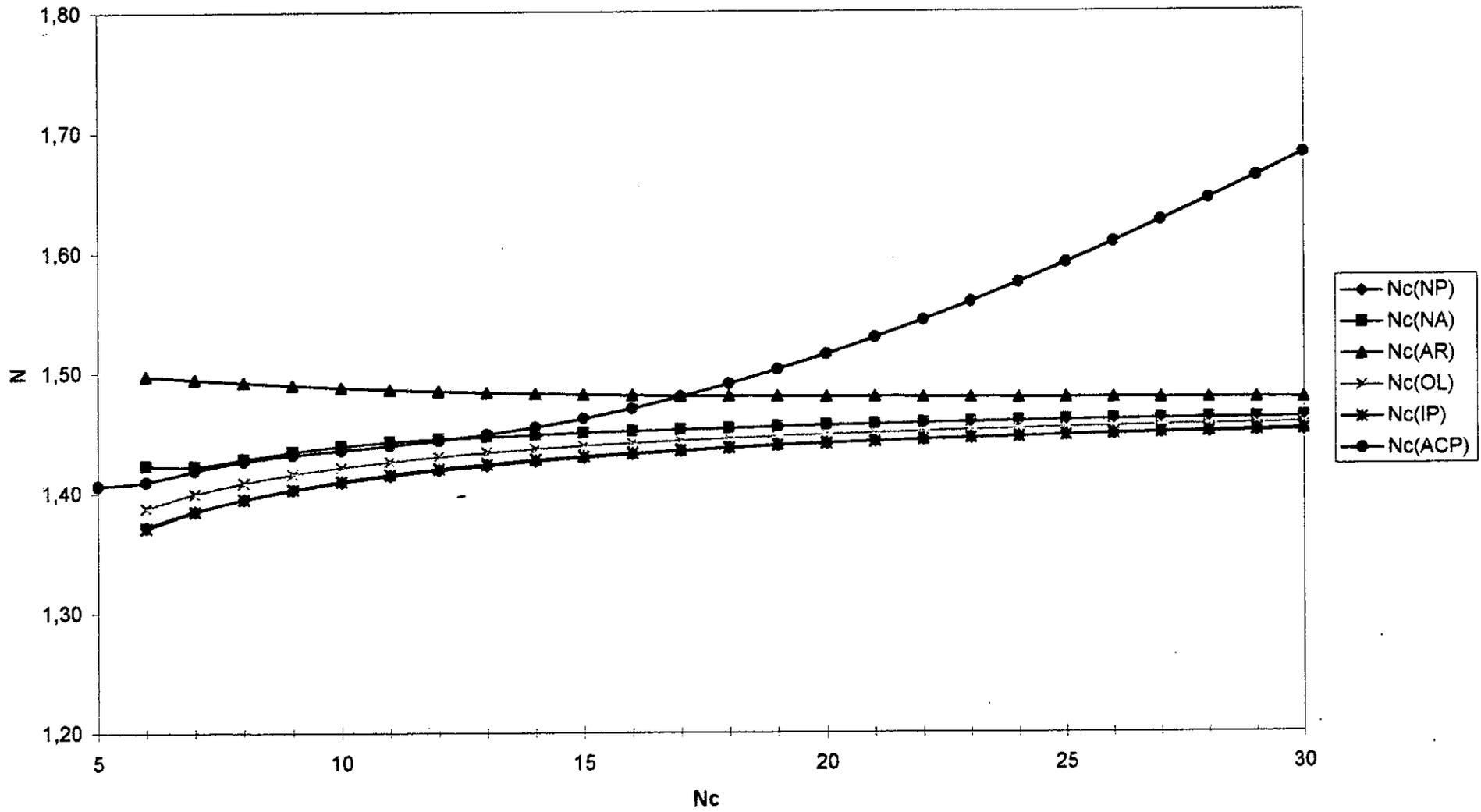


Tableau 5.A.2: Calcul des indices de réfraction des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
M1	1,4058	1,40383	-0,14	1,4074	0,11	1,4015	-0,3	1,4071	0,1	1,4061	0,0
M2	1,4493	1,44662	-0,18	1,4501	0,05	1,4352	-1,0	1,4515	0,2	1,4482	-0,1
M3	1,4226	1,42021	-0,17	1,4231	0,03	1,4137	-0,6	1,4262	0,3	1,4212	-0,1
M4	1,4361	1,43380	-0,16	1,4366	0,03	1,4235	-0,9	1,4396	0,2	1,4347	-0,1
M5	1,4284	1,42564	-0,19	1,4285	0,01	1,4203	-0,6	1,4314	0,2	1,4270	-0,1
M6	1,4349	1,43225	-0,18	1,4353	0,03	1,4241	-0,8	1,4357	0,1	1,4338	-0,1
M7	1,4384	1,43583	-0,18	1,4380	-0,03	1,4327	-0,4	1,4405	0,1	1,4370	-0,1
MOY			0,17		0,04		0,66		0,10		0,09

Tableau 5.A.3: Calcul des indices de réfraction des fractions pétrolières

FP	Expérience	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
FP1	1,3870	1,39083	-0,28	1,4024	-1,1	1,3892	-0,2	1,3881	-0,1	1,4002	-1,0
FP2	1,3991	1,40497	-0,42	1,4123	-0,9	1,3999	-0,1	1,4006	-0,1	1,4103	-0,8
FP3	1,4138	1,41671	-0,21	1,4211	-0,5	1,4121	0,1	1,4166	-0,2	1,4189	-0,4
FP4	1,4301	1,43157	-0,10	1,4321	-0,1	1,4262	0,3	1,4324	-0,2	1,4304	0,0
FP5	1,3812	1,39294	-0,85	1,3958	-1,1	1,3833	-0,2	1,3826	-0,1	1,3931	-0,9
FP6	1,3909	1,39981	-0,64	1,4024	-0,8	1,3916	0,0	1,3941	-0,2	1,3993	-0,6
FP7	1,4116	1,41926	-0,54	1,4187	-0,5	1,4069	0,3	1,4085	0,2	1,4169	-0,4
FP8	1,4239	1,42968	-0,41	1,4279	-0,3	1,4182	0,4	1,4215	0,2	1,4263	-0,2
FP9	1,3902	1,39902	-0,63	1,4008	-0,8	1,3870	0,2	1,3854	0,3	1,3987	-0,6
FP10	1,3995	1,40796	-0,60	1,4088	-0,7	1,3958	0,3	1,3960	0,3	1,4068	-0,5
FP11	1,4118	1,41823	-0,46	1,4180	-0,4	1,4068	0,4	1,4089	0,2	1,4161	-0,3
FP12	1,4165	1,42345	-0,49	1,4224	-0,4	1,4117	0,3	1,4141	0,2	1,4207	-0,3
FP13	1,4288	1,42927	-0,03	1,4281	0,0	1,4210	0,5	1,4269	0,1	1,4262	0,2
FP14	1,3880	1,39418	-0,45	1,3966	-0,6	1,3832	0,3	1,3816	0,5	1,3943	-0,5
FP15	1,3984	1,40739	-0,64	1,4082	-0,7	1,3950	0,2	1,3947	0,3	1,4063	-0,6
FP16	1,4100	1,41747	-0,53	1,4172	-0,5	1,4054	0,3	1,4071	0,2	1,4154	-0,4
FP17	1,4155	1,42176	-0,44	1,4210	-0,4	1,4100	0,4	1,4124	0,2	1,4192	-0,3
FP18	1,4170	1,42344	-0,45	1,4224	-0,4	1,4116	0,4	1,4141	0,2	1,4207	-0,3
FP19	1,4250	1,42866	-0,26	1,4270	-0,1	1,4172	0,5	1,4204	0,3	1,4254	0,0
FP20	1,4271	1,42411	0,21	1,4314	-0,3	1,4241	0,2	1,4288	-0,1	1,4298	-0,2
FP21	1,4401	1,43895	0,08	1,4403	0,0	1,4358	0,3	1,4412	-0,1	1,4390	0,1
FP22	1,4442	1,43913	0,35	1,4432	0,1	1,4391	0,4	1,4455	-0,1	1,4417	0,2
FP23	1,4354	1,43981	-0,31	1,4368	-0,1	1,4296	0,4	1,4335	0,1	1,4355	0,0
FP24	1,4412	1,44455	-0,23	1,4435	-0,2	1,4354	0,4	1,4396	0,1	1,4422	-0,1
FP25	1,4461	1,44772	-0,11	1,4456	0,0	1,4403	0,4	1,4454	0,1	1,4443	0,1
FP26	1,4508	1,45091	-0,01	1,4480	0,2	1,4451	0,4	1,4505	0,0	1,4468	0,3
FP27	1,4404	1,44019	0,01	1,4375	0,2	1,4324	0,6	1,4383	0,1	1,4360	0,3
FP28	1,4493	1,44765	0,11	1,4452	0,3	1,4418	0,5	1,4479	0,1	1,4438	0,4
FP29	1,4545	1,44996	0,31	1,4465	0,5	1,4464	0,6	1,4538	0,0	1,4451	0,6
FP30	1,4300	1,43264	-0,18	1,4306	0,0	1,4225	0,5	1,4267	0,2	1,4290	0,1
MOY			0,34		0,41		0,34		0,17		0,36

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation montre que les indices de réfraction croissent dans le cas des hydrocarbures de type i-paraffines, 1-oléfines et n-alkylcyclohexanes alors que ceux des aromatiques diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Les indices des différentes familles tendent alors vers une valeur limite d'environ 1.5 vers les grandes valeurs de nombres d'atomes de carbone, dans le tableau de comparaison de la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes, nous remarquons que les écarts les plus faibles sont ceux fournis par notre méthode pour les différentes familles.

Le calcul des indices de réfraction des mélanges d'hydrocarbures en utilisant la corrélation proposée ainsi que des méthodes de calcul de la littérature, a permis d'évaluer les écarts par rapport aux valeurs théoriques, soient celles obtenues en appliquant l'additivité aux données des tables (Tableau 5.A.2), nous remarquons que les différentes méthodes utilisées présentent des écarts faibles et, en terme d'écart moyen, la méthode proposée a donné un écart de l'ordre de 0.17%. La méthode de Skander et Chitour et celle de Riazi El Sahhaf présentent les plus faibles écarts, respectivement (0.04%, 0.09%).

Pour ce qui est de l'application de la corrélation établie aux fractions pétrolières, les résultats obtenus par notre corrélation ainsi que quelques méthodes de la littérature sont comparés aux valeurs expérimentales comme le montre le tableau (5.A.3), notre corrélation présente un écart moyen de 0.34%. La méthode de Riazi-Daubert donne les écarts les plus faibles (0.17%).

B. INDICE DE CORRELATION

I. PARTIE THEORIQUE

I. 1. Définition

L'indice de corrélation est défini comme étant :

$$I = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \quad (5.B.1)$$

Ce facteur a été proposé comme critère d'identification de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures. Il est également utilisé comme grandeur dans l'établissement des corrélations pour les propriétés physiques des corps purs et des mélanges.

La variation de l'indice de corrélation I suivant la nature chimique des hydrocarbures est :

- *Paraffines : 0.267 - 0.273
- *Naphènes : 0.278 - 0.308
- *Aromatiques : 0.298 - 0.362

I. 1. Indice de corrélation des corps purs

Les indices de corrélation des corps purs sont obtenus en général à partir de l'équation (5.B.1) ; les indices de réfraction étant soit des données expérimentales, soit encore calculés par une équation empirique.

Riazi et El Sahhaf (1995) ont proposé quant à eux une équation pour l'estimation de cet indice dans le cas des hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques en fonction de la masse molaire

$$I = a - \exp(b - cM^d) \quad (5.B.2)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendant de la famille chimique.

Skander et Chitour (1997) ont proposé une autre équation pour prédire cet indice, elle est du type :

$$I = a + b / (1 + (N/c)^d) \quad (5.B.3)$$

a, b, c et d sont des constantes dépendant de la famille chimique.

I. 2. Indice de corrélation des mélanges de corps purs

Pour les mélanges d'hydrocarbures, il est possible d'estimer leur indice de corrélation connaissant la valeur de l'indice de réfraction du mélange, ou encore d'appliquer en première approximation la règle d'additivité.

$$I_{\text{mel}} = \sum I_i \cdot x_i \quad (5.B.4)$$

I_i et x_i représentent respectivement l'indice de corrélation et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 3. Indices de corrélation des fractions pétrolières

Les indices de corrélation des fractions pétrolières peuvent être obtenus à partir de la définition, si les indices de réfraction sont disponibles. La méthode de Lipkin et Marjin donne une bonne estimation de ce dernier dans le cas des fractions pétrolières.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$I = I_p \cdot X_p + I_N \cdot X_N + I_A \cdot X_A$	(5.B.5)
Huang (1977) Pour $M < 200$	$I = 3.583 \times 10^{-3} Tb^{1.0147} (M / d_4^{20})^{-0.4787}$	(5.B.6)
Pour $M > 200$	$I = 1.4 \times 10^{-3} Tb^{1.09} (M / d_4^{20})^{-0.3984}$	(5.B.7)
Riazi et Daubert (1980)	$I = 0.3824 Tb^{-0.02269} \times SpGr^{0.9182}$	(5.B.8)
Riazi et Daubert (1987)	$I = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$ (θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que (Tb, SpGr); (M, SpGr); (Tb, CH) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.	(5.B.9)

II. PARTIE CALCUL**II. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$I = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							
	A	B	C	D	E	F	G	R^2
NP	-0,7666	0,59208	0,3943326	-0,13924	0,655474	0,01215	-0,6463	0,999564
NA	10,4092	-4,978	-5,71489	1,070201	-8,45271	-0,0867	9,50103	0,995603
FAMILLES AR	1,0965	-0,5594	-0,107676	0,150081	-0,65036	-0,0144	0,37195	0,992414
OL	0,3573	-0,0392	-0,069178	0,011498	-0,21435	-0,0012	0,14085	0,999991
IP	1,4023	-0,5094	-0,742754	0,103036	-1,10893	-0,0078	1,21823	0,999382

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,075	0,175
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,100
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,006	0,030
NA	AIBA et COLL (1998)	0,111	0,414
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,000
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,300	1,500
AR	AIBA et COLL (1998)	0,077	0,164
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,200
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	0,050	0,300
OL	AIBA et COLL (1998)	0,008	0,028
	SKANDER et COLL (1997)	0,030	0,100
IP	AIBA et COLL (1998)	0,087	0,294
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,200

Nc	I(NP)	Ic(NP)	Erreur	I(NA)	Ic(NA)	Erreur	I(AR)	Ic(AR)	Erreur	I(OL)	Ic(OL)	Erreur	I(IP)	Ic(IP)	Erreur
6	0,229000	0,229028	0,012	0,256000	0,255813	0,073	0,295000	0,294949	0,017	0,235900	0,235899	0,001	0,227000	0,226982	0,008
7	0,236000	0,235855	0,061	0,255000	0,255921	0,361	0,293000	0,293267	0,091	0,242300	0,242306	0,002	0,234000	0,234096	0,041
8	0,241000	0,241109	0,045	0,260000	0,258922	0,414	0,292000	0,291600	0,137	0,247100	0,247089	0,004	0,240000	0,239791	0,087
9	0,245000	0,245319	0,130	0,262000	0,261802	0,076	0,290000	0,290154	0,053	0,250800	0,250812	0,005	0,244000	0,244282	0,115
10	0,249000	0,248771	0,092	0,264000	0,264056	0,021	0,289000	0,288965	0,012	0,253800	0,253801	0,001	0,248000	0,247863	0,055
11	0,252000	0,251645	0,141	0,265000	0,265752	0,284	0,288000	0,288015	0,005	0,256300	0,256263	0,014	0,251000	0,250769	0,092
12	0,254000	0,254069	0,027	0,267000	0,267044	0,016	0,287000	0,287267	0,093	0,258300	0,258330	0,012	0,253000	0,253173	0,069
13	0,256000	0,256134	0,052	0,268000	0,268068	0,025	0,287000	0,286684	0,110	0,260100	0,260094	0,002	0,255000	0,255198	0,078
14	0,258000	0,257911	0,035	0,269000	0,268919	0,030	0,286000	0,286231	0,081	0,261600	0,261619	0,007	0,257000	0,256932	0,027
15	0,259000	0,259453	0,175	0,270000	0,269662	0,125	0,286000	0,285881	0,042	0,262900	0,262951	0,020	0,259000	0,258437	0,217
16	0,261000	0,260803	0,076	0,270000	0,270337	0,125	0,286000	0,285610	0,137	0,264200	0,264126	0,028	0,259000	0,259761	0,294
17	0,262000	0,261995	0,002	0,271000	0,270965	0,013	0,285000	0,285397	0,139	0,265200	0,265170	0,011	0,261000	0,260938	0,024
18	0,263000	0,263056	0,021	0,272000	0,271560	0,162	0,285000	0,285228	0,080	0,266100	0,266103	0,001	0,262000	0,261995	0,002
19	0,264000	0,264008	0,003	0,272000	0,272126	0,047	0,285000	0,285090	0,031	0,266900	0,266942	0,016	0,263000	0,262952	0,018
20	0,265000	0,264869	0,050	0,273000	0,272666	0,123	0,285000	0,284972	0,010	0,267700	0,267701	0,000	0,264000	0,263824	0,067
21	0,266000	0,265653	0,130	0,273000	0,273176	0,064	0,285000	0,284868	0,046	0,268400	0,268389	0,004	0,265000	0,264624	0,142
22	0,266000	0,266374	0,140	0,274000	0,273655	0,126	0,285000	0,284769	0,081	0,269000	0,269016	0,006	0,265000	0,265362	0,137
23	0,267000	0,267040	0,015	0,274000	0,274099	0,036	0,285000	0,284672	0,115	0,269600	0,269589	0,004	0,266000	0,266045	0,017
24	0,268000	0,267662	0,126	0,274000	0,274504	0,184	0,285000	0,284571	0,150	0,270100	0,270114	0,005	0,267000	0,266680	0,120
25	0,268000	0,268245	0,091	0,275000	0,274867	0,049	0,284000	0,284465	0,164	0,270600	0,270596	0,002	0,267000	0,267272	0,102
26	0,269000	0,268795	0,076	0,275000	0,275184	0,067	0,284000	0,284349	0,123	0,271100	0,271039	0,022	0,268000	0,267826	0,065
27	0,269000	0,269319	0,119	0,275000	0,275453	0,165	0,284000	0,284222	0,078	0,271400	0,271448	0,018	0,268000	0,268345	0,129
28	0,270000	0,269820	0,067	0,276000	0,275670	0,119	0,284000	0,284083	0,029	0,271800	0,271826	0,010	0,269000	0,268833	0,062
29	0,270000	0,270302	0,112	0,276000	0,275835	0,060	0,284000	0,283930	0,025	0,272200	0,272176	0,009	0,269000	0,269293	0,109
30	0,271000	0,270768	0,086	0,276000	0,275944	0,020	0,284000	0,283762	0,084	0,272500	0,272500	0,000	0,270000	0,269726	0,102
		MOY	0,075		MOY	0,111		MOY	0,077		MOY	0,008		MOY	0,087
		MAX	0,175		MAX	0,414		MAX	0,164		MAX	0,028		MAX	0,294

TABLEAU 5.B.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'INDICE DE CORRELATION DES HYDROCARBURES

INDICE DE CORRELATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

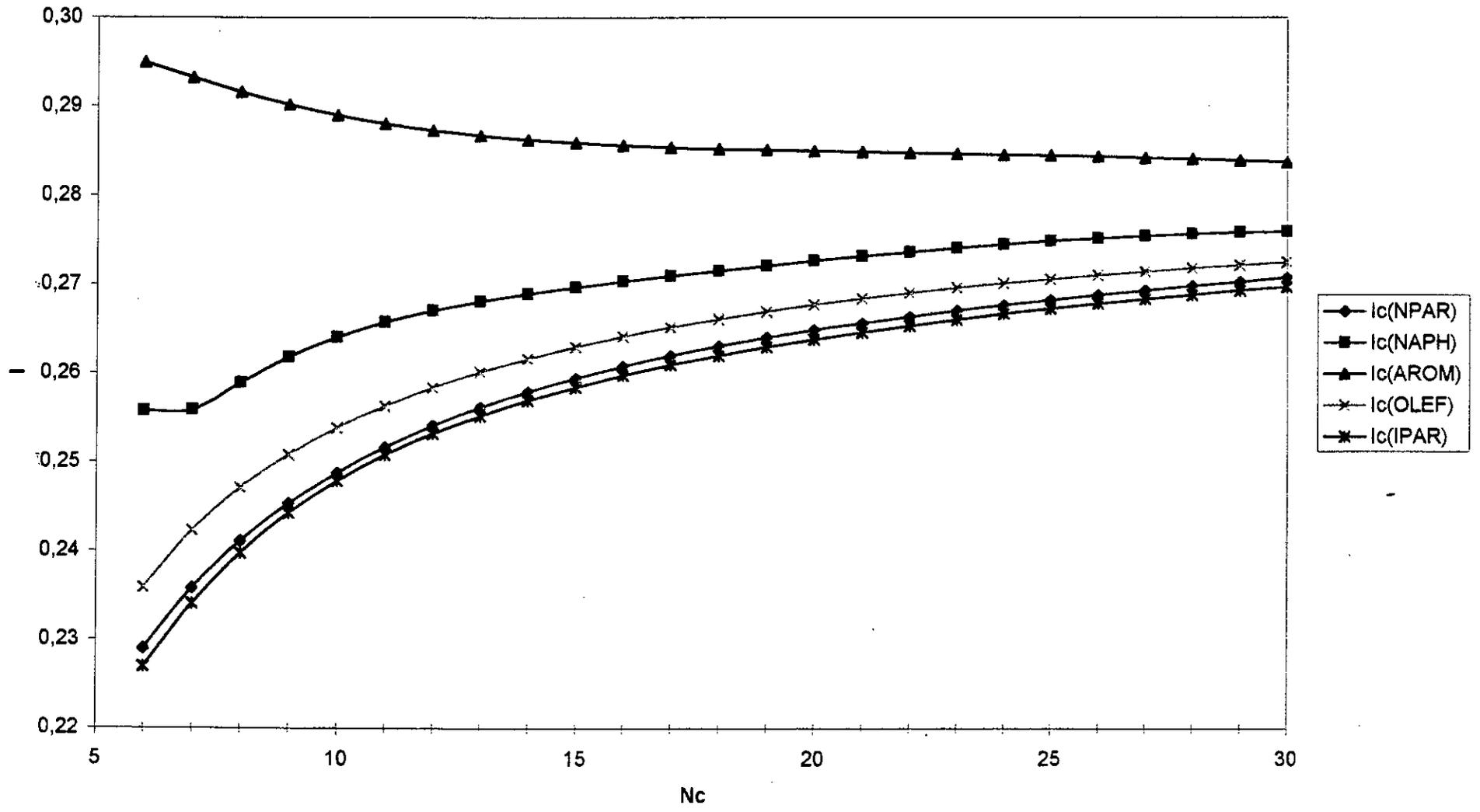


Tableau 5.B.2: Calcul des indices de corrélation des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
M1	0,245	0,2457	-0,29	0,246	-0,34	0,246	-0,1	0,246	-0,4	0,246	-0,2
M2	0,268	0,2682	-0,07	0,268	-0,15	0,268	-0,1	0,270	-0,5	0,268	0,1
M3	0,254	0,2543	-0,12	0,254	-0,10	0,254	-0,1	0,256	-0,9	0,254	0,2
M4	0,261	0,2614	-0,15	0,261	-0,10	0,262	-0,1	0,263	-0,8	0,261	0,1
M5	0,257	0,2572	-0,08	0,257	-0,03	0,257	-0,1	0,259	-0,7	0,257	0,2
M6	0,261	0,2606	0,15	0,261	-0,07	0,261	-0,1	0,261	-0,3	0,260	0,1
M7	0,263	0,2625	0,19	0,262	0,08	0,263	-0,1	0,264	-0,5	0,262	0,2
MOY			0,15		0,12		0,10		0,59		0,16

Tableau 5.B.3: Calcul des indices de corrélation des fractions pétrolières

FP	Définition	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lipkin et Martin	Dev (%)	Riazi et Daubert	Dev (%)	Riazi et EL-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0,235	0,2389	-1,66	0,244	-3,4	0,237	-0,6	0,236	-0,2	0,243	-3,0
FP2	0,242	0,2463	-1,78	0,246	-1,8	0,242	-0,1	0,243	-0,3	0,248	-2,5
FP3	0,250	0,2525	-1,00	0,247	0,9	0,248	0,7	0,251	-0,6	0,252	-1,1
FP4	0,258	0,2603	-0,89	0,252	2,6	0,255	1,2	0,260	-0,5	0,259	0,0
FP5	0,232	0,2399	-3,41	0,241	-3,7	0,234	-0,5	0,233	-0,3	0,239	-2,8
FP6	0,238	0,2435	-2,31	0,241	-1,4	0,237	0,0	0,239	-0,7	0,242	-1,9
FP7	0,249	0,2538	-1,93	0,249	-0,1	0,246	1,1	0,247	0,7	0,251	-1,1
FP8	0,255	0,2593	-1,69	0,252	1,2	0,252	1,4	0,254	0,5	0,256	-0,5
FP9	0,237	0,2431	-2,57	0,243	-2,6	0,236	0,6	0,235	1,1	0,242	-1,9
FP10	0,242	0,2478	-2,40	0,245	-1,3	0,240	0,8	0,240	0,8	0,246	-1,6
FP11	0,249	0,2533	-1,73	0,248	0,3	0,246	1,2	0,247	0,6	0,251	-0,9
FP12	0,251	0,2560	-1,99	0,250	0,5	0,248	1,2	0,250	0,5	0,253	-0,9
FP13	0,258	0,2591	-0,43	0,250	3,0	0,253	2,0	0,257	0,4	0,256	0,5
FP14	0,236	0,2405	-1,91	0,242	-2,5	0,234	1,0	0,232	1,5	0,239	-1,4
FP15	0,242	0,2475	-2,27	0,245	-1,6	0,240	0,7	0,240	0,8	0,246	-1,7
FP16	0,248	0,2529	-1,98	0,248	-0,1	0,245	1,1	0,246	0,6	0,251	-1,1
FP17	0,251	0,2551	-1,63	0,249	0,6	0,247	1,3	0,249	0,7	0,253	-0,8
FP18	0,251	0,2560	-1,99	0,250	0,6	0,248	1,3	0,250	0,6	0,253	-0,8
FP19	0,256	0,2588	-1,09	0,252	1,6	0,251	1,8	0,253	0,9	0,256	-0,1
FP20	0,257	0,2564	0,23	0,253	1,6	0,254	0,9	0,258	-0,4	0,258	-0,6
FP21	0,264	0,2642	-0,08	0,257	2,5	0,260	1,2	0,264	-0,2	0,263	0,2
FP22	0,266	0,2643	0,64	0,257	3,2	0,262	1,5	0,266	-0,3	0,264	0,5
FP23	0,261	0,2646	-1,38	0,256	1,9	0,257	1,4	0,260	0,4	0,261	0,0
FP24	0,264	0,2671	-1,17	0,259	2,1	0,260	1,4	0,263	0,3	0,265	-0,2
FP25	0,267	0,2687	-0,64	0,260	2,6	0,263	1,5	0,266	0,1	0,266	0,3
FP26	0,269	0,2703	-0,48	0,261	2,9	0,265	1,5	0,269	0,1	0,267	0,8
FP27	0,264	0,2648	-0,30	0,255	3,3	0,259	2,0	0,263	0,4	0,261	0,9
FP28	0,268	0,2686	-0,22	0,259	3,5	0,263	1,9	0,268	0,3	0,266	1,1
FP29	0,271	0,2698	0,44	0,259	4,3	0,265	2,1	0,271	0,1	0,266	1,8
FP30	0,258	0,2609	-1,12	0,253	2,2	0,254	1,8	0,257	0,7	0,258	0,2
MOY			1,38		2,00		1,19		0,52		1,04

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes donnant les variations des indices de corrélation des hydrocarbures appartenant aux cinq familles chimiques se comportent de la même manière que leurs indices de réfraction et ont tendance à nombre d'atomes de carbone élevés à se stabiliser autour d'une valeur limite de l'ordre de 0.3, la corrélation proposée est comparée à d'autres méthodes de calcul. Les écarts enregistrés par cette dernière par rapport aux données de référence sont faibles.

Comme pour l'indice de réfraction, la corrélation proposée a donné les écarts les plus faibles pour toutes les familles présentant un écart ne dépasse pas 1%.

Le calcul des indices de corrélation pour les mélanges d'hydrocarbures à partir de différentes méthodes a permis d'évaluer les écarts par rapport aux valeurs prévues en appliquant l'additivité à partir des données des tables (Tableau 5.B.2). Un bon accord est obtenu entre les valeurs calculées par la corrélation proposée et celles de référence. Parmi les autres méthodes de calcul, celle de Skander et Chitour et Lipkin et Martin donnent les écarts moyens les plus faibles respectivement (0.10%, 0.12%), les deux autres méthodes de Riazi-Daubert et Riazi-El Sahhaf ont fourni quant à elles des écarts de 0.59 et 0.16% respectivement.

Dans le cas des fractions pétrolières, le calcul de leur indice de corrélation par différentes méthodes a fourni les résultats donnés dans le tableau (5.B.3), ces derniers sont comparés aux valeurs des indices de corrélation des tables, la corrélation proposé présente une bonne estimation de la propriété donnant un écart moyen de 1.38%, les méthodes de Riazi-Daubert et de Lipkin-Martin donnent de faibles écarts par rapport à la référence, celle de Skander et Chitour donne un écart plus élevé (2%), l'explication fournie dans le cas des indices de réfraction des fractions reste valable pour cette propriété, les deux propriétés étant intimement liées.

C. RAYON DE GIRATION

I. PARTIE THEORIQUE

Définition

Le rayon de giration est une propriété optique, il est défini comme étant la racine carrée du quotient du moment d'inertie d'un corps solide par rapport à l'axe auquel il est supposé fixé par sa masse totale.

C'est la longueur R définie par l'expression :

$$M.R^2 = I$$

M : étant la masse du solide.

I : étant le moment d'inertie.

II. PARTIE CALCUL

II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$R_g = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES								R ²
	A	B	C	D	E	F	G		
FAMILLES NP	170,09	-98,9164	-61,75672	24,69	-132,31	-2,07704	110,907	0,99943	
NA	-29,4787	9,5797	28,136161	-	-	-	-	0,99961	
AR	172,838	-93,0227	-78,37021	22,0405	-144,21	-1,72869	142,01	0,99971	

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,543	1,506
NA	AIBA et COLL (1998)	0,508	1,026
AR	AIBA et COLL (1998)	0,404	1,133

Nc	Rg(NP) 10 ⁻¹⁰ (m)	Rgc(NP)	Err	Rg(NA) 10 ⁻¹⁰ (m)	Rgc(NA)	Err	Rg(AR) 10 ⁻¹⁰ (m)	Rgc(AR)	Err
6	3,769	3,772	0,088		3,389		3,004	3,006	0,077
7	4,173	4,166	0,166	3,643	3,622	0,586	3,472	3,458	0,416
8	4,546	4,521	0,546	3,932	3,972	1,026	3,897	3,918	0,533
9	4,814	4,856	0,876	4,367	4,375	0,192	4,344	4,364	0,453
10	5,148	5,182	0,665	4,831	4,799	0,667	4,849	4,794	1,133
11	5,496	5,505	0,156		5,226		5,189	5,211	0,426
12	5,914	5,825	1,506		5,649		5,630	5,617	0,233
13	6,198	6,144	0,879		6,062		5,999	6,013	0,229
14	6,427	6,460	0,511		6,464		6,381	6,399	0,289
15	6,729	6,773	0,654		6,853		6,763	6,777	0,214
16	7,063	7,082	0,273	7,225	7,230	0,067	7,175	7,147	0,389
17	7,355	7,387	0,434		7,593		7,503	7,508	0,072
18	7,655	7,686	0,409		7,945		7,895	7,862	0,424
19	7,983	7,980	0,039		8,284		8,189	8,207	0,215
20	8,364	8,267	1,155		8,612		8,501	8,544	0,502
21		8,548			8,928		8,959	8,873	0,962
22		8,823			9,235		9,117	9,194	0,846
23		9,090			9,532		9,527	9,508	0,202
24	9,321	9,351	0,326		9,819		9,819	9,814	0,052
25		9,605			10,098			10,113	
26		9,853			10,369			10,404	
27		10,093			10,631			10,689	
28	10,330	10,327			10,887			10,966	
29		10,554			11,135			11,237	
30		10,775			11,376			11,502	
		MOY	0,543		MOY	0,508		MOY	0,404
		MAX	1,506		MAX	1,026		MAX	1,133

TABLEAU 5.C.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU RAYON DE GIRATION DES HYDROCARBURES

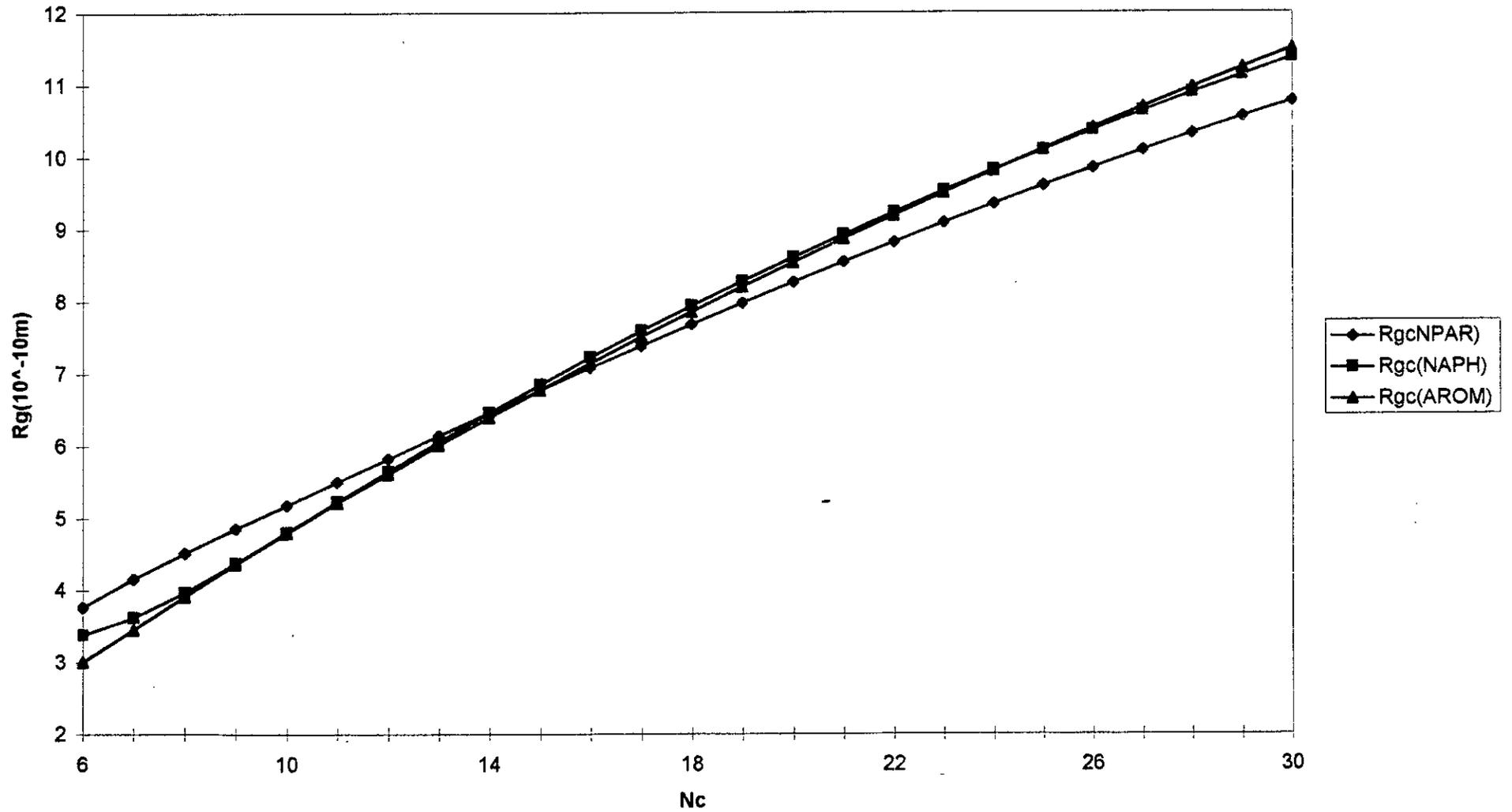
RAYON DE GIRATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c 

Tableau 5.C.2: calcul des rayons de giration des mélanges d'hydrocarbures

N°	Theorie	Aiba et coll	Dev (%)
M1	3,78	3,77	0,19
M2	3,90	3,90	0,00
M3	3,60	3,59	0,13
M4	3,60	3,60	0,09
M5	3,88	3,88	0,04
M6	3,98	3,98	0,03
M7	4,82	4,82	-0,08
MOY			0,08

Tableau 5.C.3: calcul des rayons de giration des fractions pétrolières

FP	Aiba et coll
FP1	3,69
FP2	3,86
FP3	4,02
FP4	4,54
FP5	3,99
FP6	3,96
FP7	4,49
FP8	4,80
FP9	4,14
FP10	4,25
FP11	4,42
FP12	4,58
FP13	4,57
FP14	4,06
FP15	4,26
FP16	4,43
FP17	4,53
FP18	4,58
FP19	4,75
FP20	4,61
FP21	5,26
FP22	5,44
FP23	5,36
FP24	5,75
FP25	6,00
FP26	6,37
FP27	5,18
FP28	5,83
FP29	5,94
FP30	4,86

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation montre que les rayons de giration qui est une propriété de structure croissent pour les trois familles étudiées lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Les rayons des différentes familles tendent alors vers une valeur limite d'environ $(12 \cdot 10^{-10} \text{m})$ vers les grandes valeurs de nombres d'atomes de carbone, dans le tableau de comparaison de la corrélation proposée nous avons présenté les écarts enregistrés par notre corrélation ces écarts moyens sont inférieurs à 1% pour les trois familles, l'écart maximum enregistré est pour les n-paraffines 1.50%.

Le calcul des rayons de giration des mélanges d'hydrocarbures en utilisant la corrélation proposée en se basant sur la règle d'additivité, a permis d'évaluer les écarts par rapport aux valeurs théoriques, soient celles obtenues en appliquant l'additivité aux données des tables

L'écart enregistré est recevable.

Pour ce qui est de l'application de la corrélation établie aux fractions pétrolières, les résultats obtenus par notre corrélation sont acceptables, nous n'avons pas pu tester notre corrélation par le manque des résultats expérimentaux.

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES**A. CHALEUR SPECIFIQUE****I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

La chaleur spécifique, aussi appelée capacité calorifique, représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'une substance pour élever sa température de un degré. Dans le système S.I elle s'exprime en KJ/(Kg.K).

On définit les chaleurs spécifiques à pression constante C_p et à volume constant C_v par :

$$C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (6.A.1)$$

$$C_v = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v \quad (6.A.2)$$

Il existe une relation liant les deux capacités calorifiques lorsqu'il s'agit d'un gaz parfait

$$C_p = C_v + R \quad (6.A.3)$$

H est l'enthalpie et U l'énergie interne de la substance.

En général, la chaleur spécifique isobare est la plus utilisée dans les procédés industriels. A l'état liquide, elle est fonction pratiquement linéaire de la température. La pression n'a pas d'influence sur les chaleurs spécifiques des gaz au-dessous de 1 atmosphère et au-dessous de la température critique. Aux pressions élevées, la chaleur spécifique augmente lorsque la pression augmente et atteint l'infini au point critique.

La chaleur spécifique à l'état standard est notée C_p° . Les valeurs des chaleurs spécifiques standards à 298K sont disponibles dans des tables pour un certain nombre de composés. On notera que plusieurs auteurs fournissent cette propriété en fonction de la température sous une forme telle que :

$$C_p^\circ = A + B.T.C.T^2 + D.T^3 \quad (6.A.4)$$

Où A, B, C et D sont des constantes données pour chaque corps pur.

I. 2. Chaleurs spécifiques des corps purs

La plupart des méthodes d'estimation de la chaleur spécifique des corps purs à l'état standard sont basées sur les contributions de groupes.

Auteurs	Equations	Paramètres
Thinh et coll.(1976)	$C_p^\circ = \sum n_i [A + B_1 \exp(-C_1 / T^{n_1}) - B_2 \exp(-C_2 / T^{n_2})]$	n_i : nombre de groupement i; (6.A.5) $A, B_1, B_2, C_1, C_2, n_1, n_2$ sont obtenus par sommations d'incrémets
Benson (1976)	$C_p^\circ = \sum \delta C_p^\circ$	$(6.A.6)$ δC_p° est un incrément de groupe dont la valeur est donnée à différentes températures

Joback et Reid(1984)
$$Cp^{\circ} = (\sum \delta a - 37.93) + (\sum \delta b + 0.21)T + (\sum \delta c - 3.91 \times 10^{-4})T^2 + (\sum \delta d + 2.06 \times 10^{-7})T^3$$

$$\delta a, \delta b, \delta c \text{ et } \delta d \text{ sont des incréments de groupes}$$
 (6.A.7)

Skander et Chitour (1997)
$$C^{\circ}_{298k} = a + b.N + c.N^2 + d.N^3$$
 a , b , c , d : constantes (6.A.8)

1. 3. Chaleurs spécifiques des mélanges de corps purs

La façon la plus simple de calculer la chaleur spécifique d'un mélange consiste à pondérer les chaleurs spécifiques de chaque constituant selon l'équation suivante :

$$Cp^{\circ}_{mel} = \sum m_i . Cp^{\circ}_i$$
 (6.A.8)

Cp_i et m_i représentent respectivement la chaleur spécifique et la fraction massique du constituant i dans le mélange.

1. 4. Chaleurs spécifiques des fractions pétrolières

En utilisant le modèle polynomial liant la chaleur spécifique à la température, quelques auteurs ont proposé des corrélations permettant d'estimer les chaleurs spécifiques des fractions pétrolières à l'état standard, dans lesquelles les coefficients du polynôme sont fonction de la specific-gravity et du facteur de caractérisation $Kuop$.

A partir de la connaissance de la composition, il est possible d'estimer cette propriété en appliquant la règle d'additivité (6.A.8).

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$Cp^{\circ} = Cp^{\circ}_P . X_P + Cp^{\circ}_N . X_N + Cp^{\circ}_A . X_A$	(6.A.9)
Lee-Kesler (1976)	$Cp^{\circ} = A + B . T + C . T^2$	(6.A.10) A, B, C et D: fonction du $Kuop$ et de ω
Corrélation de l'API (1983)	$Tr > 0.8 \quad Cp^{\circ} = A + B . T + C . T^2$	(6.A.10) A, B, C et D: fonction du $Kuop$ et de $SpGr$
	$Tr < 0.8 \quad Cp^{\circ} = Cp_L - \frac{R}{M} (Cp^{(0)} + \omega Cp^{(1)})$	(6.A.11)
	avec $Cp_L = 4.185(0.35 + 0.055 \times Kuop) \times (0.3065 - 0.16734 \times SpGr + T(1.467 \times 10^{-3} - 5.508 \times 10^{-4} \times SpGr))$	(6.A.12)
	$Cp^{(0)}$ et $Cp^{(1)}$ sont deux fonction de la température réduite	

II. PARTIE CALCUL**II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$Cp^{298} = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-79827000	43821900	37169300	-10454000	62802400	962929,357	-62004000	0,99981
NA	-2291000	714309,534	2113700					0,99990
FAMILLES AR	5179490	-2918400	-2277700	707007,276	-4231100	-43971,024	4360240	0,99970
OL	-5760500	3661840	2129310	-1013100	4365910	122003,141	-3831300	1,00000
IP	-4017700	2818480	1132790	-833168,748	2934930	107511,280	-2176000	1,00000
FP	-5054,475	10519,019	-9478,317	-4330,252	11,188	579,482	12821,319	0,98002

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,306	1,174
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,400
	THINH et COLL (1976)	0,200	0,600
	JOBACK et REID (1984)	0,100	0,500
NA	AIBA et COLL (1998)	0,342	0,559
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	2,900
	THINH et COLL (1976)	0,100	0,200
	JOBACK et REID (1984)	2,300	4,600
AR	AIBA et COLL (1998)	0,543	1,381
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,100
	THINH et COLL (1976)	0,100	1,700
	JOBACK et REID (1984)	0,500	3,600
OL	AIBA et COLL (1998)	0,008	0,035
	SKANDER et COLL (1997)	0,002	0,010
	THINH et COLL (1976)	0,200	0,800
	JOBACK et REID (1984)	0,200	0,300
IP	AIBA et COLL (1998)	0,016	0,083
	SKANDER et COLL (1997)	0,040	0,400
	THINH et COLL (1976)	0,300	1,100
	JOBACK et REID (1984)	0,080	0,800

Nc	Cp (NP) (J/kmol.k)	Cpc (NP) (J/kmol.k)	Erreur	Cp (NA) (J/kmol.k)	Cpc(NA) (J/kmol.k)	Erreur	Cp (AR) (J/kmol.k)	Cpc(AR) (J/kmol.k)	Erreur	Cp(OL) (J/kmol.k)	Cp(OL) (J/kmol.k)	Erreur	Cp(IP) (J/kmol.k)	Cpc(IP) (J/kmol.k)	Erreur
6	196152,901	196132,429	0,010		168576,659		136457,119	136128,366	0,241	132343,096	132328,482	0,011	144184,100	144151,572	0,023
7		228328,067		184689,450	185236,299	0,296	156473,380	157534,183	0,678	155230,126	155285,132	0,035	165966,527	166103,751	0,083
8	254369,304	254822,921	0,178	211526,454	210866,839	0,312	183159,434	183705,154	0,298	178075,314	178055,915	0,011	188836,820	188736,243	0,053
9	284087,320	283524,620	0,198	241736,836	240511,784	0,507	214198,760	211968,593	1,041	200962,343	200902,036	0,030	211707,113	211619,427	0,041
10	314991,675	314212,869	0,247	270243,040	271753,652	0,559	243059,676	241228,185	0,754	223807,531	223797,723	0,004	234577,406	234559,977	0,007
11	345799,005	345748,885	0,014		303347,680		270127,471	270936,928	0,300	246694,561	246702,849	0,003	257447,699	257486,640	0,015
12	375763,006	377330,146	0,417		334634,774		298511,179	300779,945	0,760	269581,590	269596,987	0,006	280317,992	280381,994	0,023
13	407978,769	408557,060	0,142		365265,395		329856,140	330558,296	0,213	292426,778	292474,786	0,016	303188,285	303249,621	0,020
14	438295,193	439306,589	0,231		395060,466		356190,460	360139,234	1,109	315313,808	315338,588	0,008	326058,577	326099,439	0,013
15	470616,761	469615,453	0,213		423937,443		389476,940	389431,664	0,012	338158,996	338193,575	0,010	348928,870	348941,577	0,004
16	500276,021	499601,211	0,135	452042,140	451869,346	0,038	420763,460	418372,490	0,568	361046,025	361045,172	0,000	371799,163	371784,133	0,004
17	532033,436	529414,444	0,492		478861,297		453175,740	446918,266	1,381	383933,054	383897,866	0,009	394669,456	394632,630	0,009
18	562717,574	559211,625	0,623		504936,726		474881,060	475039,719	0,033	406778,243	406754,796	0,006	417539,749	417490,163	0,012
19	587857,787	589140,738	0,218		530129,132		505631,480	502717,989	0,576	429665,272	429617,724	0,011	440410,042	440357,802	0,012
20	612145,569	619334,415	1,174		554477,085		524789,980	529941,942	0,982	452510,460	452487,179	0,005	463280,335	463235,019	0,010
21		649907,388			578021,188		555987,800	556706,222	0,129	475380,753	475362,665	0,004	486150,628	486120,095	0,006
22		680956,305			600802,238		579593,400	583009,794	0,589	498251,046	498242,876	0,002	509020,921	509010,456	0,002
23		712560,779			622860,131		608195,400	608854,864	0,108	521121,339	521125,892	0,001	531891,213	531902,946	0,002
24	748546,200	744785,003	0,502		644233,223		637689,000	634246,047	0,540	543991,632	544009,345	0,003	554761,506	554794,037	0,006
25		777679,566			664958,001			659189,742		566861,925	566890,561	0,005	577631,799	577679,994	0,008
26		811283,253			685068,922			683693,650		589732,218	589766,671	0,006	600502,092	600556,994	0,009
27		845624,738			704598,374			707766,396		612602,510	612634,699	0,005	623372,385	623421,223	0,008
28	879832,000	880724,113	0,101		723576,711			731417,250		635472,803	635491,633	0,003	646242,678	646268,933	0,004
29		916594,239			742032,328			754655,902		658343,096	658334,474	0,001	669112,971	669096,495	0,002
30		953241,928			759991,755			777492,287		681213,389	681160,280	0,008	691983,264	691900,427	0,012
		MOY	0,306		MOY	0,342		MOY	0,543		MOY	0,008		MOY	0,016
		MAX	1,174		MAX	0,559		MAX	1,381		MAX	0,035		MAX	0,083

TABLEAU 6.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DES HYDROCARBURES

CHALEUR SPECIFIQUE STANDARD DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

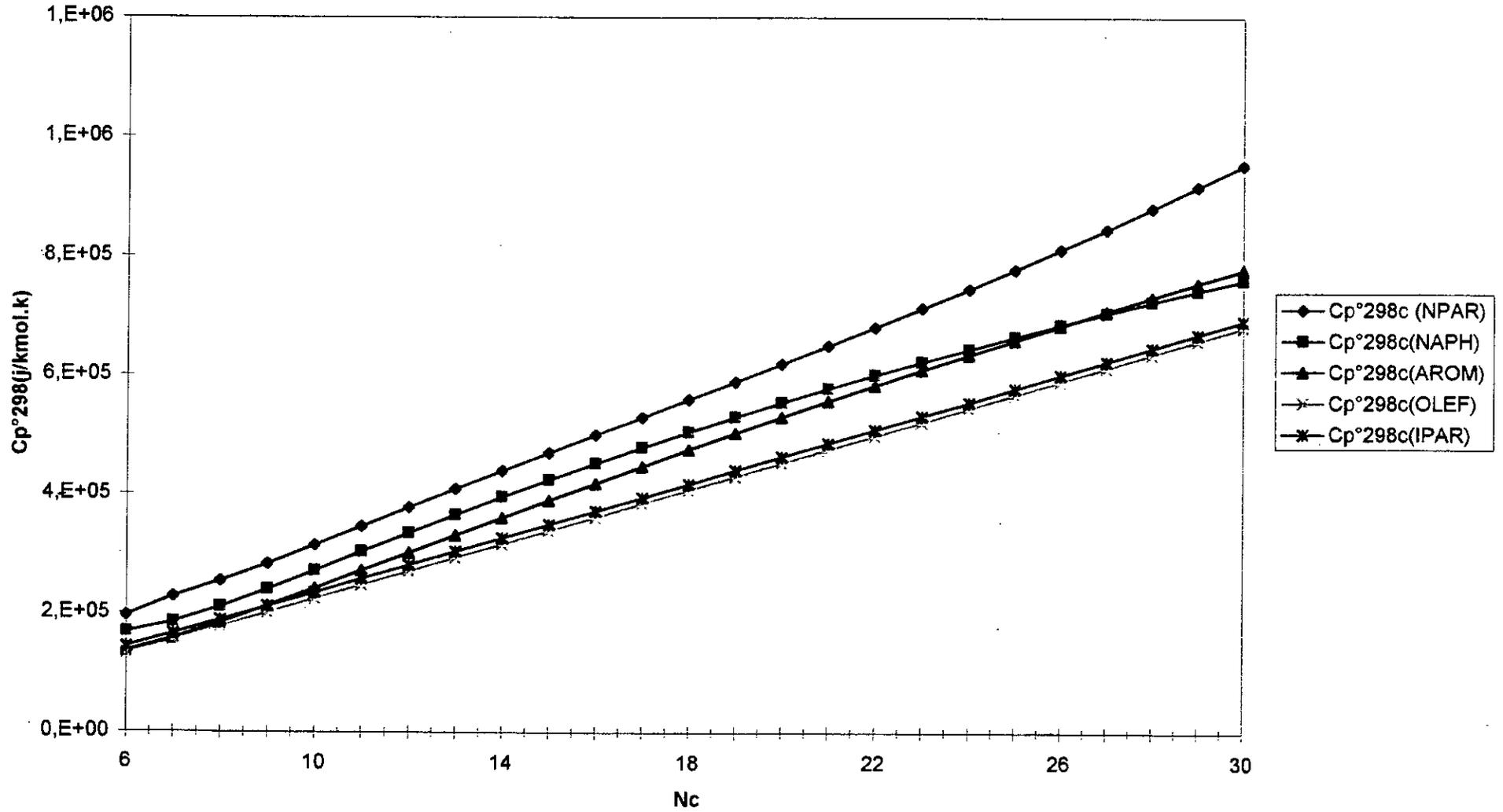


Tableau 6.A.2: Calcul des chaleurs spécifiques à 298K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Thinh et Coll,	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)
M1	141,4	196,52	-38,98	141,0	0,29	141,3	0,05	139,7	1,23
M2	143,0	198,43	-38,76	142,8	0,13	143,0	0,01	141,8	0,80
M3	126,4	182,88	-44,68	126,7	-0,25	126,4	0,01	125,0	1,13
M4	124,8	182,24	-46,03	125,2	-0,36	124,8	0,00	123,8	0,81
M5	145,4	203,55	-39,99	145,5	-0,09	145,4	0,04	143,8	1,11
M6	149,8	207,20	-38,32	149,8	0,04	149,8	0,04	148,9	0,61
M7	204,8	273,54	-33,56	204,1	0,37	204,4	0,20	201,5	1,62
MOY			40,05		0,22		0,05		1,04

Tableau 6.A.3: Calcul des chaleurs spécifiques à 298K des fractions pétrolières

N°	API	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Lee et Kesler	Dev (%)
FP1	163,2	191,51	-17,35	162,43	0,47	155,1	5,0	157,9	3,3
FP2	173,9	204,30	-17,48	158,18	9,04	167,8	3,5	147,1	15,4
FP3	171,9	213,80	-24,38	158,24	7,95	170,3	0,9	130,6	24,0
FP4	195,7	250,86	-28,19	158,56	18,98	197,0	-0,6	161,5	17,5
FP5	150,7	214,67	-42,45	159,37	-5,75	143,0	5,1	125,0	17,1
FP6	145,3	211,97	-45,88	162,69	-11,97	140,6	3,2	97,4	33,0
FP7	185,8	249,13	-34,08	165,46	10,95	180,7	2,7	160,1	13,9
FP8	204,4	272,16	-33,15	169,54	17,05	201,5	1,4	179,6	12,2
FP9	164,1	225,38	-37,34	169,70	-3,41	155,2	5,4	146,2	10,9
FP10	170,2	232,19	-36,42	181,20	-6,46	163,3	4,1	145,4	14,6
FP11	179,4	243,33	-35,63	181,52	-1,18	175,1	2,4	149,2	16,8
FP12	190,9	255,83	-34,01	185,44	2,86	187,0	2,1	164,0	14,1
FP13	184,0	252,96	-37,48	188,22	-2,30	184,5	-0,3	145,6	20,9
FP14	157,2	219,56	-39,67	191,89	-22,07	148,3	5,6	138,6	11,8
FP15	171,4	232,88	-35,87	191,96	-12,00	164,0	4,3	148,7	13,2
FP16	181,2	244,43	-34,89	192,73	-6,37	176,1	2,8	153,7	15,2
FP17	186,9	251,44	-34,53	193,22	-3,38	182,9	2,2	158,9	15,0
FP18	190,8	255,76	-34,04	194,93	-2,16	186,9	2,1	163,9	14,1
FP19	201,5	268,75	-33,38	202,99	-0,74	198,5	1,5	175,9	12,7
FP20	205,0	257,31	-25,52	205,79	-0,38	204,4	0,3	176,6	13,8
FP21	244,4	308,51	-26,23	210,19	14,00	244,4	0,0	224,0	8,3
FP22	244,6	324,30	-32,58	229,86	6,03	244,9	-0,1	222,9	8,9
FP23	240,5	316,38	-31,55	233,19	3,04	238,0	1,0	222,0	7,7
FP24	265,5	347,29	-30,81	239,41	9,83	260,6	1,8	249,8	5,9
FP25	279,3	366,07	-31,07	244,95	12,30	275,8	1,3	264,0	5,5
FP26	302,2	394,75	-30,62	262,34	13,19	298,5	1,2	288,1	4,7
FP27	224,2	300,73	-34,13	267,76	-19,43	225,1	-0,4	199,2	11,1
FP28	265,3	351,88	-32,63	274,15	-3,33	264,7	0,2	247,1	6,8
FP29	268,2	358,52	-33,67	277,44	-3,45	270,3	-0,8	249,1	7,1
FP30	206,6	276,54	-33,85	300,92	-45,66	205,1	0,7	179,8	12,9
MOY			32,63		9,19		2,10		12,95

III. INTERPRÉTATION DES RESULTATS

Les méthodes de contributions de groupes de Thinh et coll.(1976) et Joback et Reid (1984) sont utilisées pour tester la corrélation précédente, les écarts enregistrés par la corrélation proposée par rapport aux données des tables à 298K sont faibles et ce pour les différentes familles étudiées. Les écarts les plus faibles sont obtenus par la corrélation de Skander et Chitour (1997), sauf pour les iso-paraffines où notre corrélation est meilleure (0.016%), les deux autres corrélation à savoir celle de Joback et Reid et Thin et Coll présentent des écarts relativement élevés pour les différentes familles.

Le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges d'hydrocarbures à partir des corrélations établies a été effectué à 298K, les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par rapport aux valeurs théoriques, en appliquant la règle d'additivité aux données des tables, les corrélations de Thinh et coll.(1976) et de Joback et Reid (1984) ont également été utilisées et comparées à la référence. Les écarts absolus enregistrés par les différentes méthodes ont été portés sur le tableau (6.A.2), nous remarquons que les corrélations de Skander et Chitour ainsi que la méthode de Thinh et coll, et Joback et Reid sont celles qui se rapprochent le plus de la théorie, avec des écarts inférieurs en valeurs absolues à 1% à 298k. Enfin celle de Skander et Chitour à 298K se rapproche énormément de la référence.

Concernant les fractions pétrolières, nous avons appliqué les corrélations proposées aux 30 fractions pétrolières issues des distillations TBP de différents pétroles bruts afin d'estimer leurs chaleurs spécifiques à 298k, pour tester ces corrélations, nous avons également procédé au calcul de ces propriétés par la méthode de Lee-Kesler (1976) et celle recommandée par l'API que nous avons pris comme référence. Le tableau (6.A.3) montre les écarts obtenus par ces différentes techniques de calcul.

B. ENTHALPIE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

L'enthalpie d'une substance est définie comme étant la quantité totale de chaleur contenue dans ce système dont l'état thermodynamique est défini par une pression et une température constantes. Les variations d'enthalpies entre deux états fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer. Cette enthalpie est fonction de la chaleur spécifique :

$$H = \int C_p \cdot dT + \lambda \quad (6.B.1)$$

λ représente l'enthalpie de changement d'état.

Le calcul de l'enthalpie d'une substance à partir de l'équation précédente nécessite le choix d'un état de référence. Le plus utilisé étant : $H=0$ au zéro absolu ou à 0°C ou à 0°F .

L'origine étant prise au zéro absolu, l'enthalpie d'une substance à l'état standard est généralement notée $H^\circ - H^\circ_0$. Les valeurs de cette propriété à différentes températures et pour différents constituants sont en général disponibles dans les tables.

I. 2. Enthalpies des corps purs

Les enthalpies des corps purs sont en général obtenues à partir des équations de Lee-Kesler ou bien en utilisant les équations d'états.

Concernant les enthalpies standards, elles sont généralement estimées moyennant des équations de type :

$$H^\circ - H^\circ_0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (6.B.2)$$

Les paramètres A, B, C et D sont des constantes caractéristiques pour chaque corps pur. Leurs valeurs sont données dans des tables pour un certain nombre de constituants.

I. 3. Enthalpies des mélanges de corps purs

L'enthalpie d'un mélange liquide de corps purs s'obtient par simple additivité des enthalpies des constituants présents dans le mélange.

$$H_{\text{mel}} = \sum H_i \cdot x_i \quad (6.B.3)$$

H_i et x_i sont l'enthalpie et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

Cette règle reste valable en phase gazeuse sous faible pression (0 – 1 atm).

I. 4. Enthalpies des fractions pétrolières

L'enthalpie d'une fraction pétrolière peut être déterminée comme pour le corps pur à partir des équations d'états ou de Lee-Kesler en remplaçant dans ces équations les propriétés critiques par les paramètres pseudo-critiques de la fraction considérée.

A l'état standard, l'enthalpie peut être calculée en utilisant la règle d'additivité

$$H^{\circ}-H^{\circ}_0 = (H^{\circ}-H^{\circ}_0)_P \cdot X_P + (H^{\circ}-H^{\circ}_0)_N \cdot X_N + (H^{\circ}-H^{\circ}_0)_A \cdot X_A \quad (6.B.4)$$

$*(H^{\circ}-H^{\circ}_0)_P$ $*(H^{\circ}-H^{\circ}_0)_N$ $*(H^{\circ}-H^{\circ}_0)_A$: enthalpies standards de la paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction.

$*X_P$ $*X_N$ $*X_A$ représentent la composition en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction.

II. PARTIE CALCUL**II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$H^{\circ}298-H^{\circ}0 = A+B*\ln(Nc)+C/\ln(Nc)+D*\ln(Nc)^2+E/\ln(Nc)^2+F*\ln(nc)^3+G/\ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-1E+06	653241	375825	-181330	773563	21934	-676135	1,000000
NA	-4E+06	2E+06	2E+06	-527987	3E+06	50281	-4E+06	0,999995
FAMILLES AR	1E+06	-498541	-913715	67155	-1E+06	1750,2	1E+06	0,999996
OL	-1E+06	653229	375528	-181329	774005	21934	-676383	1,000000
IP	-982737	627679	368567	-174758	745385	21327	-666820	1,000000

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,008	0,035
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	0,700
	JOBACK et REID	0,100	0,500
NA	AIBA et COLL (1998)	0,114	0,883
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	6,200
	JOBACK et REID	0,800	7,500
AR	AIBA et COLL (1998)	0,104	0,799
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	2,800
	JOBACK et REID	0,300	2,400
OL	AIBA et COLL (1998)	0,008	0,037
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	0,700
	JOBACK et REID	0,100	0,500
IP	AIBA et COLL (1998)	0,018	0,114
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,200
	JOBACK et REID	0,300	1,900

Nc	H°298(NP) (J/mol)	H°298c(NP) (J/mol)	Err	H°298(NA) (J/mol)	H°298c(NA) (J/mol)	Err	H°298(AR) (J/mol)	H°298c(AR) (J/mol)	Err	H°298(OL) (J/mol)	H°298c(OL) (J/mol)	Err	H°298(IP) (J/mol)	H°298c(IP) (J/mol)	Err
6	27707,100	27704,248	0,010	17728,030	17746,934	0,107	14230,130	14217,516	0,089	26058,580	26055,724	0,011	25510,460	25503,105	0,029
7	31861,500	31872,585	0,035	21895,400	21848,701	0,213	18016,740	18037,303	0,114	30212,970	30224,069	0,037	29803,350	29837,359	0,114
8	36015,900	36010,387	0,015	25510,460	25407,784	0,402	22322,180	22436,482	0,512	34367,360	34361,848	0,016	34079,500	34044,764	0,102
9	40170,300	40161,364	0,022	28866,110	29121,081	0,883	27058,580	26842,516	0,799	38521,760	38512,808	0,023	38233,890	38223,124	0,028
10	44324,700	44320,583	0,009	33020,920	33039,182	0,055	31175,730	31154,522	0,068	42676,150	42672,019	0,010	42388,280	42390,976	0,006
11	48479,100	48481,075	0,004	37175,730	37099,833	0,204	35330,540	35382,133	0,146	46830,540	46832,511	0,004	46542,680	46552,097	0,020
12	52633,500	52639,429	0,011	41330,540	41241,117	0,216	39484,940	39554,020	0,175	50984,940	50990,869	0,012	50697,070	50708,111	0,022
13	56787,900	56794,860	0,012	45485,360	45420,080	0,144	43639,330	43695,386	0,128	55139,330	55146,308	0,013	54851,460	54860,575	0,017
14	60942,300	60947,889	0,009	49639,750	49610,707	0,059	47793,720	47824,030	0,063	59293,720	59299,344	0,009	59005,860	59011,038	0,009
15	65096,700	65099,488	0,004	53794,980	53798,824	0,007	51948,120	51951,173	0,006	63448,120	63450,951	0,004	63160,250	63160,849	0,001
16	69251,000	69250,640	0,001	57945,610	57977,805	0,056	56102,510	56083,151	0,035	67602,510	67602,109	0,001	67314,640	67311,046	0,005
17	73405,400	73402,133	0,004	62100,000	62145,573	0,073	60256,900	60222,932	0,056	71756,900	71753,608	0,005	71469,040	71462,328	0,009
18	77559,800	77554,506	0,007	66254,390	66302,645	0,073	64411,300	64371,265	0,062	75911,300	75905,983	0,007	75623,430	75615,072	0,011
19	81714,200	81708,039	0,008	70408,790	70450,909	0,060	68565,690	68527,498	0,056	80065,690	80059,518	0,008	79777,820	79769,387	0,011
20	85868,600	85862,791	0,007	74563,180	74592,875	0,040	72720,080	72690,134	0,041	84220,080	84214,271	0,007	83932,220	83925,159	0,008
21	90023,000	90018,639	0,005	78717,570	78731,233	0,017	76874,480	76857,208	0,022	88374,480	88370,117	0,005	88086,610	88082,107	0,005
22	94177,400	94175,314	0,002	82871,970	82868,599	0,004	81028,870	81026,533	0,003	92528,870	92526,789	0,002	92241,000	92239,822	0,001
23	98331,800	98332,439	0,001	87026,360	87007,377	0,022	85183,260	85195,861	0,015	96683,260	96683,910	0,001	96395,400	96397,810	0,002
24	102486,200	102489,559	0,003	91180,750	91149,699	0,034	89337,660	89362,980	0,028	100837,660	100841,025	0,003	100549,790	100555,514	0,006
25	106640,600	106646,170	0,005	95335,150	95297,402	0,040	93492,050	93525,784	0,036	104992,050	104997,628	0,005	104704,180	104712,345	0,008
26	110795,000	110801,732	0,006	99489,540	99452,030	0,038	97646,440	97682,298	0,037	109146,440	109153,182	0,006	108858,580	108867,694	0,008
27	114949,400	114955,691	0,005	103643,930	103614,853	0,028	101800,840	101830,704	0,029	113300,840	113307,132	0,006	113012,970	113020,952	0,007
28	119103,800	119107,487	0,003	107798,330	107786,891	0,011	105955,230	105969,343	0,013	117455,230	117458,918	0,003	117167,360	117171,514	0,004
29	123258,200	123256,566	0,001	111952,720	111968,942	0,014	110109,620	110096,715	0,012	121609,620	121607,986	0,001	121321,760	121318,791	0,002
30	127412,600	127402,387	0,008	116107,110	116161,603	0,047	114264,020	114211,472	0,046	125764,020	125753,795	0,008	125476,150	125462,214	0,011
		MOY	0,008		MOY	0,114		MOY	0,104		MOY	0,008		MOY	0,018
		MAX	0,035		MAX	0,883		MAX	0,799		MAX	0,037		MAX	0,114

TABLEAU 6. B.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'ENTHALPIE DES HYDROCARBURES

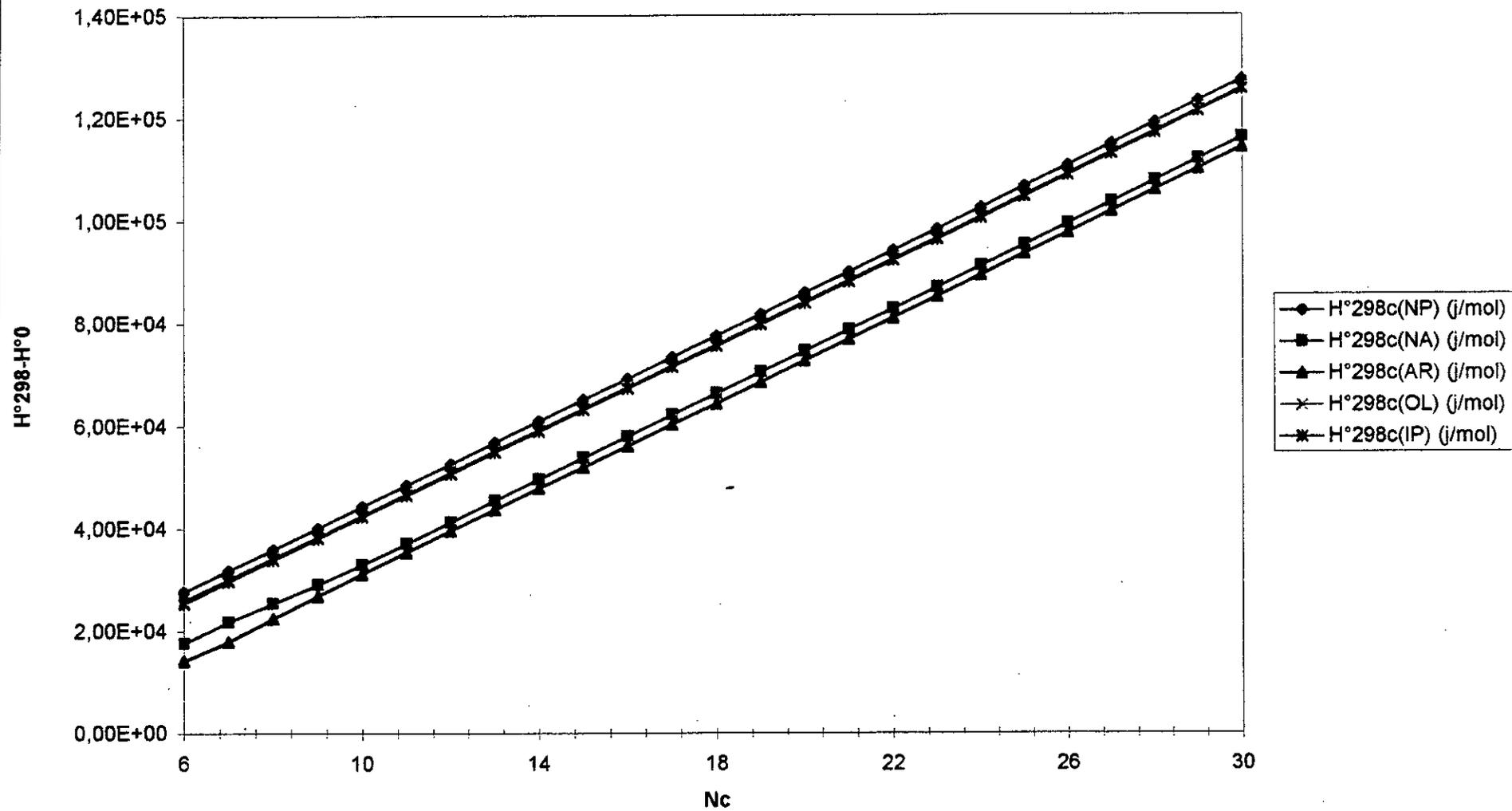
ENTHALPIE STANDARD DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c 

Tableau 6.B.2: Calcul des enthalpies à 298K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)
M1	25862,2	25849,41	0,05	25733,8	0,50
M2	24752,1	24748,13	0,02	24773,8	-0,09
M3	22684,4	19834,51	12,56	22567,4	0,52
M4	22130,8	22128,14	0,01	22045,0	0,39
M5	25864,6	25843,20	0,08	25817,6	0,18
M6	26702,7	26694,13	0,03	26734,9	-0,12
M7	35930,7	35960,12	-0,08	36049,4	-0,33
MOY			1,83		0,30

Tableau 6.B.3: Calcul des enthalpies à 298K des fractions pétrolières

N°	Aiba et Coll	Skander et Coll
FP1	25218,67	29377,7
FP2	26930,22	31902,0
FP3	27889,71	32852,0
FP4	32943,84	38034,1
FP5	29179,34	27151,4
FP6	28540,18	27049,7
FP7	33785,65	34368,1
FP8	36618,29	38399,1
FP9	30781,57	29322,4
FP10	31611,86	30994,1
FP11	32965,15	33417,3
FP12	34583,48	35637,4
FP13	33927,06	35657,2
FP14	29970,22	28041,4
FP15	31738,37	31077,1
FP16	33157,56	33537,5
FP17	34025,38	34876,3
FP18	34578,24	35624,0
FP19	36214,47	37840,8
FP20	34934,72	39177,5
FP21	41540,35	46642,7
FP22	42745,19	46535,0
FP23	42189,89	45186,1
FP24	46175,39	49663,0
FP25	48610,20	52404,5
FP26	52464,97	56647,3
FP27	40063,25	43151,6
FP28	46691,19	50222,8
FP29	47511,52	51165,2
FP30	37106,06	39226,2

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Une représentation graphique de cette corrélation a été tracée pour chacune des cinq familles. Les enthalpies des différentes familles augmentent avec le nombre d'atomes de carbone et croissent des aromatiques aux paraffines pour un même nombre d'atomes de carbone. Des coefficients de corrélations très proches de l'unité ont engendré des écarts entre les valeurs fournies par la corrélation et celles données dans les tables de l'API très faibles.

Les enthalpies standards à 298K des mélanges d'hydrocarbures simulant des fractions pétrolières ont été estimées à partir des équations proposées. Les écarts obtenus par la corrélation proposée par rapport aux valeurs théoriques sont faibles (1.83%), comme le montre le tableau (6.B.2), la méthode de Skander et Chitour se rapproche le plus de la référence est présente un écart de 0.30%.

En utilisant les équations proposées, nous avons estimé les enthalpies standards des 30 fractions pétrolières. Cependant, ne disposant pas d'autres méthodes de calcul de cette propriété dans le cas des fractions pétrolières, nous n'avons pas pu tester nos corrélations dans le cas des fractions pétrolières.

C. ENTROPIE

I. PARTIE THEORIQUE

I. 1. Définition

L'entropie est une fonction thermodynamique de l'état d'un système, C'est une mesure du désordre d'un système qui augmente avec la température, le volume et au cours des transformations irréversibles.

L'entropie d'un système est la somme des entropies des diverses parties de ce système. Les variations de cette propriété se décomposent en deux termes. Un terme dS_e représentant la fraction liée aux interactions du système avec l'extérieur et un deuxième terme dS_i dû aux modifications internes.

L'entropie est liée aux échanges thermiques par la relation suivante :

$$S^\circ = \int \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (6.C.1)$$

C_p est la chaleur spécifique et T la température du système.

Dans le cas particulier du corps pur à l'état de gaz parfait, nous définissons une entropie standard notée S° , dont les valeurs découlent principalement de la thermodynamique statistique.

I. 2. Entropies des corps purs

Les entropies des corps purs pris à l'état réel sont accessibles grâce aux équations d'état et aux méthodes des états correspondants telle que l'équation de Lee-Kesler.

Celles des corps purs pris à l'état standard sont généralement calculées à partir d'équations liant cette propriété à la température, dont la plus utilisée est l'équation (6.C.1).

Elles peuvent être estimées à partir des corrélations de Thinh et coll. ou de Benson qui sont des équations de contributions de groupes

Auteurs	Equations	Paramètres
Spencer et Danner (1973)	$S^\circ = A + B.T + C.T^2 + D.LnT$ (6.C.2)	A, B, C et D: constantes caractéristiques pour chaque corps pur.
Thinh et coll. (1976)	$S_{298}^\circ = \sum \delta S_{298i}^\circ$ (6.C.3)	δS_{298}° : incrément de groupe
Benson (1976)	$S_{298}^\circ = \sum \delta S_{298i}^\circ + R.Ln(s)$ (6.C.4)	s : nombre de symétrie totale dans la molécule
Skander et Chitour	$S_{298}^\circ = a + b.N + c.N^2 + d.N^3$ (6.C.5)	a, b, c, d : constantes

I. 3. Entropies des mélanges de corps purs

L'entropie étant une propriété additive, elle s'obtient pour les mélanges de corps purs en utilisant la relation d'additivité :

$$S_{\text{mel}} = \sum S_i \cdot x_i \quad (6.C.6)$$

S_i et x_i sont l'entropie et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4. Entropies des fractions pétrolières

Les entropies des fractions pétrolières peuvent être obtenues en utilisant les équations d'états ou les corrélations de Lee-Kesler.

A l'état standard, l'entropie peut être calculée en utilisant la règle d'additivité :

$$S_{298}^0 = S_{298P}^0 \cdot X_P + S_{298N}^0 \cdot X_N + S_{298A}^0 \cdot X_A \quad (6.C.7)$$

* S_{298P}^0 * S_{298N}^0 * S_{298A}^0 sont les entropies standards des pseudo-composés de type : paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction considérée.

* X_P , * X_N * X_A représentent les teneurs en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction considérés.

II. PARTIE CALCUL**II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$S^{\circ} = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-86,8129	58,8071	28,7823	-16,80567	66,8915	2,07664	-54,99108	0,999999
NA	-420,045	222,974	219,57	-52,24439	322,03	4,95131	-345,911	0,999998
FAMILLES AR	-247,129	131,257	129,437	-31,05283	199,558	3,10954	-218,3096	0,999993
OL	-93,46	60,7111	35,02	-16,87268	71,4138	2,04512	-62,46464	1,000000
IP	-171,264	100,349	75,4958	-25,63405	134,552	2,7721	-129,002	0,999999

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,014	0,046
	SKANDER et COLL (1997)	0,008	0,060
	THINH et COLL (1976)	0,400	0,800
NA	AIBA et COLL (1998)	0,063	0,110
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	1,100
	THINH et COLL (1976)	0,070	0,070
AR	AIBA et COLL (1998)	0,082	0,208
	SKANDER et COLL (1997)	0,300	2,300
	THINH et COLL (1976)	0,030	0,100
OL	AIBA et COLL (1998)	0,007	0,025
	SKANDER et COLL (1997)	0,001	0,004
	THINH et COLL (1976)	0,100	0,100
IP	AIBA et COLL (1998)	0,032	0,239
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,004
	THINH et COLL (1976)	0,600	0,100

Nc	S°(NP)	S°c(NP)	Err	S°(NA)	S°c(NA)	Err	S°(AR)	S°c(AR)	Err	S°(OL)	S°c(OL)	Err	S°(IP)	S°c(IP)	Err
	(10 ⁵ J/kmol)			(10 ⁵ J/kmol)			(10 ⁵ J/kmol)			(10 ⁵ J/kmol)			(10 ⁵ J/kmol)		
6	3,887	3,888	0,003		2,944		2,693	2,694		3,846	3,846	0,007	3,805	3,807	0,045
7	4,280	4,280	0,005	3,433	3,434	0,029	3,210	3,204	0,189	4,236	4,237	0,025	4,199	4,190	0,208
8	4,672	4,672	0,012	3,826	3,822	0,110	3,606	3,614	0,208	4,626	4,625	0,010	4,553	4,564	0,239
9	5,064	5,065	0,012	4,195	4,200	0,109	4,001	4,004	0,075	5,015	5,014	0,017	4,942	4,943	0,025
10	5,457	5,457	0,008	4,585	4,584	0,009	4,395	4,393	0,037	5,405	5,404	0,009	5,332	5,329	0,049
11	5,849	5,850	0,009		4,975		4,791	4,785	0,117	5,794	5,794	0,000	5,721	5,718	0,055
12	6,242	6,242	0,004		5,369		5,183	5,179	0,081	6,183	6,184	0,012	6,111	6,109	0,036
13	6,634	6,633	0,005		5,763		5,576	5,574	0,030	6,573	6,574	0,012	6,500	6,499	0,014
14	7,026	7,025	0,013		6,156		5,968	5,969	0,015	6,962	6,963	0,008	6,890	6,890	0,004
15	7,418	7,417	0,017		6,548		6,361	6,364	0,049	7,352	7,352	0,004	7,279	7,280	0,014
16	7,810	7,809	0,015	6,944	6,939	0,077	6,753	6,757	0,066	7,741	7,741	0,001	7,669	7,670	0,018
17	8,202	8,202	0,008		7,328		7,146	7,150	0,067	8,131	8,131	0,004	8,058	8,060	0,018
18	8,595	8,595	0,004		7,715		7,538	7,542	0,056	8,521	8,520	0,006	8,448	8,449	0,014
19	8,987	8,989	0,022		8,102		7,930	7,933	0,032	8,910	8,909	0,007	8,837	8,838	0,009
20	9,379	9,383	0,045	8,480	8,488	0,101	8,323	8,323	0,001	9,300	9,299	0,007	9,227	9,227	0,004
21		9,778			8,874		8,715	8,712	0,042	9,689	9,689	0,005	9,616	9,616	0,001
22		10,173			9,261		9,108	9,100	0,089	10,079	10,078	0,002	10,006	10,005	0,005
23		10,569			9,647		9,500	9,487	0,140	10,468	10,468	0,001	10,395	10,394	0,008
24	10,970	10,965	0,046		10,034		9,893	9,874	0,194	10,858	10,858	0,003	10,785	10,784	0,009
25		11,361		10,427	10,422	0,056	10,243	10,260	0,167	11,247	11,248	0,005	11,174	11,173	0,008
26		11,758			10,810		10,632	10,645	0,123	11,637	11,637	0,006	11,564	11,563	0,007
27		12,155			11,200		11,022	11,030	0,077	12,026	12,027	0,005	11,953	11,953	0,004
28	12,550	12,552	0,013		11,591		11,411	11,414	0,030	12,416	12,416	0,003	12,343	12,343	0,000
29		12,948			11,983		11,801	11,798	0,019	12,805	12,805	0,001	12,732	12,733	0,004
30		13,345		12,375	12,377	0,013	12,190	12,182	0,067	13,195	13,194	0,008	13,122	13,123	0,009
		MOY	0,014		MOY	0,063		MOY	0,082		MOY	0,007		MOY	0,032
		MAX	0,046		MAX	0,110		MAX	0,208		MAX	0,025		MAX	0,239

TABLEAU 6.C.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'ENTROPIE STRANDARD DES HYDROCARBURES

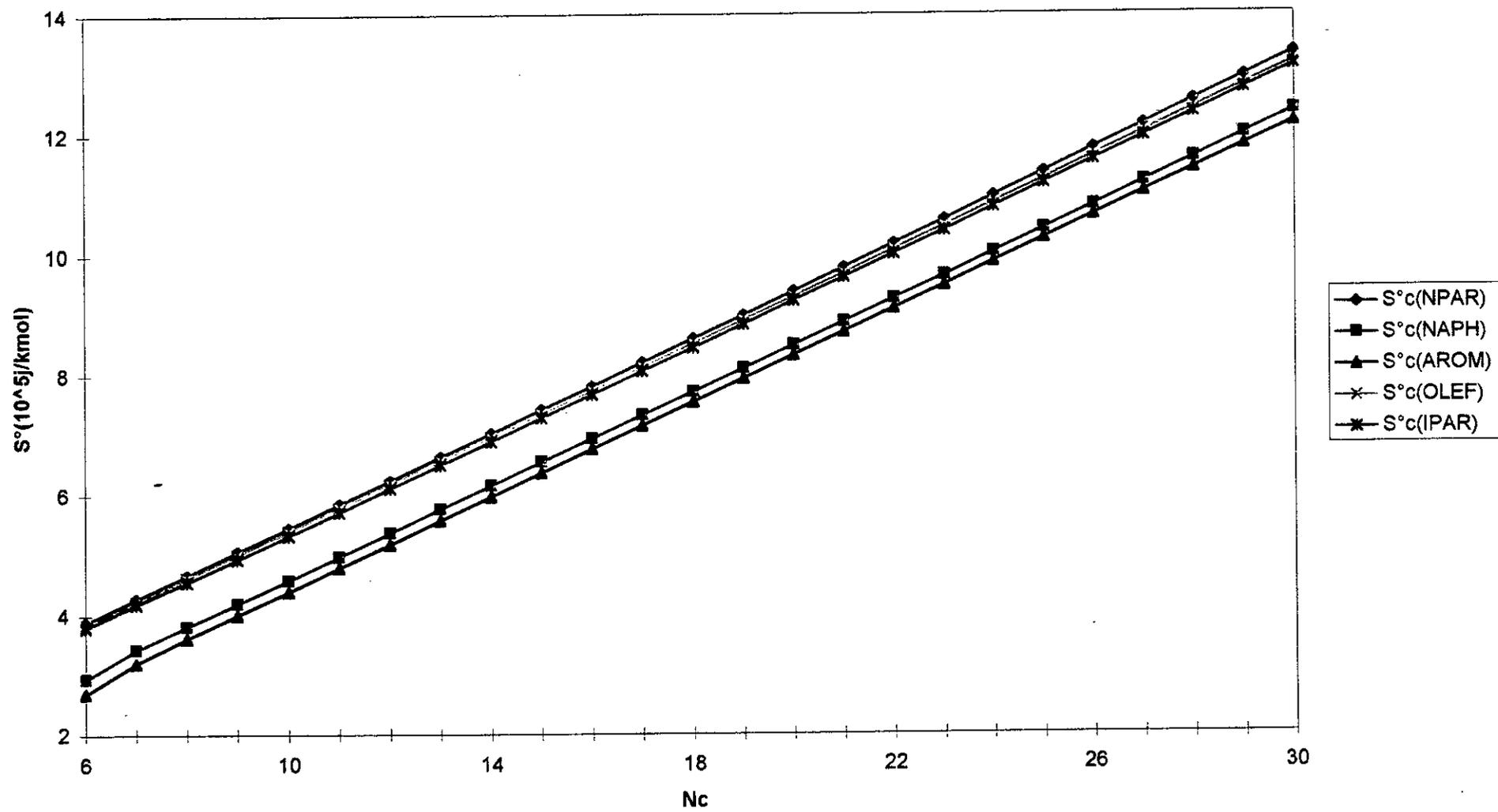
ENTROPIE STANDARD DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

Tableau 6.C.2: Calcul des entropies à 298K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Thinh et Coll	Dev (%)
M1	374,8	374,974	-0,05	374,7	0,02	373,0	0,47
M2	374,6	374,903	-0,08	372,4	0,58	374,1	0,12
M3	345,4	344,780	0,18	346,8	-0,42	344,3	0,32
M4	342,5	341,864	0,19	343,5	-0,31	341,6	0,24
M5	378,5	378,220	0,07	378,4	0,03	377,3	0,31
M6	389,8	390,017	-0,06	388,1	0,43	388,6	0,30
M7	477,5	477,952	-0,09	477,1	0,08	476,4	0,23
MOY			0,10		0,27		0,28

Tableau 6.C.3: Calcul des entropies à 298K des fractions pétrolières

FP	Thinh et Coll	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)
FP1	399,9	366,047	8,47	401,2	-0,3
FP2	420,5	385,566	8,31	421,6	-0,3
FP3	423,8	398,429	5,99	424,5	-0,1
FP4	467,8	449,121	3,99	468,9	-0,2
FP5	379,6	404,288	-6,50	381,0	-0,4
FP6	374,7	399,563	-6,64	375,7	-0,3
FP7	441,4	452,656	-2,55	442,9	-0,3
FP8	475,9	481,135	-1,10	477,3	-0,3
FP9	400,3	420,380	-5,02	401,7	-0,4
FP10	413,2	430,025	-4,07	414,3	-0,3
FP11	431,9	444,853	-3,00	433,3	-0,3
FP12	451,8	460,965	-2,03	453,2	-0,3
FP13	446,8	456,191	-2,10	447,9	-0,2
FP14	388,8	411,865	-5,93	390,3	-0,4
FP15	424,4	431,071	-1,57	415,6	2,1
FP16	433,8	446,460	-2,92	435,2	-0,3
FP17	444,9	455,422	-2,37	446,3	-0,3
FP18	451,6	460,900	-2,06	453,0	-0,3
FP19	470,9	477,110	-1,32	472,3	-0,3
FP20	480,5	463,928	3,45	481,8	-0,3
FP21	547,8	527,814	3,65	549,3	-0,3
FP22	546,5	541,777	0,86	547,9	-0,2
FP23	537,2	535,162	0,38	538,8	-0,3
FP24	574,9	573,546	0,24	576,5	-0,3
FP25	600,4	597,201	0,53	602,0	-0,3
FP26	639,3	634,252	0,79	641,0	-0,3
FP27	515,1	515,401	-0,06	516,5	-0,3
FP28	580,6	579,130	0,25	582,1	-0,3
FP29	589,5	587,437	0,35	591,0	-0,2
FP30	481,8	486,259	-0,93	483,2	-0,3
MOY			2,91		0,35

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes de lissage de la corrélation proposée dans le cas des cinq familles d'hydrocarbures montrent que l'entropie croit des hydrocarbures aromatiques aux paraffiniques, les autres familles possédant des valeurs intermédiaires.

La comparaison de cette corrélation ainsi que la méthode de contributions de groupes de Thinh et coll et Skander et Chitour, avec les données de référence ont donné des écarts faibles comme le montre le tableau comparatif. Nous remarquons que les écarts enregistrés par notre méthode sont les plus faibles dans le cas des hydrocarbures de type naphtés, aromatiques et iso-paraffines. Pour les deux autres familles, les écarts sont plus élevés que ceux obtenus par la corrélation de Skander et Chitour.

Les corrélations proposées à 298K pour le calcul des entropies des corps purs a été utilisée pour estimer celles des mélanges à nombre fini de constituants en se basant sur la règle d'additivité. Pour les mêmes mélanges, des calculs à partir d'autres méthodes de la littérature ont également été effectués. Les différentes méthodes ont été comparées par la suite aux valeurs des entropies obtenues à partir des données des tables, le tableau(6.C.2) montre que, d'une manière générale, La corrélation proposée donne les écarts les plus faibles pour ces derniers (0.10%), cependant nous enregistrons des écarts légèrement élevés par certaines méthode celles de Skander et Chitour, de thinh et coll présentent des écarts similaires (0.28%). D'une manière générale, les écarts absolus enregistrés par chacune des méthodes restent faibles et ne dépassent pas 1%.

Le calcul des entropies standards des fractions pétrolières à partir des corrélations proposées a permis de montrer que dans le cas de la température 298K, la corrélation proposée donne des résultats comparables à ceux trouvés par la corrélation de Thinh et coll Les écarts enregistrés par rapport à cette dernière méthode prise comme référence sont pratiquement constants pour toutes les fractions pétrolières et sont de l'ordre de 2.91% en moyenne (tableau 6.C.3), celle de Skander et Chitour présente un écart de 0.35%, plus faible que notre corrélation.

D. ENTHALPIE DE FORMATION**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

La chaleur de formation d'un corps pur représente la chaleur nécessaire pour former ce corps à partir de ces éléments dans des conditions standards, définies normalement à 298K et 1 atm. l'enthalpie de formation des éléments est nulle. Les valeurs des enthalpies de formation sont généralement obtenues à partir des données expérimentales de la combustion de ces derniers.

I. 2. Enthalpies de formation des corps purs

L'enthalpie de formation à l'état standard d'un corps pur peut être obtenue par les corrélations de contributions de groupes de Thinh et coll. (1976), de Benson (1976) ou de Joback et Reid (1984). Ces corrélations permettent d'estimer cette grandeur en additionnant des incréments de groupes.

$$H_{f298K}^0 = \sum \delta H_{f298K}^0 \quad (6.D.1)$$

δH_{f298K}^0 étant les incréments de divers groupements dont les valeurs sont données par différents auteurs.

I. 3. Enthalpies de formation des mélanges de corps purs

L'enthalpie de formation des mélanges s'obtient par additivité des enthalpies de formation des constituants contenus dans le mélange de composition quantitative connue :

$$H_{f_{mel}}^0 = \sum H_{f_i}^0 \cdot x_i \quad (6.D.2)$$

$H_{f_i}^0$ étant l'enthalpie de formation du constituant pur i et x_i sa fraction molaire dans le mélange.

I. 4. Enthalpies de formation des fractions pétrolières

L'enthalpie de formation d'une fraction pétrolière peut être estimée comme suit :

$$H_f^0 = H_{fP}^0 \cdot X_P + H_{fN}^0 \cdot X_N + H_{fA}^0 \cdot X_A \quad (6.D.3)$$

* H_{fP}^0 * H_{fN}^0 * H_{fA}^0 : enthalpies de formation standards des pseudo-composés de type : paraffine, naphène et aromatique de même masse molaire que la fraction ;

* X_P * X_N * X_A : pourcentages en paraffines, naphènes et aromatiques contenus dans la fraction considérée.

II. PARTIE CALCUL**II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$Hf^o = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

FAMILLES	PARAMETRES							
	A	B	C	D	E	F	G	R^2
NP	923,788	-526,96	-443,2	133,51435	-691,92	-14,444	709,463	1,00000
NA	4342,94	-2269,2	-2215,6	518,72156	-3537,2	-46,415	3741,93	0,99997
AR	1934,49	-1001,8	-1012,8	233,08188	-1554,5	-22,304	1715,56	0,99999
OL	517,929	-325,45	-186,32	90,27421	-388,7	-10,908	339,549	1,00000
IP	647,393	-396,07	-266,47	105,52645	-501,47	-12,148	465,197	1,00000
ACP	1732,79	-889,5	-896,97	202,42075	-1524,6	-19,144	1662,6	0,99996
FP	2999,89	-6581,9	5810,93	2781,0783	45,3383	-383,28	-7804,1	0,96694

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,054	0,180
	SKANDER et COLL (1997)	0,002	0,009
	THINH et COLL (1976)	0,100	0,100
	JOBACK (1984)	0,100	0,100
	BENSON (1976)	0,200	0,400
NA	AIBA et COLL (1998)	0,350	1,117
	SKANDER et COLL (1997)	0,400	4,200
	THINH et COLL (1976)	0,300	0,400
	BENSON (1976)	1,400	2,400
AR	AIBA et COLL (1998)	0,577	4,597
	SKANDER et COLL (1997)	1,000	14,000
	THINH et COLL (1976)	0,100	0,100
	BENSON (1976)	1,900	14,400
OL	AIBA et COLL (1998)	0,016	0,093
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	4,200
	THINH et COLL (1976)	0,100	0,400
	JOBACK (1984)	0,100	
	BENSON (1976)	0,300	2,400
IP	AIBA et COLL (1998)	0,008	0,201
	SKANDER et COLL (1997)	0,020	0,100
	THINH et COLL (1976)	0,600	0,900
	JOBACK (1984)	0,300	1,100
	BENSON (1976)	0,800	1,000
ACP	AIBA et COLL (1998)	0,063	0,585

Nc	H ^o (NP) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(NP)	Err	H ^o (NA) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(NA)	Err	H ^o (AR) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(AR)	Err	H ^o (OL) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(OL)	Err	H ^o (IP) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(IP)	Err	H ^o (AC) (10 ⁷ J/kmol)	H ^o c(AC)	Err
																-7,716	-7,722	-0,075
6		-14,384		-12,338	-12,360	-0,179	8,288	8,265	0,274	-4,167	-4,166	-0,035	-17,431	-17,430	-0,006	-10,659	-10,623	-0,336
7	-16,694	-16,692	-0,014	-15,480	-15,359	-0,781	5,017	5,130	2,255	-6,230	-6,236	-0,093	-19,498	-19,505	-0,035	-12,695	-12,760	-0,513
8	-18,765	-18,782	-0,091	-17,150	-17,342	-1,117	2,992	2,854	4,597	-8,293	-8,289	-0,045	-21,548	-21,535	-0,063	-14,793	-14,762	-0,208
9	-20,875	-20,837	-0,180	-19,330	-19,266	-0,333	0,790	0,772	2,241	-10,351	-10,349	-0,028	-23,565	-23,575	-0,043		-16,776	
10	-22,874	-22,895	-0,091	-21,317	-21,281	-0,167	-1,314	-1,283	-2,389	-12,414	-12,412	-0,018	-25,628	-25,627	-0,001		-18,822	
11	-24,946	-24,959	-0,051		-23,371		-3,381	-3,346	-1,037	-14,477	-14,476	-0,006	-27,689	-27,687	-0,007	-20,929	-20,894	-0,170
12	-27,043	-27,027	-0,060		-25,495		-5,448	-5,420	-0,519	-16,536	-16,539	-0,022	-29,750	-29,749	-0,004	-22,990	-22,979	-0,050
13	-29,072	-29,097	-0,086		-27,623		-7,515	-7,499	-0,212	-18,598	-18,601	-0,014	-31,811	-31,811	-0,001	-25,047	-25,067	-0,082
14	-31,177	-31,168	-0,029		-29,739		-9,582	-9,579	-0,027	-20,653	-20,661	-0,042	-33,872	-33,873	-0,003	-27,107	-27,153	-0,168
15	-33,244	-33,239	-0,016		-31,834		-11,649	-11,658	-0,073	-22,724	-22,721	-0,012	-35,933	-35,934	-0,004	-29,168	-29,232	-0,218
16	-35,311	-35,309	-0,005	-33,940	-33,907	-0,099	-13,715	-13,732	-0,124	-24,782	-24,781	-0,007	-37,994	-37,995	-0,002		-31,301	
17	-37,417	-37,380	-0,099		-35,959		-15,782	-15,802	-0,129	-26,841	-26,840	-0,003	-40,055	-40,055	-0,001	-33,557	-33,361	-0,585
18	-39,445	-39,451	-0,015		-37,994		-17,849	-17,869	-0,111	-28,904	-28,900	-0,012	-42,116	-42,116	-0,001	-35,342	-35,410	-0,192
19	-41,512	-41,523	-0,025		-40,017		-19,916	-19,932	-0,080	-30,962	-30,961	-0,004	-44,177	-44,176	-0,002	-37,403	-37,449	-0,124
20	-43,579	-43,595	-0,036	-41,929	-42,032	-0,246	-21,983	-21,993	-0,044	-33,025	-33,022	-0,009	-46,238	-46,237	-0,003	-39,463	-39,479	-0,039
21	-45,646	-45,668	-0,048		-44,044		-24,049	-24,052	-0,012	-35,086	-35,084	-0,006	-48,300	-48,298	-0,003	-41,520	-41,500	-0,049
22		-47,742			-46,058		-26,116	-26,110	-0,022	-37,147	-37,146	-0,003	-50,361	-50,360	-0,002		-43,512	
23		-49,817			-48,076		-28,183	-28,169	-0,051	-39,208	-39,209	-0,001	-52,422	-52,421	-0,001		-45,518	
24		-51,894			-50,103		-30,250	-30,228	-0,074	-41,269	-41,271	-0,004	-54,483	-54,483	-0,001		-47,516	
25	-54,000	-53,971	-0,054	-52,233	-52,141	-0,177	-32,299	-32,288	-0,034	-43,331	-43,333	-0,006	-56,544	-56,545	-0,002		-49,509	
26		-56,049			-54,193		-34,360	-34,350	-0,029	-45,392	-45,395	-0,007	-58,605	-58,607	-0,003		-51,497	
27		-58,128			-56,260		-36,421	-36,414	-0,019	-47,453	-47,456	-0,006	-60,666	-60,668	-0,003		-53,479	
28		-60,208			-58,344		-38,482	-38,481	-0,003	-49,514	-49,516	-0,004	-62,727	-62,728	-0,002		-55,457	
29	-62,280	-62,289	-0,014		-60,447		-40,543	-40,550	-0,018	-51,575	-51,574	-0,002	-64,788	-64,788	0,000		-57,432	
30		-64,369		-62,539	-62,569	-0,048	-42,604	-42,623	-0,043	-53,636	-53,631	-0,009	-66,849	-66,847	-0,004			
		MOY	0,054		MOY	0,350		MOY	0,577		MOY	0,016		MOY	0,008		MOY	0,063
		MAX	0,180		MAX	1,117		MAX	4,597		MAX	0,093		MAX	0,201		MAX	0,585

TABLEAU 6.D.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DES HYDROCARBURES A 298K

ENTHALPIE DE FORMATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

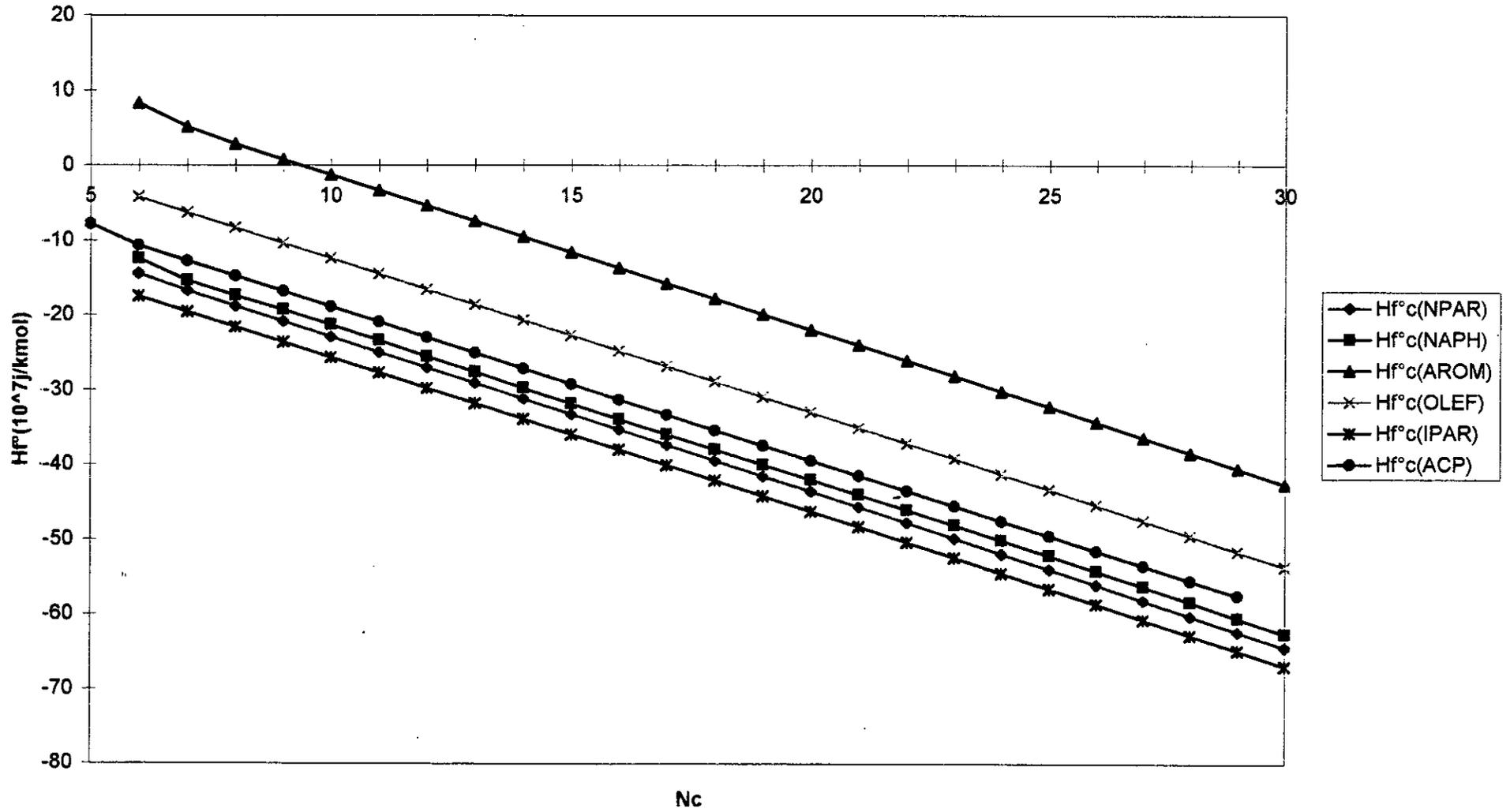


Tableau 6.D.2: Calcul des enthalpies de formation à 298K des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Thinh et coll,	Dev (%)	Joback et Reid	Dev (%)	Benson	Dev (%)
M1	-144,6	-131,038	-9,38	-144,3	0,3	-144,7	-0,01	-145,3	-0,4	-144,8	-0,1
M2	-91,0	-86,996	-4,40	-90,0	1,1	-91,1	-0,04	-99,2	-9,0	-92,0	-1,1
M3	-110,0	-101,059	-8,13	-112,3	-2,1	-110,0	-0,02	-113,7	-3,4	-110,6	-0,6
M4	-90,3	-83,853	-7,14	-92,7	-2,6	-90,4	-0,02	-99,0	-9,6	-91,0	-0,7
M5	-128,1	-119,954	-6,36	-129,1	-0,8	-128,1	-0,03	-131,4	-2,6	-129,3	-0,9
M6	-116,1	-107,875	-7,08	-115,5	0,5	-116,1	-0,02	-123,4	-6,3	-117,0	-0,8
M7	-181,8	-173,190	-4,74	-181,4	0,2	-182,0	-0,1	-173,9	4,3	-183,1	-0,7
MOY			6,75		1,09		0,03		5,09		0,70

Tableau 6.D.3: Calcul des enthalpies de formation à 298K des fractions pétrolières

N°	Thinh et coll,	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Benson	Dev (%)
FP1	-166,8	-138,511	16,96	-165,90	0,54	-166,5	0,2	-167,8	-0,6
FP2	-171,0	-135,384	20,83	-161,82	5,37	-170,7	0,2	-172,0	-0,6
FP3	-161,9	-144,482	10,76	-161,82	0,05	-161,5	0,2	-162,9	-0,7
FP4	-176,7	-159,311	9,84	-161,89	8,38	-176,1	0,3	-177,3	-0,4
FP5	-158,2	-150,977	4,57	-162,16	-2,50	-157,7	0,3	-159,1	-0,6
FP6	-148,1	-141,513	4,45	-163,62	-10,48	-147,6	0,3	-149,1	-0,7
FP7	-178,6	-162,721	8,89	-165,00	7,61	-178,1	0,3	-179,	-0,5
FP8	-189,7	-170,172	10,29	-167,14	11,89	-189,2	0,3	-190,4	-0,4
FP9	-168,8	-158,237	6,26	-167,23	0,93	-168,5	0,2	-169,8	-0,6
FP10	-169,7	-157,643	7,11	-173,66	-2,34	-169,4	0,1	-170,7	-0,6
FP11	-172,6	-157,979	8,47	-173,85	-0,72	-172,0	0,3	-173,4	-0,5
FP12	-180,9	-163,864	9,42	-176,14	2,63	-180,3	0,3	-181,6	-0,4
FP13	-168,6	-152,514	9,54	-177,79	-5,45	-167,9	0,4	-169,2	-0,4
FP14	-164,3	-154,909	5,72	-179,99	-9,55	-164,0	0,2	-165,3	-0,6
FP15	-171,3	-159,053	7,15	-180,03	-5,10	-171,0	0,1	-172,3	-0,6
FP16	-175,0	-160,141	8,49	-180,50	-3,14	-174,5	0,3	-175,8	-0,5
FP17	-177,8	-161,663	9,08	-180,80	-1,69	-177,4	0,3	-178,7	-0,5
FP18	-180,8	-163,697	9,46	-181,84	-0,58	-180,2	0,3	-181,5	-0,4
FP19	-187,5	-168,053	10,37	-186,86	0,34	-187,0	0,3	-188,2	-0,4
FP20	-186,8	-160,843	13,90	-188,63	-0,98	-186,3	0,3	-187,5	-0,4
FP21	-216,2	-179,914	16,78	-191,47	11,44	-215,9	0,1	-217,0	-0,3
FP22	-213,2	-210,005	1,50	-204,67	4,00	-212,8	0,2	-214,0	-0,4
FP23	-216,5	-191,936	11,35	-206,99	4,39	-216,1	0,2	-217,3	-0,4
FP24	-227,9	-208,692	8,43	-211,39	7,24	-227,6	0,1	-228,6	-0,3
FP25	-240,4	-217,441	9,55	-215,37	10,41	-240,2	0,1	-241,2	-0,3
FP26	-259,4	-233,656	9,92	-228,24	12,01	-259,2	0,1	-260,3	-0,3
FP27	-199,6	-177,279	11,18	-232,34	-16,40	-199,2	0,2	-200,3	-0,3
FP28	-230,4	-205,225	10,93	-237,23	-2,96	-230,2	0,1	-231,3	-0,4
FP29	-234,4	-205,275	12,43	-239,76	-2,29	-234,1	0,1	-235,3	-0,4
FP30	-189,2	-169,098	10,62	-258,14	-36,44	-188,7	0,3	-189,9	-0,4
MOY			9,81		6,26		0,22		0,46

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les écarts enregistrés par cette corrélation par rapport aux données de l'API ne dépassent pas les 1% pour toutes les familles des hydrocarbures sauf pour les n-paraffines ou la corrélation de Skander et Chitour présente un écart meilleur comme le montre le tableau de comparaison de la corrélation proposée aux autres méthodes de contributions de groupe, nous avons constaté que Ces écarts diminuent au fur et à mesure que la température augmente.

Le calcul des enthalpies de formation des mélanges à 298K à partir des corrélations établies, et par d'autres méthodes citées dans la littérature, a permis de tester ces méthodes en les comparant aux valeurs prévues par la théorie ; c'est à dire en utilisant la règle d'additivité à partir des tables. Les écarts enregistrés ont été représentés sur le tableau (6.D.2), à 298K, nous notons un accord acceptable entre la corrélation établie et la théorie, un écart absolu moyen de 6.75% est enregistré, nous remarquons que les écarts les plus faibles sont obtenus par la méthode de Thinh et coll ou l'écart enregistré est de 0.03%.

La méthode de Thinh et coll. donnant des écarts faibles par rapport à la théorie dans le cas des mélanges à nombre fini de constituants a été sélectionnée comme méthode de référence pour tester les corrélations proposées dans le cas des fractions pétrolières. Les résultats obtenus par les corrélations de Skander et Chitour et Benson sont celles qui se rapprochent le plus de la méthode de référence, tel que le montre le tableau (6.D.3) relativement aux écarts enregistrés par notre méthode à 298K.

PROPRIETES SPECIFIQUES**A. FACTEUR DE CARACTERISATION KUOP****I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

En traçant la température d'ébullition en fonction de la densité pour chaque famille d'hydrocarbure, il a été remarqué que les hydrocarbures de la même famille se distribuent régulièrement le long des courbes caractéristiques de telle façon que cette représentation permet d'établir une classification des hydrocarbures.

Le facteur de caractérisation Kuop a été proposé par Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P. (Universal Oil Products).

$$K_{uop} = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr} \quad (7.A.1)$$

*T_b : la température d'ébullition en °R

*SpGr : la specific gravity à 60°F.

Les valeurs du Kuop des hydrocarbures sont de l'ordre de 13 dans le cas des paraffines, 12 pour les naphènes et 10 pour les aromatiques.

La connaissance du facteur de caractérisation Kuop permet de situer les différentes tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

I. 2. Facteurs de caractérisation des corps purs

Le facteur de caractérisation des corps purs est déterminé moyennant l'équation de Watson, Nelson et Murphy ou encore à partir des équations proposées par Kitous et Chitour (1990) dans le cas des hydrocarbures légers (T_b < 200°C) et de Bouamra et Chitour (1991) dans le cas des hydrocarbures lourds (T_b > 200°C).

Auteurs	Equations	Paramètres
Kitous et Chitour (1990)	$K_{uop} = a + b.T_b + c.T_b^2 + d.T_b^3 + e.T_b^4 + f.T_b^5$ (7.A.2)	a, b, c, d, e et f sont des constantes dépendant de la famille chimique
Bouamra et Chitour (1991)	$K_{uop} = a + b.T_b + c.d_4^{20}$ (7.A.3)	a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique
Skander et Chitour (1997)	$K_{uop} = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 + e.N^4$ (7.A.4)	a, b, c, d : sont des constantes dépendant de la famille chimique

I. 3. Facteurs de caractérisation des mélanges de corps purs

Pour les mélanges de corps purs, la connaissance de leur température d'ébullition moyenne et de la specific-gravity permet de calculer leur facteur de caractérisation K_{uop} à partir de l'équation (7.A.1).

La règle d'additivité permet également d'estimer cette propriété :

$$K_{uop_{mel}} = \sum K_{uop_i} \cdot x_i \quad (7.A.5)$$

K_{uopi} et x_i étant respectivement le facteur de caractérisation et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4. Facteurs de caractérisation des fractions pétrolières

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

Auteurs	Equations	Paramètres
Whitson (1983)	$K_{uop} = 4.5579 \times M^{0.15178} \times SpGr^{0.84573}$	(7.A.6)
Additivité	$K_{uop} = K_{uop_P} \cdot X_P + K_{uop_N} \cdot X_N + K_{uop_A} \cdot X_A$	(7.A.7)

II.PARTIE CALCUL

II.1.ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$Kuop = A + B*Ln(Nc) + C/Ln(Nc) + D*Ln(Nc)^2 + E/Ln(Nc)^2 + F*Ln(Nc)^3 + G/Ln(Nc)^3$$

***)VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R^2
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	100,631	-48,1515	-41,0519	11,4035	-74,8698	-0,98359	79,8968	0,9988
NA	2,09572	2,657	8,08717	-	-	-	-	0,9957
FAMILLES AR	-266,871	141,781	137,95	-30,7552	231,476	2,51221	-242,302	0,9998
OL	47,7622	-21,125	-14,6997	5,43185	-30,9861	-0,48973	33,3246	0,9999
IP	51,3022	-23,3656	-15,5899	6,02888	-33,1971	-0,54976	35,7894	0,9996

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,05	0,12
	SKANDER et COLL (1997)	0,10	0,20
NA	AIBA et COLL (1998)	0,15	0,35
	SKANDER et COLL (1997)	0,10	1,00
AR	AIBA et COLL (1998)	0,06	0,21
	SKANDER et COLL (1997)	0,10	0,60
OL	AIBA et COLL (1998)	0,02	0,06
	SKANDER et COLL (1997)	0,10	1,00
IP	AIBA et COLL (1998)	0,03	0,08
	SKANDER et COLL (1997)	0,08	0,30

Nc	K(NP)	Kc(NP)	Err	K(NA)	Kc(NA)	Err	K(AR)	Kc(AR)	Err	K(OL)	Kc(OL)	Err	K(IP)	Kc(IP)	Err
6	12,966	12,964	0,013		11,37		9,8481	9,851	0,029	12,47	12,47	0,001	12,81	12,81	0,001
7	12,832	12,839	0,061	11,441	11,422	0,169	10,231	10,215	0,154	12,4	12,4	0,001	12,69	12,691	0,011
8	12,806	12,797	0,069	11,47	11,51	0,350	10,457	10,48	0,213	12,39	12,389	0,004	12,65	12,647	0,025
9		12,792		11,617	11,614	0,019	10,71	10,711	0,004	12,41	12,408	0,016	12,64	12,64	0,003
10	12,804	12,805	0,011	11,748	11,726	0,192	10,927	10,922	0,043	12,44	12,442	0,016	12,65	12,654	0,029
11	12,834	12,83	0,027		11,84		11,132	11,116	0,141	12,48	12,485	0,039	12,68	12,68	0,003
12	12,866	12,862	0,027		11,953		11,291	11,293	0,014	12,53	12,533	0,023	12,71	12,715	0,039
13	12,884	12,9	0,122		12,064		11,446	11,453	0,058	12,59	12,584	0,051	12,76	12,754	0,044
14	12,938	12,94	0,022		12,172		11,597	11,598	0,015	12,64	12,636	0,034	12,8	12,797	0,026
15	12,985	12,983	0,010		12,277		11,73	11,73	0,005	12,69	12,688	0,014	12,84	12,841	0,005
16		13,027		12,375	12,379	0,032	11,848	11,848	0,002	12,74	12,74	0,003	12,89	12,885	0,038
17	13,082	13,072	0,076		12,478		11,957	11,956	0,006	12,79	12,792	0,014	12,93	12,93	0,003
18	13,123	13,116	0,055		12,573		12,042	12,054	0,098	12,84	12,842	0,016	12,97	12,974	0,027
19	13,154	13,16	0,046		12,666		12,148	12,144	0,037	12,89	12,891	0,009	13,01	13,017	0,051
20	13,208	13,204	0,032		12,755		12,221	12,226	0,047	12,94	12,939	0,010	13,05	13,059	0,067
21		13,246			12,841		12,315	12,302	0,103	12,98	12,985	0,037	13,11	13,099	0,080
22		13,287			12,925			12,373		13,03	13,029	0,006	13,14	13,139	0,008
23		13,327			13,006		12,45	12,44	0,082	13,07	13,072	0,015	13,18	13,177	0,024
24	13,355	13,366	0,081		13,084		12,491	12,502	0,094	13,11	13,113	0,024	13,21	13,213	0,025
25		13,403			13,161			12,562		13,16	13,153	0,056	13,24	13,248	0,062
26		13,439			13,235			12,619		13,19	13,19	0,004	13,29	13,282	0,063
27		13,472			13,306			12,673		13,23	13,227	0,024	13,32	13,313	0,049
28	13,509	13,505	0,032		13,376			12,726		13,26	13,261	0,011	13,34	13,344	0,028
29		13,535			13,444			12,778		13,3	13,295	0,040	13,37	13,373	0,019
30		13,565			13,51			12,828		13,32	13,326	0,047	13,4	13,4	0,000
		MOY	0,046		MOY	0,152		MOY	0,064		MOY	0,021		MOY	0,029
		MAX	0,122		MAX	0,350		MAX	0,213		MAX	0,056		MAX	0,080

TABLEAU 7.A.1: VALEURS THEORIQUES ET CORRELEES DU FACTEUR DE CARACTERISATION DES HYDROCARBURES

FACTEUR DE CARACTERISATION DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

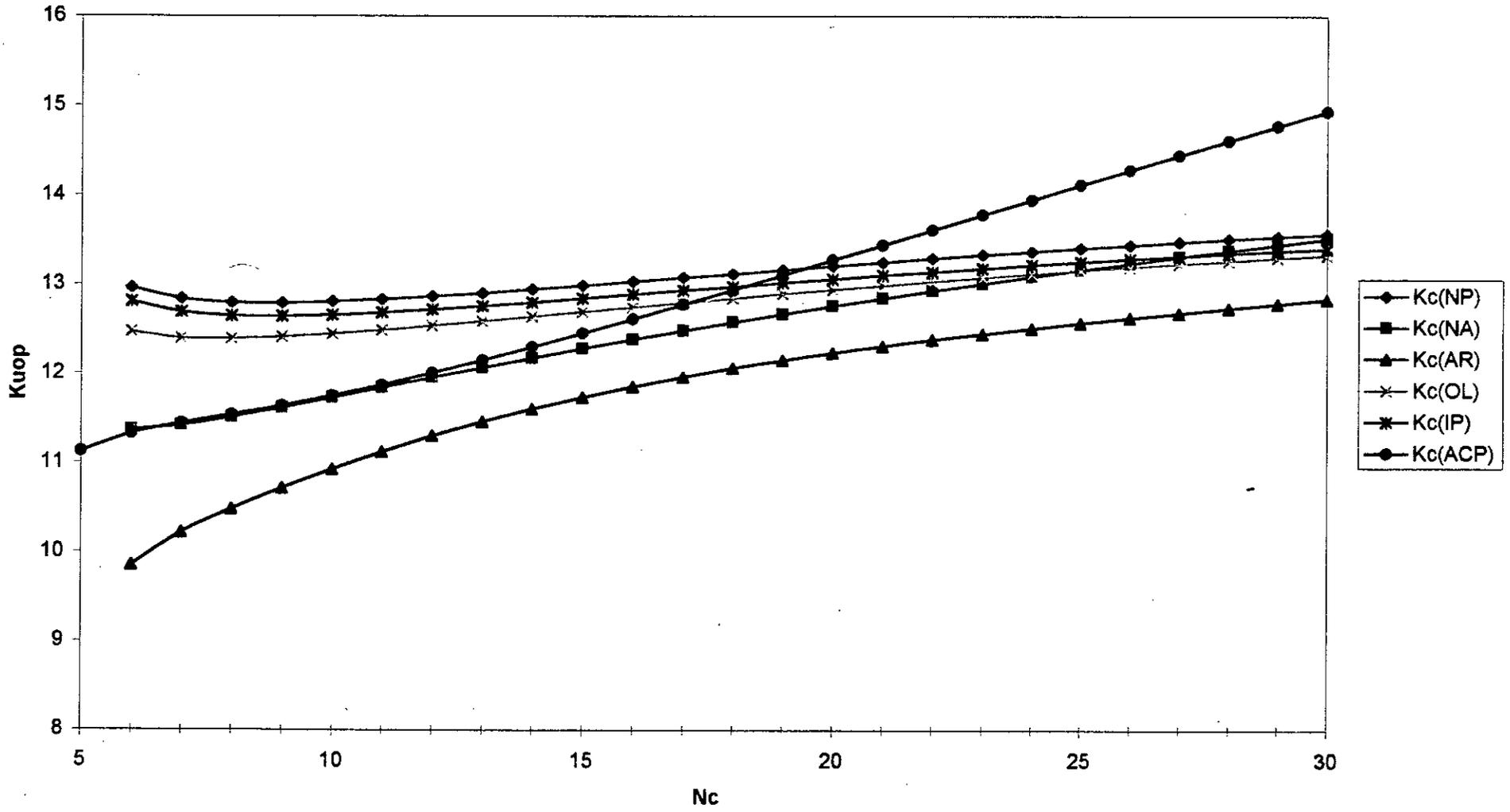


Tableau 7.A.2: Calcul des facteurs de caractérisation Kuop des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Définition	Dev (%)	Whitson	Dev (%)
M1	12,0	12,15	-1,27	12,0	0,26	11,9	0,8	11,9	1,1
M2	11,2	11,28	-0,76	11,1	0,24	11,1	0,6	11,1	0,5
M3	11,5	11,69	-1,65	11,5	0,03	11,4	1,0	11,4	1,1
M4	11,2	11,40	-1,80	11,2	0,02	11,1	0,9	11,1	0,9
M5	11,6	11,72	-0,99	11,6	-0,03	11,5	0,8	11,5	0,9
M6	11,5	11,66	-1,41	11,5	0,11	11,4	0,8	11,4	1,0
M7	11,8	11,95	-1,31	11,8	-0,07	11,8	0,4	11,8	0,7
MOY			1,31		0,11		0,76		0,89

Tableau 7.A.3: Calcul des facteurs de caractérisation Kuop des fractions pétrolières.

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Whitson	Dev (%)
FP1	12,39	12,41	-0,16	12,23	1,2	12,48	-0,8
FP2	12,23	12,19	0,33	12,25	-0,1	12,31	-0,7
FP3	11,90	11,97	-0,59	12,25	-3,0	11,98	-0,7
FP4	11,80	11,92	-1,02	12,30	-4,2	11,86	-0,5
FP5	12,37	12,55	-1,46	12,22	1,2	12,49	-1,0
FP6	12,06	12,39	-2,74	12,22	-1,3	12,19	-1,1
FP7	12,18	12,21	-0,25	12,26	-0,7	12,25	-0,5
FP8	12,07	12,12	-0,41	12,30	-1,9	12,13	-0,4
FP9	12,46	12,49	-0,24	12,23	1,8	12,55	-0,7
FP10	12,29	12,35	-0,49	12,24	0,4	12,38	-0,7
FP11	12,11	12,20	-0,74	12,26	-1,2	12,19	-0,6
FP12	12,11	12,16	-0,41	12,27	-1,3	12,17	-0,5
FP13	11,81	12,03	-1,86	12,28	-3,9	11,88	-0,6
FP14	12,47	12,56	-0,72	12,23	1,9	12,57	-0,9
FP15	12,33	12,36	-0,24	12,24	0,7	12,41	-0,7
FP16	12,17	12,22	-0,41	12,26	-0,7	12,24	-0,6
FP17	12,11	12,18	-0,58	12,27	-1,3	12,18	-0,5
FP18	12,11	12,16	-0,41	12,27	-1,3	12,17	-0,5
FP19	12,07	12,13	-0,50	12,30	-1,8	12,13	-0,4
FP20	11,94	12,17	-1,93	12,31	-3,1	11,99	-0,5
FP21	11,97	12,14	-1,42	12,40	-3,6	12,01	-0,3
FP22	11,89	12,15	-2,19	12,40	-4,3	11,93	-0,3
FP23	12,09	12,13	-0,33	12,38	-2,4	12,13	-0,3
FP24	12,12	12,18	-0,50	12,44	-2,6	12,16	-0,3
FP25	12,09	12,20	-0,91	12,48	-3,2	12,12	-0,3
FP26	12,10	12,25	-1,24	12,53	-3,6	12,14	-0,3
FP27	11,90	12,05	-1,26	12,35	-3,8	11,94	-0,4
FP28	11,97	12,14	-1,42	12,45	-4,0	12,00	-0,3
FP29	11,87	12,12	-2,11	12,46	-5,0	11,91	-0,3
FP30	11,99	12,09	-0,83	12,31	-2,7	12,04	-0,4
MOY			0,92		2,27		0,54

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons présenté les variations du facteur de caractérisation Kuop des différentes familles en fonction du nombre d'atomes de carbone. Nous remarquons que les facteurs de caractérisation des aromatiques et des naphthènes augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que ceux des trois autres familles diminuent au départ faiblement pour les nombres d'atomes de carbone inférieurs à 10 pour augmenter ensuite pour les nombres d'atomes de carbone plus élevés. Les différents facteurs des différentes familles tendent, pour des nombres d'atomes de carbone élevés, vers une même valeur correspondante à celle d'un hydrocarbure contenant un nombre de groupements $-CH_2-$ important et dans lequel tout effet de cycle ou de liaison insaturée est faibles, la corrélation proposée permet d'estimer le facteur Kuop des hydrocarbures appartenant aux différentes familles étudiées avec des écarts par rapport aux données de référence inférieurs à 1%, comme la montre le tableau comparatif.

En appliquant la corrélation établie précédemment aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue, nous obtenons des résultats très proches de ceux trouvés en appliquant l'additivité du facteur Kuop à partir des données de référence. Les écarts enregistrés pour les différentes méthodes sont représentés dans le tableau (7.A.2), notre corrélation présente un écart moyen de 1.31%, en calculant les valeurs du Kuop par l'équation de Skander et Chitour, les écarts par rapport aux valeurs de référence sont faibles, ce qui montre que cette dernière est recommandée (0.11%) d'écart moyen est enregistré.

Le calcul des facteurs Kuop de 30 fractions pétrolières à partir de différentes méthodes a été effectué. La définition étant prise comme référence, nous avons représenté dans le tableau(7.A.3) les écarts enregistrés par les différentes méthodes par rapport à la référence. Nous remarquons que le calcul à partir de la corrélation établie donne des résultats avec un écart moyen de l'ordre de 0.92%, supérieur à celui enregistré dans le cas de la corrélation de Whitson et inférieur à celui enregistré par la corrélation de Skander et Chitour, les erreurs obtenues sont dues principalement à la composition et à l'hypothèse des pseudo-composés qui postule qu'une fraction pétrolière est représentée par trois hydrocarbures de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène.

B. POINT D'ANILINE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition et mesure**

Le point d'aniline est en relation directe avec l'aromaticité du produit pétrolier. Il représente la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles.

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes telles les normes ASTM D61164 et NFM.07.021.

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

I. 2. Points d'aniline des corps purs

Les points d'aniline des corps purs peuvent être estimés à partir des équations suivantes :

Auteurs	Equations	Paramètres
Kitous et Chitour (1990)	$PA = a + b \cdot Tb + c \cdot Tb^2 + d \cdot Tb^3 + e \cdot Tb^4 + f \cdot Tb^5$ (7.B.1)	a, b, c, d, e et f sont des constantes dépendant de la famille chimique
Bouamra et Chitour(1991)	$PA = a + b \cdot Tb + c \cdot d_4^{20}$ (7.B.2)	a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique
Merghache et Chitour (1995)	$PA = a + b \cdot Tb + c \cdot Tb^2$ (7.B.3)	a, b et c sont des constantes dépendant de la famille chimique
Skander et Chitour (1997)	$PA = a + b / (1 + (N / c)^d)$ (7. B.4)	a, b, c, d sont des constantes dépendant de la famille chimique

I. 3. Points d'aniline des mélanges de corps purs

Les points d'aniline des corps purs peuvent être considérés comme additifs puisqu'ils sont en relation étroite avec leur aromaticité. D'où nous pouvons approcher les points d'aniline des mélanges en appliquant la règle d'additivité :

$$PA_{\text{mel}} = \sum PA_i \cdot x_i \quad (7.B.5)$$

PA_i et x_i les points d'aniline et les fractions molaires des différents constituants du mélange.

I. 4. Points d'aniline des fractions pétrolières

Les points d'aniline des fractions pétrolières peuvent être estimés en appliquant la règle d'additivité si la composition quantitative est connue ou alors en utilisant des équations, telles que celles proposées par Robert et celle de Walsh et Mortimer (1971).

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$PA = PA_p \cdot X_p + PA_N \cdot X_N + PA_A \cdot X_A$	(7.B.6)
Robert	$PA = \frac{M - 1705.45 \times n_D^{20} - 792.93 \times d_4^{20} + 3287}{4.553} + 273.15$	(7.B.7)
Walsh et Mortimer (1971)	$PA = 68.25 - 1.498 \times N_{50\%} + \frac{100.5 \times N_{50\%}^{1/3}}{d_4^{20}}$	(7.B.8)

II. PARTIE CALCUL**II. 1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$Pa = A + B * \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D * \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F * \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							R ²
	A	B	C	D	E	F	G	
NP	-8870,375	4717,755	4724,385	-1042,712	7337,401	87,776	-7600,261	0,99840
NA	-15962,325	7663,482	9460,696	-1533,250	13400,502	113,491	-15238,556	0,99927
FAMILLE AR	107529,137	-53621,992	-58163,141	11567,227	-85390,061	-926,141	92282,333	0,98947
OL	6523,977	-3164,831	-3377,730	713,379	-5190,234	-59,423	5729,768	0,99976
FP	166,990	196,762	67,285	-110,399	16,885	21,830	12,660	0,55132

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,142	0,594
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	0,500
NA	AIBA et COLL (1998)	0,128	0,668
	SKANDER et COLL (1997)	0,200	0,900
AR	AIBA et COLL (1998)	0,987	5,010
	SKANDER et COLL (1997)	0,600	1,900
OL	AIBA et COLL (1998)	0,087	0,301
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,300

Nc	Pa(NP) (k)	Pac(NP) (k)	Erreur	Pa(NA) (k)	Pac(NA) (k)	Erreur	Pa(AR) (k)	Pac(AR) (k)	Erreur	Pa(OL) (k)	Pac(OL) (k)	Erreur
6	341,150	341,070	0,023	304,150	304,339	0,062	243,150	242,834	0,130	295,950	296,023	0,025
7	342,250	342,538	0,084	314,150	313,285	0,275	244,150	245,004	0,350	300,350	300,021	0,109
8	344,350	343,973	0,110	316,950	317,955	0,317		260,329		305,650	305,861	0,069
9	345,350	346,204	0,247	322,950	322,631	0,099		270,674		311,150	311,635	0,156
10	349,850	349,018	0,238	327,550	327,851	0,092		275,430		317,150	316,975	0,055
11	352,950	352,123	0,234	332,650	333,390	0,223		276,812		322,150	321,876	0,085
12	355,650	355,309	0,096	339,150	338,958	0,057	285,150	276,812	2,924	327,150	326,409	0,227
13	357,550	358,452	0,252	346,650	344,334	0,668		276,750		329,650	330,641	0,301
14	359,350	361,484	0,594	349,150	349,383	0,067	264,150	277,385	5,010	335,150	334,627	0,156
15	365,150	364,375	0,212	354,150	354,033	0,033		279,088		338,150	338,403	0,075
16	366,950	367,120	0,046	357,150	358,255	0,309	282,150	281,986	0,058	342,150	341,995	0,045
17	370,650	369,723	0,250	361,150	362,048	0,249		286,060		345,150	345,423	0,079
18	372,150	372,198	0,013	365,150	365,426	0,075	292,650	291,208	0,493	348,150	348,697	0,157
19	375,150	374,559	0,158	369,150	368,414	0,199		297,291		352,650	351,828	0,233
20	377,150	376,824	0,087	371,150	371,042	0,029	309,650	304,147	1,777	354,650	354,822	0,049
21	378,650	379,008	0,095	373,150	373,341	0,051	315,150	311,618	1,121	357,650	357,684	0,009
22	381,150	381,128	0,006	375,150	375,343	0,051	321,150	319,549	0,498	360,150	360,417	0,074
23	383,150	383,196	0,012	377,150	377,078	0,019	327,650	327,797	0,045	363,150	363,026	0,034
24	385,650	385,227	0,110	378,650	378,573	0,020	334,650	336,232	0,473	365,650	365,514	0,037
25	387,150	387,230	0,021	380,150	379,857	0,077	342,150	344,738	0,756	368,150	367,883	0,073
26	389,150	389,217	0,017	381,150	380,953	0,052	350,150	353,212	0,874	370,150	370,136	0,004
27	390,650	391,195	0,140	382,150	381,884	0,070	359,150	361,563	0,672	372,150	372,276	0,034
28	392,150	393,173	0,261	382,650	382,670	0,005	368,150	369,714	0,425	374,150	374,306	0,042
29	395,150	395,156	0,002	383,150	383,329	0,047	378,150	377,597	0,146	376,150	376,228	0,021
30	398,150	397,151	0,251	383,650	383,879	0,060	389,150	385,153	1,027	378,150	378,045	0,028
		MOY	0,142		MOY	0,128		MOY	0,987		MOY	0,087
		MAX	0,594		MAX	0,668		MAX	5,010		MAX	0,301

TABLEAU 7.A.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DU POINT D'ANILINE DES HYDROCARBURES

POINT D'ANILINE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

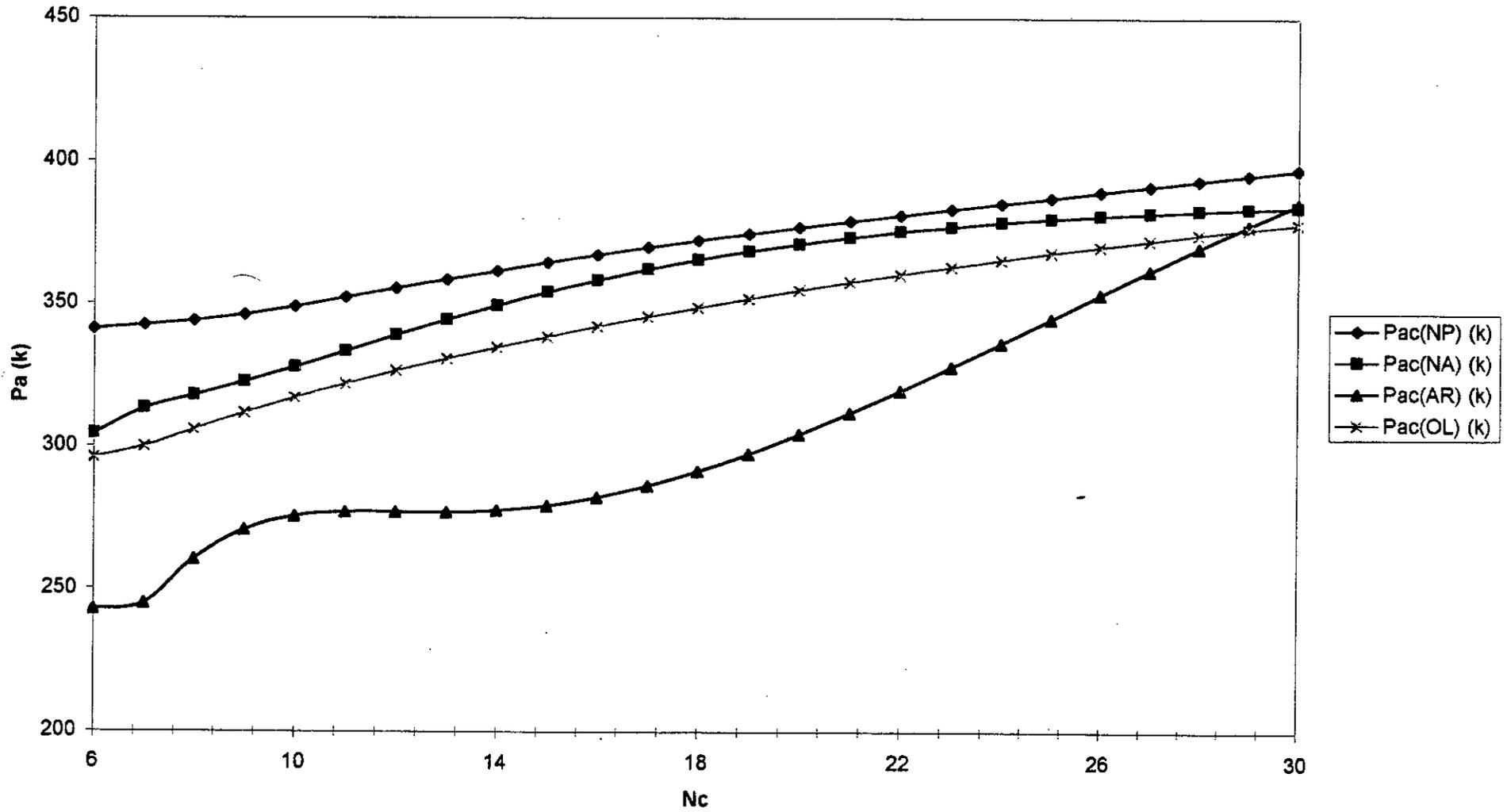


Tableau 7.B.2: Calcul des points d'aniline des mélanges d'hydrocarbures

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Robert	Dev (%)	Walsh	Dev (%)
M1	323,6	323,35	0,08	322,3	0,4	363,3	-12,3	318,4	1,6
M2	293,1	296,11	-1,03	292,5	0,2	336,1	-14,7	301,6	-2,9
M3	309,0	308,81	0,06	308,4	0,2	350,5	-13,5	304,1	1,6
M4	299,4	299,35	0,02	299,0	0,1	341,9	-14,2	298,5	0,3
M5	311,3	311,44	-0,04	311,0	0,1	349,1	-12,1	309,7	0,5
M6	305,6	307,26	-0,54	305,2	0,1	346,1	-13,3	309,9	-1,4
M7	319,7	324,34	-1,45	320,1	-0,1	349,8	-9,4	326,2	-2,0
MOY			0,46		0,17		12,79		1,47

Tableau 7.B.3: Calcul des points d'aniline des fractions pétrolières

N°	Walsh et Mortimer	Aiba et Coll (1)	Dev (%)	Aiba et Coll (2)	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Robert	Dev (%)
FP1	336,1	329,45	1,98	335,19	0,27	329,9	1,8	377,4	-12,3
FP2	334,4	323,81	3,17	333,79	0,18	331,8	0,8	370,9	-10,9
FP3	326,5	320,69	1,78	333,77	-2,23	332,6	-1,9	361,3	-10,7
FP4	327,7	322,07	1,72	333,67	-1,82	336,8	-2,8	354,1	-8,0
FP5	333,7	334,07	-0,11	333,50	0,06	328,3	1,6	379,8	-13,8
FP6	326,1	328,71	-0,80	333,13	-2,16	328,4	-0,7	372,7	-14,3
FP7	335,2	328,06	2,13	332,96	0,67	333,8	0,4	365,7	-9,1
FP8	335,5	327,20	2,47	332,81	0,80	337,1	-0,5	360,0	-7,3
FP9	337,9	333,61	1,27	332,81	1,51	329,8	2,4	377,0	-11,6
FP10	335,3	330,12	1,54	332,75	0,76	331,1	1,2	371,6	-10,8
FP11	332,7	327,05	1,70	332,75	-0,02	333,0	-0,1	364,8	-9,6
FP12	334,4	327,23	2,14	332,82	0,47	334,8	-0,1	363,0	-8,6
FP13	326,4	322,78	1,11	332,89	-1,99	334,9	-2,6	354,6	-8,7
FP14	336,9	334,75	0,64	333,01	1,16	328,9	2,4	378,1	-12,2
FP15	336,3	330,69	1,67	333,01	0,98	331,1	1,5	372,4	-10,7
FP16	334,2	327,85	1,90	333,04	0,35	333,1	0,3	366,1	-9,5
FP17	333,9	327,11	2,03	333,06	0,25	334,2	-0,1	363,4	-8,9
FP18	334,4	327,21	2,15	333,13	0,38	334,8	-0,1	362,9	-8,5
FP19	335,0	327,02	2,38	333,54	0,44	336,6	-0,5	359,5	-7,3
FP20	332,2	326,83	1,62	333,71	-0,46	337,7	-1,7	357,1	-7,5
FP21	337,6	326,95	3,15	334,02	1,06	344,0	-1,9	353,7	-4,8
FP22	335,7	332,42	0,98	335,82	-0,03	344,5	-2,6	351,3	-4,6
FP23	340,3	328,72	3,40	336,19	1,21	342,8	-0,8	356,9	-4,9
FP24	343,7	329,81	4,04	336,93	1,97	346,7	-0,9	356,1	-3,6
FP25	344,2	329,61	4,24	337,63	1,91	349,1	-1,4	354,5	-3,0
FP26	346,7	330,45	4,69	340,10	1,90	352,5	-1,7	354,2	-2,2
FP27	333,6	325,53	2,42	340,92	-2,20	341,1	-2,2	352,1	-5,5
FP28	339,7	327,36	3,63	341,93	-0,66	347,5	-2,3	351,2	-3,4
FP29	337,7	325,90	3,49	342,46	-1,41	348,4	-3,2	348,3	-3,1
FP30	333,7	326,16	2,26	346,38	-3,80	337,8	-1,2	356,7	-6,9
MOY			2,22		1,10		1,39		8,08

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

La représentation graphique de la corrélation précédente pour les différentes familles étudiées, montre bien que les aromatiques aient les points d'aniline les plus bas, leur structure chimique étant beaucoup plus proche de celle de l'aniline que les autres familles. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone des aromatiques fait que l'effet de la chaîne provoque une augmentation du point d'aniline de telle manière que ce dernier se rapproche de plus en plus de celui des paraffines, les écarts enregistrés par cette corrélation par rapport aux données de références sont assez faibles, les plus élevés sont obtenus dans le cas des hydrocarbures aromatiques (0.987%) comme moyenne d'erreur est enregistrée, les valeurs de ces écarts sont portées dans le tableau de comparaison de notre corrélation à d'autres méthodes de contributions de groupe.

La corrélation proposée est utilisée pour estimer les points d'aniline des mélanges d'hydrocarbures. Les méthodes de Skander et Chitour, Robert et celle de Walsh-Mortimer sont également utilisées. Les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont comparées à celles obtenues en appliquant l'additivité à partir des données des tables. Les écarts obtenus pour les différentes méthodes sont représentés dans le tableau (7.B.2), la corrélation proposée a donné des écarts faibles, suivie de la méthode de Walsh, celle de Robert a présenté quant à elle des écarts de l'ordre de 12.79% en moyenne, l'équation de Skander et Chitour l'écart le plus faible est enregistré 0.17%.

Dans le cas des fractions pétrolières, nous avons comparé les résultats des points d'aniline calculés par la corrélation proposée avec ceux des méthodes de Robert et de Walsh-Mortimer. En prenant cette dernière méthode comme référence, nous avons évalué les écarts enregistrés par la corrélation proposée et celle de Robert, tableau (7.B.3), d'une manière générale, les écarts les plus élevés sont obtenus par l'équation de Robert ou 8.08% d'écart moyen enregistré, cette dernière a fournit les plus grands écarts comme pour les mélanges d'hydrocarbures de composition connue.

C. FACTEUR ACENTRIQUE

I. PARTIE THEORIQUE

I. 1. Définition et mesure

Le facteur acentrique a été proposé pour caractériser la non-sphéricité de la molécule, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini conventionnellement au point $T_r = 0.7$ sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante :

$$\omega = -\log(P_s / P_c) - 1 \text{ à } T_r = 0.7 \quad (7.C.1)$$

(p : atm , t : kelvin)

Le facteur acentrique ω défini par PITZER en 1955 est d'un usage courant et ce depuis l'utilisation de plus en plus large des équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières. Il constitue également l'un des paramètres clés des méthodes des états correspondants.

I. 2. Facteurs acentriques des corps purs

Quand les valeurs expérimentales des pressions de saturation et des pressions critiques sont disponibles, nous pouvons déterminer les facteurs acentriques à partir de l'équation de Pitzer. Sinon, nous disposons de différentes corrélations qui permettent de l'estimer à partir d'autres grandeurs physiques.

Auteurs	Equations	Paramètres
Edmister (1958)	$\omega = 3/7 \cdot \frac{T_b}{T_c - T_b} \cdot \log P_c - 1$	(7.C.2)
Constantinou et coll. (1995)	$\exp(\omega / 0.4085)^{0.505} - 1.1507 = \sum \delta\omega$	(7.C.3) $\delta\omega$: incrément de groupe
Riazi et El-Sahhaf (1995)	$\omega = a - \exp(b - cM^d)$	(7.C.4) a, b, c et d: constantes dépendant de la famille
Liu et Chen (1996)	$\ln(\omega + 1.0) = 0.425983 \times 10^{-4} (B / 273.15)^3 - 48.6468 / A^2 + 0.396627 \times 10^{-2} C + 0.107632(-C / d_4^{20})^{1/2} + 0.061172$	(7.C.5) A, B, C: constantes d'Antoine.
Skander et Chitour (1997)	$\omega = a + b.N + c.N^2 + d.N^3 + e.N^4$	(7.C.6) a, b, c, d, e: constantes

I. 3. Facteurs acentriques des mélanges de corps purs

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, et à composition connue, il est possible d'appliquer la règle d'additivité :

$$\omega = \sum \omega_i \cdot x_i \quad (7.C.7)$$

ω_i et x_i sont respectivement le facteur acentrique et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

I. 4. Facteurs acentriques des fractions pétrolières

Plusieurs méthodes de calcul sont disponibles pour l'estimation des facteurs acentriques des fractions pétrolières.

Auteurs	Equations	Paramètres
Additivité	$\omega = \omega_P \cdot X_P + \omega_N \cdot X_N + \omega_A \cdot X_A$	(7.C.8)
Lee et Kesler (1976)	Pour $T_{br} < 0.8$ $\omega = [\ln P_{br} - 5.92714 + 6.09648 / T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6] / [15.2518 - 15.6875 / T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6]$	(7.C.9)
	Pour $T_{br} > 0.8$ $\omega = -7.904 + 0.1352 Ku_{op} - 0.007465 Ku_{op}^2 + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063) / T_{br}$	(7.C.10)
Thomassen et al. (1986)	Pour $T_{br} < 0.8$ $\omega = [\ln P_{br} - 5.77881 + 6.05615 / T_{br} + 1.37882 \ln T_{br} - 0.173914 T_{br}^6] / [15.5523 - 15.7915 / T_{br} - 12.7855 \ln T_{br} + 0.43487 T_{br}^6]$	(7.C.11)
Watanasiri et al. (1985)	$\omega = [0.92217 \times 10^{-3} \times T_b + 0.507288 \times T_b / M + 82.904 / M + 0.2420 \times 10^{-5} \times (T_b / SpGr)^2 - 0.2165 \times 10^{-4} \times T_b \cdot M + 0.1261 \times 10^{-2} \times SpGr \cdot M + 0.1265 \times 10^{-4} \times M^2 + 0.2016 \times 10^{-4} \times SpGr \cdot M^2 - 80.6495 \times T_b^{1/3} / M - 0.3780 \times 10^{-2} \times T_b^{2/3} / SpGr^2] \times [T_b / M]$	(7.C.12)

II PARTIE CALCUL

II.1 ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION

***) CORRELATION PROPOSEE**

$$W = A + B * \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D * \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F * \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

	PARAMETRES							
	A	B	C	D	E	F	G	R^2
FAMILLES								
NP	107,907	-54,795	-54,96428	11,9432	-89,604	-0,9365	93,2153	0,9996
NA	-637,64	333,031	316,22024	-75,143	517,869	6,38102	-529,94	0,9973
AR	-767,28	414,674	361,13249	-96,994	613,982	8,55652	-610,55	0,9968
OL	-11,254	5,29935	7,7301948	-1,163	9,56727	0,13147	-13,065	0,9998
IP	1,55472	-1,8096	1,7256328	0,55542	-0,5174	-0,0246	-2,7456	1,0000

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	0,559	1,529
	SKANDER et COLL (1997)	0,500	1,700
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	1,000	4,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	1,000	3,100
NA	AIBA et COLL (1998)	3,558	7,961
	SKANDER et COLL (1997)	0,900	4,700
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,700	7,600
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	11,600	23,900
AR	AIBA et COLL (1998)	2,468	7,291
	SKANDER et COLL (1997)	0,100	0,900
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,400	4,500
	RIAZI et EL SAHHAF (1995)	9,600	23,500
OL	AIBA et COLL (1998)	0,553	2,627
	SKANDER et COLL (1997)	0,700	4,100
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	1,900	9,700
IP	AIBA et COLL (1998)	0,183	1,147
	SKANDER et COLL (1997)	0,400	1,800
	CONSTANTINOU et COLL (1994)	0,500	2,100

Nc	W(NP)	Wc(NP)	Erreur	W(NA)	Wc(NA)	Erreur	W(AR)	Wc(AR)	Erreur	W(OL)	Wc(OL)	Erreur	W(IP)	Wc(IP)	Erreur
6	0,301300	0,302157	0,284	0,211800	0,210268	0,723	0,210300	0,205128	2,459	0,284800	0,286648	0,649	0,279100	0,278408	0,248
7	0,349500	0,346212	0,941	0,235000	0,244590	4,081	0,264000	0,283249	7,291	0,358000	0,348829	2,562	0,329800	0,332574	0,841
8	0,399600	0,400183	0,146	0,245500	0,231829	5,569	0,303500	0,296621	2,267	0,385800	0,395675	2,560	0,377600	0,376803	0,211
9	0,443500	0,448507	1,129	0,259500	0,250067	3,635	0,344400	0,328919	4,495	0,429900	0,437703	1,815	0,423000	0,418148	1,147
10	0,489700	0,491331	0,333	0,274300	0,296138	7,961	0,394100	0,379419	3,725	0,491200	0,478297	2,627	0,459000	0,458968	0,007
11	0,530300	0,531016	0,135		0,356669		0,437800	0,437144	0,150	0,518000	0,518566	0,109	0,496200	0,499996	0,765
12	0,576400	0,569491	1,199		0,421331		0,479000	0,494140	3,161	0,557500	0,558837	0,240	0,539500	0,541371	0,347
13	0,617400	0,607958	1,529		0,483975		0,527200	0,546410	3,644	0,598100	0,599162	0,178	0,582500	0,583027	0,090
14	0,643000	0,647053	0,630		0,541557		0,567000	0,592731	4,538	0,644100	0,639502	0,714	0,625100	0,624830	0,043
15	0,686300	0,687040	0,108		0,593005		0,633100	0,633509	0,065	0,682200	0,679796	0,352	0,667400	0,666643	0,113
16	0,717400	0,727959	1,472	0,662700	0,638403	3,666	0,679700	0,669988	1,429	0,715700	0,719983	0,598	0,709300	0,708340	0,135
17	0,769700	0,769723	0,003		0,678458		0,733300	0,703764	4,028	0,757100	0,760010	0,384	0,750700	0,749820	0,117
18	0,811400	0,812180	0,096		0,714175		0,733300	0,736510	0,438	0,798000	0,799836	0,230	0,791700	0,790998	0,089
19	0,852200	0,855148	0,346		0,746659		0,779900	0,769819	1,293	0,838500	0,839431	0,111	0,832300	0,831809	0,059
20	0,907900	0,898442	1,042	0,746300	0,777011	4,115	0,813000	0,805134	0,968	0,878600	0,878769	0,019	0,872400	0,872203	0,023
21		0,941882			0,806264		0,856700	0,843720	1,515	0,918200	0,917835	0,040	0,912100	0,912143	0,005
22		0,985303			0,835358		0,899600	0,886657	1,439	0,957400	0,956617	0,082	0,951300	0,951601	0,032
23		1,028554			0,865122		0,919500	0,934848	1,669	0,996100	0,995107	0,100	0,990100	0,990558	0,046
24	1,071000	1,071502	0,047		0,896283		0,950500	0,989038	4,055	1,034300	1,033302	0,096	1,028500	1,029002	0,049
25		1,114034		0,947200	0,929463	1,873		1,049830		1,072200	1,071199	0,093	1,066400	1,066926	0,049
26		1,156047			0,965192			1,117700		1,109600	1,108798	0,072	1,103800	1,104327	0,048
27		1,197459			1,003916			1,193019		1,146600	1,146101	0,044	1,140900	1,141205	0,027
28	1,237500	1,238197	0,056		1,046003			1,276062		1,183100	1,183110	0,001	1,177500	1,177562	0,005
29		1,278200			1,091760			1,367029		1,219200	1,219828	0,051	1,213700	1,213403	0,024
30		1,317420		1,136900	1,141431	0,399	1,476900	1,466052	0,735	1,255000	1,256259	0,100	1,249500	1,248735	0,061
		MOY	0,559		MOY	3,558		MOY	2,468		MOY	0,553		MOY	0,183
		MAX	1,529		MAX	7,961		MAX	7,291		MAX	2,627		MAX	1,147

TABLEAU 7.B.1: VALEURS EXPERIMENTALES ET CORRELEES DU FACTEUR ACENTRIQUE DES HYDROCARBURES

FACTEUR ACENTRIQUE DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU Nc

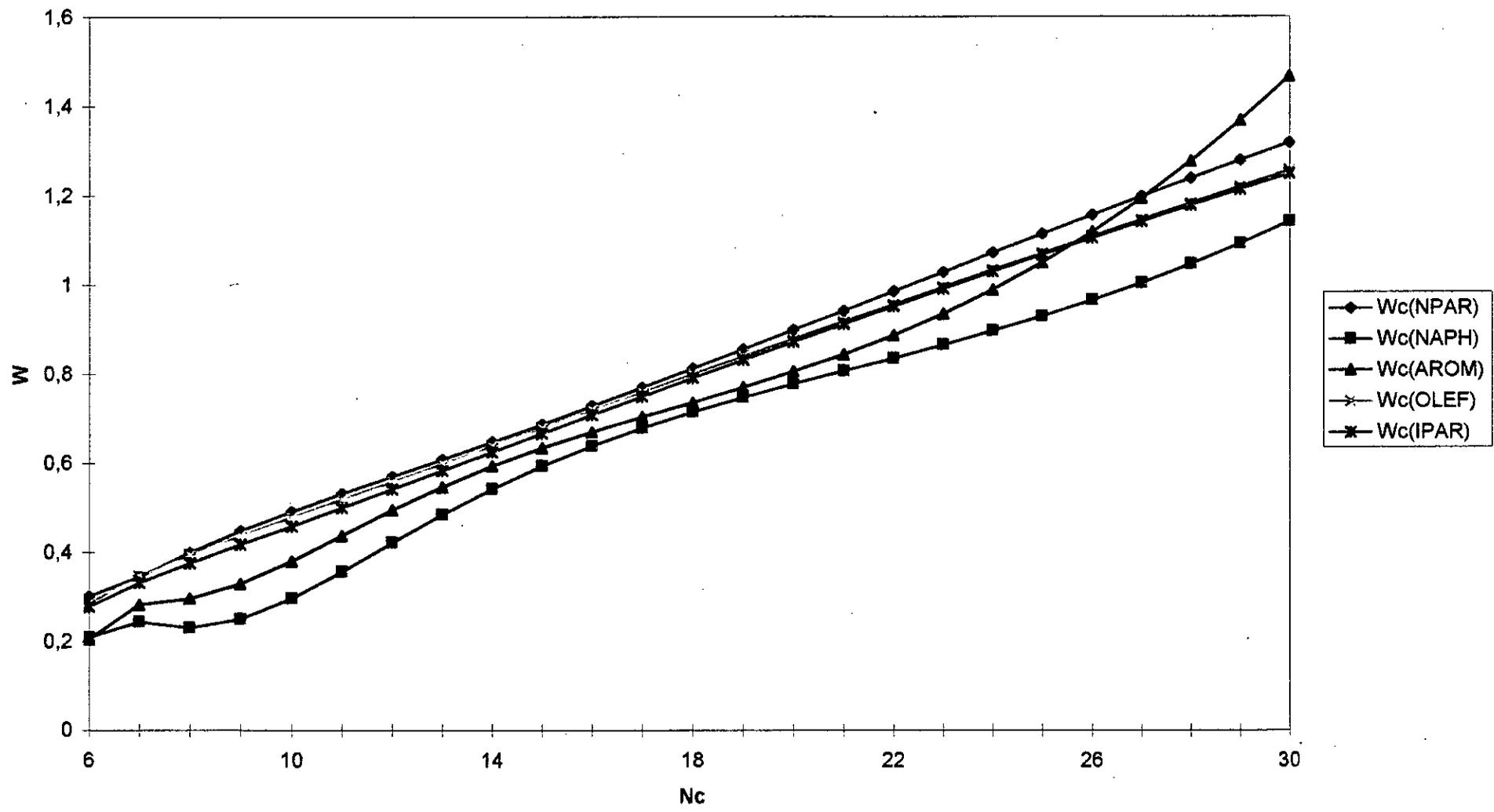


Tableau 7.C.2: Calcul des facteurs acentriques des mélanges

N°	Théorie	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander Et Coll	Dev (%)	lee-Kesler	Dev (%)	watanasiri	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Riazi-El Sahhaf	Dev (%)
M1	0,285	0,288	-1,05	0,285	0,1	0,303	-6,5	0,286	-0,5	0,310	-9,0	0,286	-0,5
M2	0,286	0,291	-1,75	0,287	-0,3	0,324	-13,3	0,298	-4,1	0,332	-16,0	0,296	-3,3
M3	0,261	0,262	-0,38	0,260	0,3	0,283	-8,6	0,255	2,0	0,292	-12,1	0,254	2,6
M4	0,262	0,264	-0,76	0,260	0,7	0,284	-8,4	0,255	2,9	0,294	-12,0	0,255	2,8
M5	0,290	0,290	0,00	0,291	-0,3	0,321	-10,8	0,297	-2,6	0,328	-13,2	0,295	-1,8
M6	0,303	0,306	-0,99	0,304	-0,4	0,334	-10,1	0,313	-3,3	0,340	-12,2	0,313	-3,2
M7	0,388	0,376	3,09	0,388	0,0	0,445	-14,9	0,418	-7,8	0,443	-14,2	0,415	-7,0
MOY			1,15		0,3		10,37		3,31		12,67		3,03

Tableau 7.C.3: Calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières

N°	Lee et Kesler	Aiba et Coll	Dev (%)	Skander et Coll	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Riazi et El-Sahhaf	Dev (%)
FP1	0,298	0,283	5,19	0,315	-5,8	0,244	18,1	0,304	-2,1	0,328	-10,1
FP2	0,331	0,304	8,19	0,342	-3,3	0,282	14,8	0,336	-1,4	0,355	-7,2
FP3	0,342	0,305	10,76	0,353	-3,3	0,290	15,3	0,347	-1,4	0,361	-5,7
FP4	0,403	0,345	14,49	0,405	-0,7	0,353	12,2	0,404	-0,2	0,416	-3,2
FP5	0,269	0,321	-19,17	0,292	-8,5	0,209	22,4	0,277	-2,8	0,302	-12,1
FP6	0,271	0,318	-17,49	0,293	-8,2	0,206	24,0	0,279	-3,0	0,298	-10,2
FP7	0,362	0,369	-1,85	0,368	-1,5	0,318	12,2	0,365	-0,8	0,382	-5,4
FP8	0,411	0,396	3,70	0,409	0,5	0,367	10,6	0,410	0,1	0,423	-3,1
FP9	0,297	0,339	-14,12	0,314	-5,9	0,244	17,7	0,303	-2,1	0,328	-10,6
FP10	0,319	0,349	-9,40	0,333	-4,1	0,269	15,8	0,325	-1,7	0,345	-8,2
FP11	0,350	0,361	-3,23	0,358	-2,3	0,303	13,6	0,354	-1,1	0,370	-5,8
FP12	0,377	0,376	0,34	0,381	-0,9	0,334	11,6	0,379	-0,5	0,394	-4,5
FP13	0,375	0,369	1,58	0,382	-1,9	0,325	13,2	0,378	-0,8	0,390	-4,2
FP14	0,280	0,329	-17,55	0,301	-7,5	0,223	20,2	0,287	-2,5	0,313	-11,9
FP15	0,320	0,350	-9,38	0,333	-4,0	0,271	15,4	0,325	-1,6	0,347	-8,3
FP16	0,352	0,363	-3,14	0,359	-2,1	0,306	13,1	0,355	-1,0	0,372	-5,9
FP17	0,368	0,371	-0,75	0,373	-1,3	0,323	12,2	0,371	-0,7	0,386	-4,9
FP18	0,377	0,376	0,32	0,381	-0,9	0,333	11,6	0,379	-0,5	0,394	-4,5
FP19	0,404	0,392	2,91	0,403	0,2	0,360	10,8	0,404	0,0	0,418	-3,4
FP20	0,418	0,383	8,30	0,417	0,3	0,371	11,3	0,418	0,2	0,430	-2,8
FP21	0,504	0,458	9,03	0,491	2,7	0,444	12,0	0,496	1,7	0,508	-0,7
FP22	0,508	0,460	9,51	0,496	2,5	0,444	12,6	0,499	1,7	0,509	-0,1
FP23	0,491	0,461	6,15	0,476	2,9	0,438	10,8	0,483	1,5	0,495	-0,8
FP24	0,543	0,511	5,89	0,521	3,9	0,478	11,8	0,530	2,4	0,539	0,6
FP25	0,573	0,542	5,34	0,549	4,1	0,499	12,8	0,557	2,8	0,568	0,8
FP26	0,617	0,589	4,56	0,590	4,5	0,534	13,4	0,597	3,4	0,612	0,9
FP27	0,463	0,437	5,66	0,456	1,6	0,409	11,7	0,459	0,9	0,471	-1,5
FP28	0,549	0,521	5,15	0,530	3,4	0,477	13,2	0,536	2,4	0,547	0,4
FP29	0,559	0,533	4,62	0,542	3,0	0,480	14,0	0,545	2,4	0,557	0,2
FP30	0,419	0,402	4,17	0,417	0,6	0,373	11,0	0,419	0,2	0,431	-2,8
MOY			7,06		3,08		13,98		1,46		4,69

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes de lissage de la corrélation proposée pour les cinq familles d'hydrocarbures montrent que les facteurs acentriques augmentent avec le nombre d'atomes de carbone et que les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les autres familles sont intermédiaires. Ce comportement s'explique par la définition même du facteur acentrique qui caractérise en quelque sorte le volume occupé par les molécules. Ce dernier est bien le plus grand dans le cas des n-paraffines et, au fur et à mesure que la molécule est ramifiée ou cyclique, elle occupe moins de place, et donc possède un facteur acentrique plus faible, en comparant la corrélation proposée avec d'autres méthodes de contributions de groupes, nous avons obtenu les écarts donnés dans le tableau comparatif, la méthode établie donne les écarts les plus faibles pour les oléfines et les iso-paraffines, celle de Skander et Chitour a fourni des écarts plus faibles pour les autres familles. Des écarts importants sont enregistrés par la méthode de Riazi-El Sahhaf dans le cas des hydrocarbures de type naphéniques et aromatiques. Celle de Constantinou et coll fournit quant à elle des écarts acceptables.

Nous avons présenté les résultats des calculs des facteurs acentriques des mélanges d'hydrocarbures à nombre fini de constituants en utilisant la corrélation proposée ainsi que les méthodes citées dans la littérature, en prenant comme référence les valeurs des facteurs acentriques calculées en appliquant la règle d'additivité aux données des tables, nous avons obtenu des écarts faibles dans le cas de la corrélation proposée, de l'ordre de 1.15% en moyenne, et variables pour les autres méthodes de calcul. Parmi ces dernières, la méthode proposée par Skander et Chitour a donné l'écart moyen le plus faible de 0.3%. Le tableau (7.C.2) montre que la corrélation de Edmister donne des écarts importants.

Le calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières a été réalisé par les différentes méthodes de calcul dont la corrélation proposée. Les résultats obtenus sont en général comparables. En prenant la corrélation de Lee-Kesler comme référence, nous avons évalué les écarts pour les différentes méthodes tableau (7.C.3). La corrélation proposée a enregistré des écarts moyens acceptables (7.06%) par rapport à la méthode de Lee-Kesler. Il en est de même pour la méthode d'Edmister et Riazi-El Sahhaf. Au contraire, la méthode de Watanasiri a fourni des écarts élevés.

D. POINT D'ECLAIRE**I. PARTIE THEORIQUE****I. 1. Définition**

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée sous l'effet d'une cause extérieure (flamme, étincelle). L'éclair est une faible explosion qui est possible dans un mélange d'hydrocarbure.

Le point d'éclair est une mesure purement expérimentale. C'est une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et surtout au stockage des produits pétroliers qui doivent être stockés à une température inférieure à celle de leur point d'éclair.

I. 1. Point d'éclair des corps purs

Auteurs	Equations	Paramètres
NELSON	$T_{\text{éclair}} = 0.64.T - 62$	T : température d'ébullition entre le point 0 et 10% ASTM.
	$T_{\text{éclair}} = 0.736.T_{\text{eb}}$	T _{eb} : température d'ébullition en k.

II. PARTIE CALCUL**II.1. ETABLISSEMENT DE LA CORRELATION*****) CORRELATION PROPOSEE**

$$F_p = A + B \cdot \ln(Nc) + C / \ln(Nc) + D \cdot \ln(Nc)^2 + E / \ln(Nc)^2 + F \cdot \ln(Nc)^3 + G / \ln(Nc)^3$$

***) VALEURS DES CONSTANTES DE LA CORRELATION PROPOSEE**

		PARAMETRES							
		A	B	C	D	E	F	G	R ²
FAMILLES	NP	-98905,7	51891,9	49133,744	-11735,3	80274,6	1001,87	-82468,7	0,9938252
	NA	118260	-36007	-170778,5	4113,46	91870,8	-	-	0,9974917
	AR	73698,8	-38928,8	-34979,36	8927,78	-62117,4	-762,265	62754,2	0,99059

***) COMPARAISON DE LA CORRELATION PROPOSEE AVEC D'AUTRES METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

FAMILLES	METHODES	MOY	MAX
NP	AIBA et COLL (1998)	1,391	3,661
NA	AIBA et COLL (1998)	0,630	1,335
AR	AIBA et COLL (1998)	1,390	4,328

Nc	Fp(NP) (k)	Fpc(NP) (k)	Erreur	Fp(NA) (k)	Fpc(NA) (k)	Erreur	Fp(AR) (k)	Fpc(AR) (k)	Erreur
6	251,500	249,952	0,615	253,150	252,932	0,086	262,000	263,138	0,434
7	269,000	274,108	1,899	267,150	268,669	0,569	277,150	272,180	1,793
8	286,000	285,794	0,072	295,150	291,370	1,281	288,150	291,248	1,075
9	304,000	299,311	1,542	304,000	308,060	1,335	303,150	308,614	1,802
10	319,000	315,285	1,164	321,000	319,389	0,502	323,150	323,378	0,071
11	338,150	332,271	1,739		328,296		338,150	336,449	0,503
12	347,000	349,043	0,589		337,400		353,150	348,683	1,265
13	352,000	364,888	3,661		348,568		368,150	360,617	2,046
14	373,150	379,493	1,700		362,992		380,150	372,516	2,008
15	387,000	392,799	1,498		381,364		372,000	384,465	3,351
16	408,150	404,897	0,797	404,000	404,031	0,008	380,000	396,446	4,328
17	421,125	415,952	1,228		431,106		417,000	408,387	2,065
18	438,150	426,161	2,736		462,553		414,000	420,190	1,495
19	441,000	435,725	1,196		498,240		438,000	431,749	1,427
20	442,000	444,840	0,642		537,977		447,000	442,966	0,902
21		453,683			581,546		456,000	453,747	0,494
22		462,415			628,710		466,000	464,011	0,427
23		471,175			679,232		472,000	473,690	0,358
24	476,000	480,086	0,858		732,875		480,000	482,725	0,568
25		489,251			789,412			491,069	
26		498,758			848,627			498,684	
27		508,683			910,313			505,541	
28	506,000	519,085	2,586		974,279			511,617	
29	530,000	530,016	0,003		1040,345			516,898	
30	552,000	541,517	1,899		1108,342			521,372	
		MOY	1,391		MOY	0,630		MOY	1,390
		MAX	3,661		MAX	1,335		MAX	4,328

TABLEAU 7.D.1-VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU POINT FLASH DES HYDROCARBURES

POINT FLASH DES HYDROCARBURES EN FONCTION DU N_c

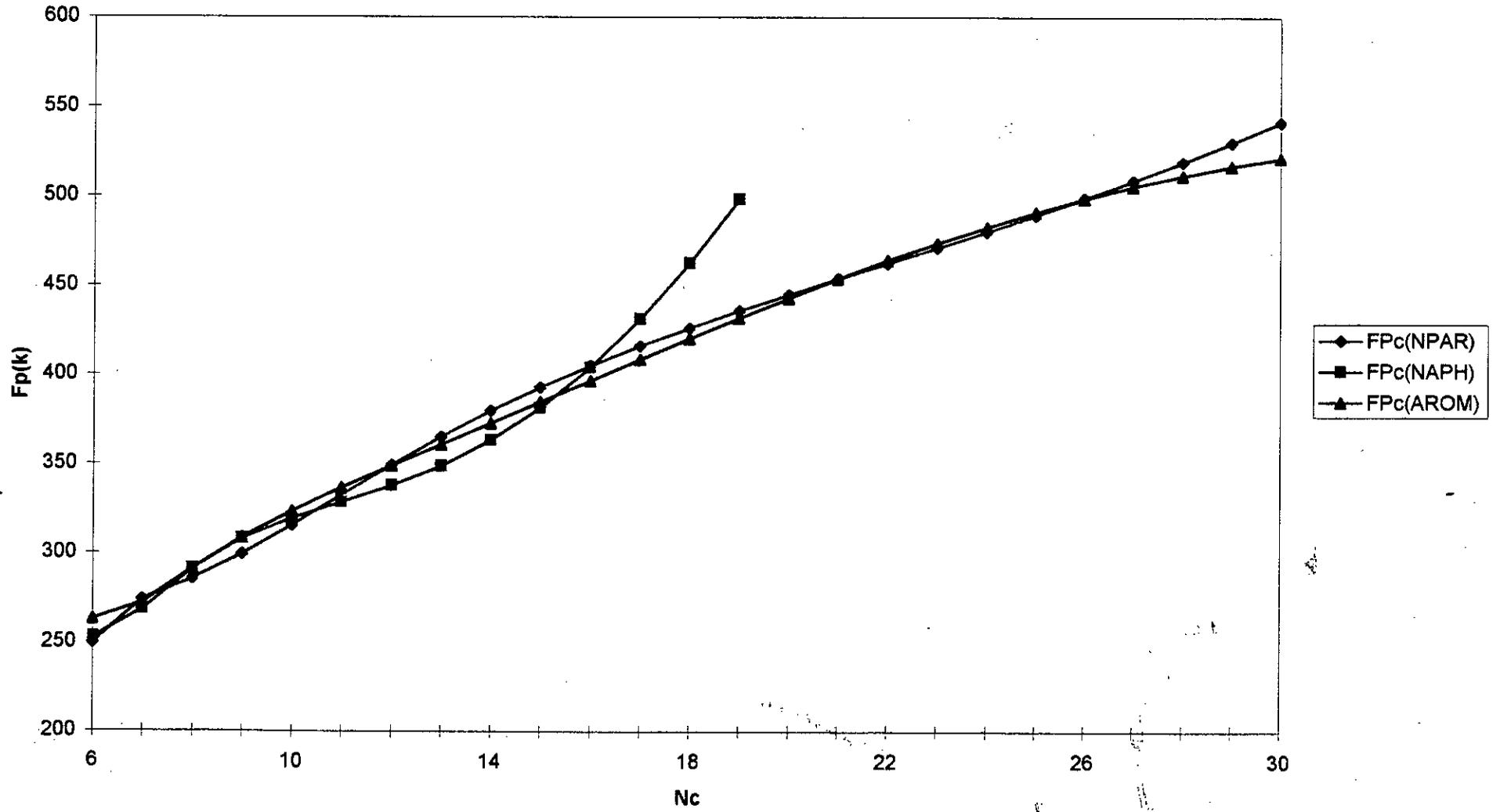


Tableau 7.D.2: Calcul des points flash des mélanges d'hydrocarbures

N°	Theorie	Aiba et coll	Dev (%)
M1	262,50	264,13	-0,62
M2	282,72	281,85	0,31
M3	260,56	261,76	-0,46
M4	264,88	266,40	-0,58
M5	275,98	275,95	0,01
M6	280,99	280,68	0,11
M7	315,65	314,90	0,23
MOY			0,33

Tableau 7.D.3: Calcul des points flash des fractions pétrolières

FP	Aiba et coll
FP1	255,25
FP2	269,09
FP3	279,61
FP4	303,03
FP5	270,30
FP6	271,01
FP7	294,51
FP8	309,22
FP9	276,94
FP10	282,73
FP11	291,54
FP12	299,31
FP13	300,76
FP14	272,94
FP15	282,84
FP16	291,70
FP17	296,61
FP18	299,25
FP19	307,22
FP20	299,63
FP21	328,53
FP22	334,70
FP23	332,17
FP24	346,73
FP25	355,87
FP26	369,70
FP27	326,08
FP28	350,05
FP29	353,85
FP30	312,47

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons représenté les variations des points flash en fonction du nombre d'atome de carbone pour chacune des trois familles étudiées, cette représentation graphique montre qu'à nombre d'atome constant le point flash augmente des n-paraffines au naphthènes en passant par les aromatiques, l'écart maximum a été enregistré pour les n-paraffines 1.39% en moyenne par rapport aux données de référence au-delà du nombre d'atome 16 les naphthènes ont des points flash supérieur à ceux des paraffines et des aromatiques, les courbes montrent que la corrélation proposée permet d'estimer la propriété qui se traduit par des coefficients de corrélation très proches de l'unité et des écarts par rapport aux données faibles, nous n'avons pas pu comparer notre corrélation par rapport à d'autres méthodes de contribution de groupe du fait de l'absence de ces dernières.

En nous basant sur la règle d'additivité, nous avons appliqué la corrélation établie aux mélanges d'hydrocarbures de composition connus, aussi pour les fractions pétrolières nous avons estimé la propriété pour 30 fractions pétrolières, et comme pour les corps purs à savoir la non-disponibilité de données expérimentales nous n'avons pas pu tester notre corrélation.

Nombre de carbone équivalent des fractions pétrolières (ECN).

Pour l'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières, nous avons eu à assimiler chaque fraction à un mélange de trois hydrocarbures hypothétiques de type n-paraffine, n-alkylcyclobenzene, de même masse molaire que la fraction, nous avons déterminé ensuite pour chacun de ces pseudocomposés un nombre d'atomes de carbone fictif à partir de la connaissance de la masse molaire de la fraction pétrolière que nous avons utilisé pour évaluer les propriétés de chaque hydrocarbure, enfin en appliquant la règle d'additivité et en faisant intervenir la composition globale de la fraction, nous avons déduit la propriété moyenne. Cette manière de procéder nous amène alors à définir un nombre d'atomes de carbone fictif pour la fraction pétrolière, appelé nombre d'atomes de carbone équivalent (ECN), que nous définissons comme suit :

$$ECN_{MOY} = (ECN_P \cdot X_P + ECN_N \cdot X_N + ECN_A \cdot X_A) / 100$$

ECN_{MOY} : nombre d'atomes de carbone équivalent de la fraction.

ECN_P : nombre d'atomes de carbone de la n-paraffine de même masse molaire que la fraction

ECN_N : nombre d'atomes de carbone du naphthène de même masse molaire que la fraction

ECN_A : nombre d'atomes de carbone de l'aromatique de même masse molaire que la fraction

X_P, X_N, X_A : étant les pourcentages molaires en hydrocarbures paraffinique, naphthéniques, et aromatiques contenus dans la fraction, ces derniers sont déterminés soit expérimentalement soit par des méthodes empiriques.

Afin de mettre en évidence, la relation entre les propriétés physiques des fractions pétrolières et leur nombre d'atomes de carbone équivalent, nous avons dressé des tableaux liant les propriétés aux d'atomes de carbone équivalent déterminé à partir de la composition et des nombres d'atomes des pseudocomposés des trois familles chimiques, dans les même tableaux nous avons comparé cette nouvelle méthode de prédiction des propriétés aux données de références.

L'impact de la composition sur les propriétés moyennes des fractions pétrolières est très important dans le cas de certaines propriétés, en particulier la tension superficielle, la température de congélation, enthalpie de vaporisation, chaleurs spécifique, en effet, pour ces dernières nous constatons une évolution irrégulière des propriétés des fractions en fonction des nombres d'atomes de carbones équivalents, se traduisant par des augmentations brusques de la propriété moyenne et aussi une diminution anormale assez importante des propriétés est observée.

Cette notion de nombre d'atomes de carbone équivalent des fractions pétrolières paraît très intéressante, car non seulement elle nous renseigne sur le nombre d'atomes de carbone moyen des hydrocarbures présents dans ces fractions mais aussi sur l'ordre de grandeur des propriétés moyennes.

Une exploitation plus poussée des relations qui existent entre les propriétés des fractions et leur nombre de carbone équivalent serait certainement d'un grand apport pour une meilleure caractérisation des fractions pétrolières qui sont des mélanges très complexes.

Principales caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures

	n- paraffines		n- alkylcyclohexanes		n- alkylbenzenes	
	Ni	Xi	Ni	Xi	Ni	Xi
M1	6 7	0,3 0,3	7	0,3	6	0,1
M2	8	0,2	7 8	0,2 0,2	7 8	0,2 0,2
M3	6 7	0,2 0,2	6 7	0,2 0,2	6	0,2
M4	7	0,3	6 7	0,2 0,2	6 7	0,2 0,1
M5	7 8	0,2 0,2	6 7 8	0,1 0,1 0,2	6 7	0,1 0,1
M6	7 8	0,2 0,2	7 8	0,1 0,2	7 8	0,2 0,1
M7	9 10 11	0,1 0,2 0,1	9 10	0,2 0,2	9 10	0,1 0,1

Principales caractéristiques des fractions pétrolières

FP	M (g/mc)	Tb(k)	SpGr	%P	%N	%A	Np	Nn	Na	ECN
1	88	352,15	0,69	68,0000	30,00	2,00	6,13	6,27	5,84	6,17
2	97	373,15	0,72	63,5000	26,00	10,50	6,77	6,92	6,48	6,78
3	106	385,15	0,74	48,0000	40,00	12,00	7,41	7,56	7,13	7,44
4	127	421,15	0,77	42,0000	39,00	19,00	8,91	9,05	8,62	8,91
5	97,218	335,15	0,68	83,0291	12,56	4,41	6,79	6,93	6,50	6,79
6	98,189	339,15	0,70	76,1228	14,72	9,16	6,86	7,00	6,57	6,85
7	120,98	391,15	0,73	65,0902	20,30	14,61	8,48	8,62	8,19	8,47
8	134,43	419,15	0,75	56,4538	23,68	19,86	9,44	9,58	9,15	9,42
9	103,68	350,65	0,69	80,8968	13,53	5,57	7,25	7,39	6,96	7,25
10	109,72	365,65	0,71	73,7282	16,56	9,71	7,68	7,82	7,39	7,67
11	118,17	385,65	0,73	65,2488	19,82	14,93	8,28	8,42	7,99	8,27
12	125,33	400,73	0,74	61,4291	21,72	16,85	8,79	8,93	8,50	8,77
13	126,36	405,65	0,76	54,5539	22,88	22,57	8,86	9,01	8,58	8,83
14	99,581	340,65	0,68	84,1172	11,52	4,36	6,96	7,10	6,67	6,96
15	109,82	365,65	0,71	74,4280	16,42	9,15	7,69	7,83	7,40	7,68
16	118,35	385,65	0,73	66,2191	19,69	14,09	8,29	8,44	8,01	8,28
17	122,87	395,65	0,74	62,7648	20,96	16,28	8,62	8,76	8,33	8,60
18	125,28	400,65	0,74	61,5202	21,57	16,91	8,79	8,93	8,50	8,77
19	132,61	415,65	0,75	57,6242	22,69	19,68	9,31	9,45	9,02	9,29
20	126	426,15	0,77	63,7000	17,40	18,90	8,84	8,98	8,55	8,81
21	153	469,15	0,79	53,8000	18,10	28,10	10,76	10,91	10,48	10,71
22	160	473,15	0,80	42,5000	39,50	18,00	11,26	11,41	10,98	11,27
23	156,83	459,15	0,78	48,1967	27,08	24,72	11,04	11,18	10,75	11,00
24	172,06	483,15	0,79	44,1021	28,61	27,29	12,12	12,27	11,84	12,09
25	181,83	498,15	0,80	40,6627	29,49	29,85	12,82	12,96	12,53	12,78
26	196,24	518,15	0,81	37,5537	30,28	32,17	13,85	13,99	13,56	13,80
27	150,58	450,65	0,78	46,5076	26,30	27,20	10,59	10,73	10,30	10,55
28	175,73	490,65	0,80	40,1079	28,58	31,31	12,38	12,53	12,10	12,34
29	179,93	498,15	0,81	37,0900	28,82	34,09	12,68	12,83	12,40	12,63
30	137,4	425,65	0,76	53,6563	24,06	22,28	9,65	9,80	9,36	9,62

CONCLUSION GENERALE

Nous avons proposé des corrélations plus pertinentes basées sur le nombre d'atomes de carbone pour l'estimation de vingt-quatre propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbone et appartenant à cinq familles chimiques et pour quelque propriété pour six familles.

La base de ce travail a nécessité l'appel aux données de la littérature banque de données (DIPPR, API) et corrélations, les équations proposées permettent le lissage des données des corps purs avec des coefficients de corrélations R^2 qui sont proche de l'unité, et inférieur dans la plupart des cas à ceux enregistrés par d'autres méthodes de contributions de groupes.

Ces corrélations ont été appliquées pour des mélanges de composition connue, les écarts obtenus par rapport à des valeurs de référence sont admissibles, les erreurs maximums étant signalées pour certaines propriétés thermodynamiques (C_p , H_v), elles pouvaient provenir de la lecture de ces dernières sur des abaques basées sur des corrélations empiriques ou alors l'hypothèse d'additivité qui seraient peut être remise en cause.

Pour les fractions pétrolières, nous avons montré que les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux données par l'expérience, quand celle ci est disponible ou d'autres corrélations données dans la littérature, de plus l'hypothèse d'additivité des propriétés ainsi que l'hypothèse des pseudo-composés que nous avons adopté pour appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières, semblent toutes deux acceptables dans la majorité des cas. Différents facteurs peuvent constituer des sources d'erreurs dont principalement :

Les hypothèses concernant le choix des hydrocarbures de référence.

L'additivité ainsi que les erreurs provenant de l'imprécision de la masse molaire et de la composition.

Nous dirons que les méthodes proposées possèdent un grand intérêt pratique car elles permettent d'éviter le recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisable, et qui sont longues et coûteuses.

Il reste que ces méthodes reposent sur plusieurs hypothèses comme l'additivité, choix des hydrocarbures de référence, états correspondants qui constituent des sources d'erreur dans l'estimation des propriétés des mélanges dont la composition n'est pas connue tels que les fractions pétrolières. La disponibilité des résultats expérimentaux permettra de valider ces méthodes qui restent cependant aussi utilisées que celle proposées dans la littérature et, qui gardent tout leur intérêt lorsque des valeurs de propriétés approximatives sont requises.

Références bibliographiques

- 1 DIPPR. Design Institute of Chemical Engineers. (1983).
- 2 American Petroleum Institute. API Technical Data Book. Petroleum refining. Project 44. New York (1977).
- 3 American Petroleum Institute. API Technical Data Book. Petroleum refining. New York (1983).
- 4 N.Skander. Contribution a la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbure et des fractions pétrolières par la méthode de contribution de groupe. Thèse de Magister. Département de génie chimique. Ecole nationale polytechnique. Directeur de thèse Pr.C.E.Chitour. Alger. (1997).
- 5 Bouamra.F. Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes. These de Magister. Departement de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Directeur de thèse Pr. C.E.Chitour. Alger. (1990).
- 6 Chitour.C.E.Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières. Edition OPU. Tome2.Alger. (1983).
- 7 Chitour.C.E.Thermodynamique du pétrole. Edition Dahlab.Volume3. (1997).
- 8 Edmister.W.C.Applied Hydrocarbon Thermodynamics.Pet.Refiner.37.(1958)
- 9 Edmister.W.C.B.I.Lee.Applied Hydrocarbon Thermodynamics.Vol 1.Gulf Publishing Company. (1984).
- 10 El Hadi.D.Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières. Thèse de Magister. Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Directeur de thèse Pr. C.e.chitour. Alger. (1993).
- 11 Goual.L. N. Skander. Etude analytique du pétrole brut HRS 162. Projet de Fin d'Etudes. Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger. (1993)
- 12 Joback.K.G S.M. Tesis in Chemical Engineering.Massachuset Institute of Technology. Cambridge.Mass.June (1984).
- 13 Kitous.O. Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières légères par diverse méthodes numériques. Thèse de Magister. Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Directeur de Thèse Pr. C.E.Chitour. Alger. (1990).
- 14 Mergache.S. Contribution à l'étude analytique de pétrole brut HRS162.These de Magister. Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Directeur de Thèse Pr. C.E.Chitour. Alger 1995).
- 15 Riazi.M.R. T.E.Daubert.Hydrocarbon Processing.March. (1980).
- 16 Reid.R.C.J.M.Prausnitz et B.E.Poling. The properties of Gases and liquids. Edition Mc Graw Hill (1987).
- 17 Vidal.J. Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique. Publications de l'institut français du pétrole. Edition Technip. Tome 1 et 2 (1974).
- 18 Wuithier.P. Le Pétrole. Raffinage et génie chimique. Tome 1.Edition Technip.(1972).
- 19 Zidelkeir.B. Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contributions de groupes. Thèse de Magister. Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Directeur de Thèse Pr.C.E.Chitour. Alger. (1993).
- 20 Riazi.M.R. T.El Sahhaf.Ind. Eng.Chem.Res.34.(1995).