

4/97  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
*République Algérienne Démocratique et Populaire*

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*

**Ecole Nationale Polytechnique**

**Département : Génie Chimique**

المركز الوطني للتكنولوجيا  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## **PROJET DE FIN D'ETUDES**

### **THEME**

**ETUDE ANALYTIQUE COMPLETE  
D'UN NOUVEAU PETROLE BRUT ALGERIEN  
« RA1K »**

**Proposé par :**

**Mr pr C.E.CHITOUR**

**Etudié par :**

**Melle N.BOUTABET**

**Melle M.MEKHALDI**

**Dirigé par :**

**Mr pr C.E.CHITOUR**

**Mr D.E.OUZZANE**

**Mme F.SOUAHI**

**PROMOTION : 1996/1997**

**E.N.P 10, Avenue Hassen BADI, EL-HARRACH, ALGER**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
*République Algérienne Démocratique et Populaire*

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*

**Ecole Nationale Polytechnique**

**Département : Génie Chimique**

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

## **PROJET DE FIN D'ETUDES**

### **THEME**

**ETUDE ANALYTIQUE COMPLETE  
D'UN NOUVEAU PETROLE BRUT ALGERIEN  
« RAIK »**

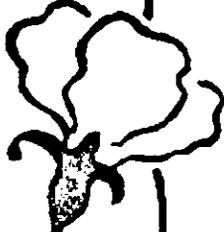
**Proposé par :**  
Mr pr C.E.CHITOUR

**Etudié par :**  
Melle N.BOUTABET  
Melle M.MEKHALDI

**Dirigé par :**  
Mr pr C.E.CHITOUR  
Mr D.E.OUZZANE  
Mme F.SOUAHI

**PROMOTION : 1996/1997**

**E.N.P 10, Avenue Hassen BADI, EL-HARRACH, ALGER**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

### Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mes grands pères*

*A mes deux grands mères.*

*A mes très chers parents que je ne remercierais jamais assez.*

*A mes frères et soeurs.*

*A toi Siham.*

*A Nadia, Fatiha, Kaoutar, Sonia et Nassima.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis(es) et tous ceux qui me sont chers.*

*Majda.*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents.*

*A mes frères et soeurs.*

*A mes amies : Aicha, Meriem, Fatiha, Majda .*

*A tous mes amis(es) et tous ceux qui me sont chers*

*Nadia*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique de l'école nationale polytechnique dans le cadre des travaux de valorisation des énergies fossiles, sous la direction de Monsieur le Professeur C-E-CHITOUR. Que Monsieur le Professeur C-E-CHITOUR, qui a proposé ce sujet et accepté de le diriger, trouve ici l'expression de nos profondes gratitude.

Nous exprimons notre sincère gratitude à Monsieur D-E-OUZZANE et à Madame F-SOUAHI, pour leur orientations et leurs conseils avisés.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur SEBBIH pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury, ainsi qu'aux membres de jury qui ont accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

Nous remercions aussi Mademoiselle Skander et Ami Ibrahim du CRD pour leurs soutien moral et physique.

Nous tenons également à adresser nos profonds remerciements à l'équipe de l'association scientifique EL- KHAOUARIZMI : SALIM, TOUFIK et LEILA. Ainsi qu'à tous nos amis de la promotion, et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

## Introduction

## Partie théorique

### I- Généralités sur le pétrole

I-1- Introduction

I-2- Ressources et Réserves

I-3- Production et Consommation

### II- Composition des pétrole et des fractions pétrolières

II-1- Familles chimiques d'hydrocarbures

II-1-1- Les paraffines

II-1-2- Les naphthenes

II-1-3- Les aromatiques

II-1-4- Les oléfine.

II-1-5- Les composés hétéroatomiques.

### III- Analyse préliminaire du pétrole brut

III-1- Introduction

III-2- Essais effectués sur le pétrole brut.

III-2-1- Densité.

III-2-2- Viscosité cinématique.

III-2-3- Tension de vapeur.

III-2-4- Point d'éclair.

III-2-5- Point d'écoulement.

III-2-6- Teneur en cendre et résidu de carbone conradson.

III-2-7- Teneur en soufre.

III-3- Distillation du pétrole brut.

III-3-1- But.

III-3-2- Distillation préparatoire de laboratoire (TBP)

III-3-3- Distillation non préparatoire (ASTM)

III-3-4- Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse.

III-3-5- Distillation flash.

III-3-6- Vaporisation progressive simple.

### IV- Technique d'analyse pour la détermination de la composition des fractions pétrolières

IV-1- Introduction.

IV-2- Méthodes expérimentales.

IV-2-1- Spectroscopie infra-rouge (IR)

4

2

2

2

4

4

4

4

4

4

4

5

5

5

5

5

6

6

6

6

6

7

7

7

7

7

7

8

8

12

15

15

15

15

15

IV-2-2- Spectroscopie ultra-violettes (UV)	15
IV-2-3- Spectrométrie de rayons X	15
IV-2-4- La polarographie.	15
IV-2-5- La résonance magnétique nucléaire. (RMN)	16
IV-3- Méthodes chromatographiques.	16
IV-3-1- Chromatographie en phase gazeuse. (CPG)	16
IV-3-2- Chromatographie en phase liquide (HPLC)	16
IV-3-3- Spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse (GCMS)	16
IV-4- Méthodes empiriques	16
IV-4-1- Méthode ndPA	17
IV-4-2- Corrélation de RIAZI-DAUBERT	17
IV-4-3- Corrélation d'EL-HADI-CHITOUR	19
<b>V- Evaluation des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières.</b>	<b>20</b>
A- Propriétés physiques classiques.	20
1- Densité	20
2- Masse molaire.	25
3- Propriétés optiques.	29
4- Volume molaire.	34
5- Tension superficielle.	35
6- Viscosité cinématique.	39
B- Propriétés critiques	44
1- Température critique.	44
2- Pression critique.	44
3- Volume critique.	44
C- Propriétés thermiques.	51
1- Température d'ébullition.	51
2- Chaleur spécifique, capacité calorifique.	53
3- Tension de vapeurs.	54
4- Enthalpie des hydrocarbures, chaleur latente de vaporisation.	58
5- Pouvoir calorifique.	59
D- Propriétés spécifiques.	65
a- Propriétés accessibles expérimentalement.	65
1- Point de congélation.	65
2- Point d'aniline.	69
3- Teneur en eau minérale organique.	73
4- Indice de cétane.	74

b- Propriétés calculées	74
1- Facteur de caractérisation Kuop.	74
2- Rapport C/H.	77

## Partie expérimentale

Introduction	78
I- Analyse préliminaire du pétrole brut RA1K	79
I-1- Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut RA1K	80
I-2- Distillation ASTM du pétrole brut RA1K.	81
I-3- Distillation TBP du pétrole brut RA1K.	83
I-3-1- Distillation atmosphérique.	83
I-3-2- Distillation sous vide.	85
II. Analyse du pétrole brut RA1K par chromatographie en phase gazeuse	89
II-1- Analyse des gaz.	89
II-2- Analyse des fractions pétrolières.	90
III- Evaluation des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K	96
III-1- Propriétés classiques.	96
III-1-1- Masse molaire.	96
III-1-2- Densité et Indice de réfraction.	97
III-1-3- Viscosité cinématique.	102
III-1-4- tension superficielle.	106
III-2- Propriétés critiques.	109
III-2-1- Température critique.	109
III-2-2- Pression critique.	110
III-3- Propriétés thermiques.	111
III-3-1- Température d'ébullition.	111
III-3-2- Chaleur spécifique.	113
III-3-3- Facteur acentrique.	114
III-3-4- Chaleur latente de vaporisation.	115
III-4- Propriétés spécifiques.	116
III-4-1- Point d'aniline.	116
III-4-2- Facteur de caractérisation (Kuop).	118
III-4-3- Indice de corrélation et le rapport massique C/H.	122
III-4-4- Indice de cétane.	123

III-4-5- Teneur en soufre.

123

Conclusion

126

Bibliographie

## INTRODUCTION

L'industrie du raffinage repose sur la connaissance du pétrole, il est donc de première importance pour un raffineur qui utilise un nouveau pétrole brut de connaître les propriétés physico-chimiques et spécifiques de ce pétrole. Ces dernières une fois acquises, permettent d'évaluer la nature du pétrole et de procéder à une mise en oeuvre optimale.

Le but de ce travail est d'étudier un nouveau pétrole Algérien qui est un mélange de bruts provenant de la région de Hassi-Messaoud.

Pour cela nous avons présenter les principales analyses, ainsi que les différentes corrélations permettant d'accéder aux propriétés physico-chimiques du brut et de ses fractions pétrolières.

Dans un premier temps, la partie expérimentale consiste à effectuer une série d'analyses préliminaires du brut RAIK afin de déterminer ses principales caractéristiques, soit directement par expérience, soit par calcul, ensuite nous avons procéder à une distillation TBP du brut qui a permis de recueillir une cinquantaine de fractions pétrolières dont les propriétés physico-chimiques sont déterminées par des méthodes expérimentales appropriées.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une analyse par chromatographie en phase gazeuse d'une dizaine de fractions pétrolières afin d'approcher leur compositions en différentes familles. Les résultats obtenus sont par la suite comparés à ceux obtenus par les différentes corrélations proposées.

Dans un troisième temps, connaissant les résultats de la distillation TBP, nous estimerons les différentes propriétés par des corrélations proposées par plusieurs auteurs. La corrélation qui donne les résultats les plus proche de l'expérience sera retenue pour la détermination de cette propriété pour les autres fractions pétrolières.

# INTRODUCTION

**PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES  
CORPS PURS, MELANGES ET FRACTIONS  
PETROLIERES**



**expérience**



**corrélations  
empiriques**



**équations  
d'état**

PARTIE  
THEORIQUE

## I-Généralités sur le pétrole :

### I-1-Introduction :

L'énergie est le moteur de la société industrielle, de toutes les sources d'énergie c'est le pétrole qui s'est révélé comme la première et la plus problématique à cause de son rôle central, de son caractère stratégique de sa distribution géographique, des crises récurrentes de son approvisionnement et de l'irrésistible tentation de vouloir en cueillir les fruits.

### I-2- Ressources et réserves :

Le pétrole est sans doute la source d'énergie la mieux explorée. De ce fait, les estimations de ses réserves sont à la fois plus stables et plus détaillées.

Les réserves mondiales prouvées de pétrole brut sont estimées en 1995 à près de 156 milliards de tonnes contre 48 milliards de tonnes en 1965, triplant ainsi en l'espace de 30 ans. [2]

Comme le montre le tableau 1, un seul pays en l'occurrence, l'Arabie Saoudite renferme près du quart des réserves mondiales de pétrole brut et la région du Moyen-Orient les deux tiers. L'Europe de l'ouest se présente comme la région la moins riche en cette énergie avec 1.9 % seulement ne dépassant guère le double des réserves prouvées en Algérie.

	Réserves prouvées .	
	Total	%
<b>Moyen- Orient</b>	103.1	66.1
<b>Arabie Saoudite</b>	39.5	25.3
<b>Amérique</b>	24.5	15.6
<b>Etats-Unis</b>	4.1	2.6
<b>Ex Pays à économie planifiée</b>	13.1	8.4
<b>Ex-URSS</b>	9.1	5.8
<b>Afrique</b>	9.1	5.8
<b>Algérie</b>	1.6	1.0
<b>Asie; Pacifique</b>	3.4	2.2
<b>Europe de l'ouest</b>	3	1.9
<b>Total mondial</b>	156	100

Tableau 1 : Réserves du pétrole brut par régions 1995 [2]

Réserves : Gtep.

### I-3- Production et consommation :

La production mondiale en pétrole brut estimée en 1995 à plus de 3.4 milliards de tonnes ( 67.500 Mb/j). En effet , les Etats -Unis et l'Arabie Saoudite ont été les deux premiers producteurs mondiaux avec plus de 400 millions de tonnes chacun (8.695 Mb/j) pour le premier et 8.061 Mb/j pour le second suivi immédiatement par les Etats de l'EX-

URSS avec 767 Mb/j, soit 12 % de la production Africaine et près de 1 % de la production mondiale.

Notons aussi que les 10 premiers producteurs mondiaux ont produit près de 65 % du total mondial, les 35 % restants sont assurés par 61 autres pays.

Aussi, la consommation varie d'une région à une autre : les Etats-Unis consomment près du quart de la production mondiale avec 806 millions de tonnes en 1994 . Le second plus grand consommateur est l'Europe de l'Ouest avec 622 millions de tonnes . Ces deux régions consomment plus du double de ce qu'elles produisent. Comme le montre le tableau 2.

	Production	Consommation	différence	population
USA	8.595	16.955	-8.359	270.7
Norvège	2.807	187	2.621	4.3
Grande-bretagne	2.659	1.682	977	58.1
Canada	2.386	1.677	709	29.3
OCDE	17.729	38.538	-20.809	879.3
Ex-URSS	6.995	4.635	2.360	292.6
Chine	2.996	3.157	-161	1.208.8
Ex-Pays à E-P	10.191	8.896	1.295	2.700.3
Algérie	767	170	597	27.3
Lybie	1.393	182	1.211	4.9
Nigeria	1.884	303	1.581	128.8
Iran	3.602	971	2.631	59.8
Irak	588	692	-104	19.9
Arabie-Séoudite	8.061	1.156	6.905	17.5
OPEP	27.694	5.035	22.658	476.8
Egypte	953	450	502	57.9
Mexique	3.065	1.792	1.273	93.0
Total mondial	67.523	67.387	136	5.656.9

Tableau 2 : production et consommation du pétrole brut en 1995 [2].

production : 1.000b/j  
consommation : 1.000b/j

## II-Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières

Les pétroles bruts et les fractions pétrolières, qui en sont issues, sont essentiellement constitués par des mélanges de corps purs; à savoir les hydrocarbures qui se divisent en paraffines, naphènes et aromatiques ainsi que les hydrocarbures mixtes.

En outre, le pétrole brut contient également d'autres éléments chimiques considérés comme impuretés: il s'agit principalement du soufre, de l'azote, de l'oxygène et de certains métaux comme le nickel, le vanadium et le fer.

Enfin le pétrole brut contient toujours un peu d'eau salée et de sédiment ( sable, débris, ...) provenant du gisement ou du transport.

### II-1- Familles chimiques d'hydrocarbures

#### II-1-1- Les paraffines :

Ce sont des hydrocarbures saturés de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  ( les alcanes ), que l'on subdivise en deux groupes:

- a- Les normales paraffines qui sont des hydrocarbures à chaînes droites unique de formule générale  $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ .
- b- Les iso-paraffines qui sont des hydrocarbures saturés à chaînes ramifiées, ils présentent un groupe méthyl ( -  $CH_3$  ) sur un atome de carbone de la chaîne principale. Le nombre d'isomères possible des paraffines croît avec leur masse moléculaire.

#### II-1-2- Les naphènes :

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou d'une partie du squelette carboné. Leur formule générale  $C_n H_{(2n+2)-R}$ , où R est le nombre de cycles. Ils ont des températures d'ébullition et des masses moléculaires supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone.

#### II-1-3- Les aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques poly insaturés, ils sont classés en deux types: Les aromatiques qui ne contiennent que des cycles aromatiques et des chaînes latérales, et des hydrocarbures naphéniques qui comportent en plus des aromatiques, sont appelés hydrocarbures naphéno aromatiques.

#### II-1-4- Les oléfines :

Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe, mais peuvent être présentes dans les recettes des procédés de raffinage. Particulièrement dans les fractions lourdes issues des procédés de transformation moléculaires.

## II-1-5- Les composés hétéroatomiques :

A côté des familles chimiques précédentes, le pétrole contient en faible quantité des produits sulfurés, oxygénés, et nitrés qui sont des produits gênants et qui jouent un rôle important dans les opérations de raffinage et de mise en oeuvre, et le but de ces opérations est d'éliminer l'effet de ces produits.

## III- Analyses préliminaires du pétrole brut :

### III-1- Introduction :

Les essais préliminaires effectués sur le pétrole brut sont des tests effectués et qui permettent de s'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes, et aussi d'évaluer la nature du brut et ses différentes propriétés physico-chimiques les plus importantes telles que la densité, la viscosité, ... etc, et la détermination des courbes de distillation ASTM et TBP.

L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés de sorte que les résultats sont aisément reproductibles et comparables. [3]

### III-2- Essais effectués sur le pétrole brut :

Généralement, on prend un échantillon de 100 litres pour analyser un pétrole brut et on procède aux essais préliminaires.

Ces essais préliminaires correspondent à des essais normalisés qui décrivent un protocole opératoire pour la mesure d'une propriété physique sur un appareillage donné.

Il existe plusieurs types de normes, les plus importants sont :

- ASTM : American Standard for Testing Materials (Etats-Unis).
- AFNOR : Association Française de Normalisation.
- INAPI : Institut National de la Propriété Industrielle (Algérie).

Ces principales analyses nous permettent d'accéder aux propriétés physico-chimiques du pétrole brut et de ses fractions pétrolières.

#### III-2-1 La densité :

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

- pétrole léger  $0.77 \leq d \leq 0.84$
- pétrole moyen  $0.84 \leq d \leq 0.89$
- pétrole lourd  $0.89 \leq d$

Sa détermination expérimentale est régie par des normes différentes selon les pays, mais reposent toutes sur le même principe. Pour les produits courants, la densité est mesurée selon la norme NF T60-101, et suivant la norme T66-007 pour les produits bitumineux. [3]

### III-2-2 - Viscosité cinématique :

La viscosité d'un liquide est la propriété de ce liquide, résultant de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement dans son sein. [7]

La détermination de la viscosité est couverte par une norme Française NF T60-100 et une norme ASTM D 445.

La viscosité est un critère important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations.

La connaissance de la viscosité cinématique, est surtout utile pour le calcul des débits à travers les pipe-lines et dans les tubes des échangeurs. [3]

### III-2-3-Tension de vapeur REID :

La tension de vapeur REID mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique.

Cet essai fait l'objet de la norme NF M07-007 et concerne uniquement les produits légers. Dans les pays anglo-saxons, on a recours à la norme D323 pour mesurer la Reid Vapor Pressure(R.V.P) des essences et à la norme D1267 pour les gaz liquéfiés.[3]

### III-2-4-Point d'éclair :

Le point d'éclair d'un liquide est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme, dans les conditions opératoires normalisées.[7]

Cet essai est régi par plusieurs normes spécifiques à chaque nature de produits, en effet :

-Pour les solvants et les kérosènes, on utilise les normes NF M07-011, ASTM D56 et IP 170.

-Pour les gaz-oil, huiles et fuels, on utilise les normes : NF T60-103, NF T60-118, NF M07-019, ASTM D92, ASTM D93 et IP 34.

-Pour les bitumes fluxés, on utilise les normes : NF T66-009 et ASTM D93.

### III-2-5- Point d'écoulement :

Le point d'écoulement est la plus basse température à laquelle coule encore le produit analysé lorsqu'il est refroidi, sans agitation, dans des conditions normalisées.

Cet essai s'applique à toutes les huiles de pétrole, et se fait selon les normes : AFNOR NF T60-105 et ASTM D97-47.

Le point d'écoulement permet d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en oeuvre des produits, en particulier pour le pompage en hiver.[3], [7]

### **III-2-6-Teneur en cendres et résidu de carbone Conradson :**

L'essai de teneur en cendres est présenté dans les normes NF T60-111 et ASTM D482, alors que le résidu de carbone Conradson est spécifié dans les normes NF T60-116 et ASTM D 189.

Le résidu de carbone Conradson donne une indication sur l'importance du résidu de coke laissé par le produit pétrolier lors de sa combustion en vasculos. Alors que la teneur en cendres donne une indication sur la qualité de résidu qu'un gazoil, abandonnerait dans les cylindres dans les meilleures conditions de combustion complète. [3]

### **III-2-7- L'acidité :**

L'indice d'acidité total d'un produit pétrolier est la quantité totale exprimée en milligrammes de potasse, nécessaire pour neutraliser les constituants acides présents dans un gramme de celui-ci.

Sa détermination nous permet de prévoir les problèmes de corrosion qui peuvent être engendrés dans les pipes ou les réservoirs de stockage. Son évaluation expérimentale est basée sur les normes suivantes : AFNOR NF T60-112, ASTM D 974 et IP 182-63.[3]

## **III-3- Distillation du pétrole brut :**

### **III-3-1- But :**

La distillation est une technique de fractionnement la plus utilisée dans les laboratoires d'analyses. Elle permet de fractionner les hydrocarbures constituant le pétrole brut en fonction de leur température d'ébullition.

Les rendements des fractions pétrolières dépendent essentiellement de la nature et de l'origine de chaque brut.

On distingue les distillations préparatives destinées à séparer des fractions pour des analyses ultérieures et les distillations analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle même.

Dans le même ordre, on peut simuler une distillation par chromatographie en phase gazeuse.[4]

### **III-3-2-Distillation préparative de laboratoire ( distillation TBP ) :**

La distillation TBP (true boiling point ) est une distillation discontinue qui permet de séparer les constituants d'un mélange en tête de colonne en fonction de leur température d'ébullition.[3]

La distillation TBP fait l'objet de la méthode ASTM D2892 et correspond à une technique de laboratoire définie pour une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5/25, une telle distillation est appelée TBP parce que la haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête de colonne les constituants purs du pétrole brut ayant la même température d'ébullition et de les recueillir successivement dans les éprouvettes de recettes.

A partir d'un échantillon de 100L de pétrole brut, on recueillera en tête des fractions de 1l soit 1/100<sup>ème</sup>, et on notera les températures initiales et finales de passage de chacune des fractions; Ces fractions sont recueillies régulièrement tous les 4 à 5 °C de température.

On arrive donc à tracer la courbe TBP du brut, en portant sur un graphique la température de fin de coupe en fonction du % distillé cumulé.

Cette distillation est d'abord effectuée sous pression atmosphérique jusqu' à ce que la température dans le ballon atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu, cette limite est voisine de 400 °C à pression atmosphérique.

Il faut avoir recours à la distillation sous vide. On reprend le résidu atmosphérique sous une pression de 50 à 100 mm de mercure et on le distille à nouveau jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 350 à 400°C. Si le résidu obtenu est encore relativement important ( supérieur à 30 % ), on tente alors une troisième étape de distillation sous un vide poussé de quelques millimètres de mercure dans un appareillage simplifié ne comportant qu'un ou deux plateaux théoriques.

Il reste finalement, dans le dernier bouilleur sous vide, un résidu épais et visqueux, plus ou moins important selon le brut.[3]

En utilisant la TBP, nous pouvons effectuer le découpage d'un pétrole brut; Globalement nous pouvons recueillir dans la distillation initiale certains produits pétroliers à grande importance commerciale comme le montre la figure ( 1).[8]

L'appareil de distillation TBP est représenté sur la figure (2).

La figure (3) montre un exemple de découpage du pétrole brut. Les différentes fractions sont classées selon leurs intervalles de distillation et le nombre d'atome de carbone des hydrocarbures qui les constituent.[9]

### III-3-3- Distillation non préparative(Distillation ASTM) :

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement global du brut lorsqu'il est soumis à une distillation fractionnée. Cet essai fait l'objet des normes suivantes :

-NF M07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène.

-NF M07-009 pour les produits plus lourds ( gasoil et fuel-oil ).

Les normes anglo-saxonnes correspondantes sont :

D 86; D 216 et D 158 .et la norme ASTM D 2287 .[3]

La figure (4) présente l'appareillage qui comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée.

La courbe de distillation ASTM permet de nous renseigner sur la composition du pétrole brut. Ainsi, la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés.[3]

### III-3-4- Distillation simulée par chromatographie gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation dans laquelle les molécules se partagent entre une phase stationnaire, constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse, désignée sous le nom de gaz vecteur. La séparation se fait le long d'une colonne contenant le solvant lourd.

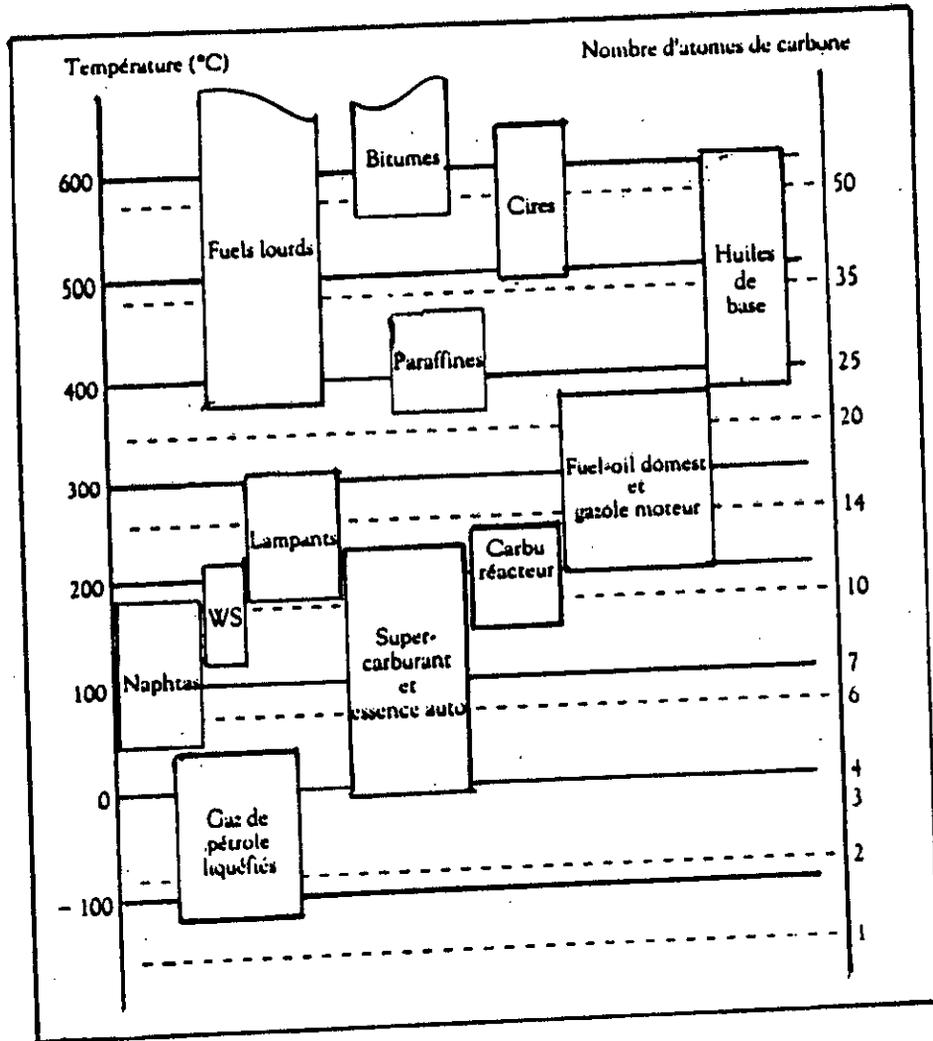
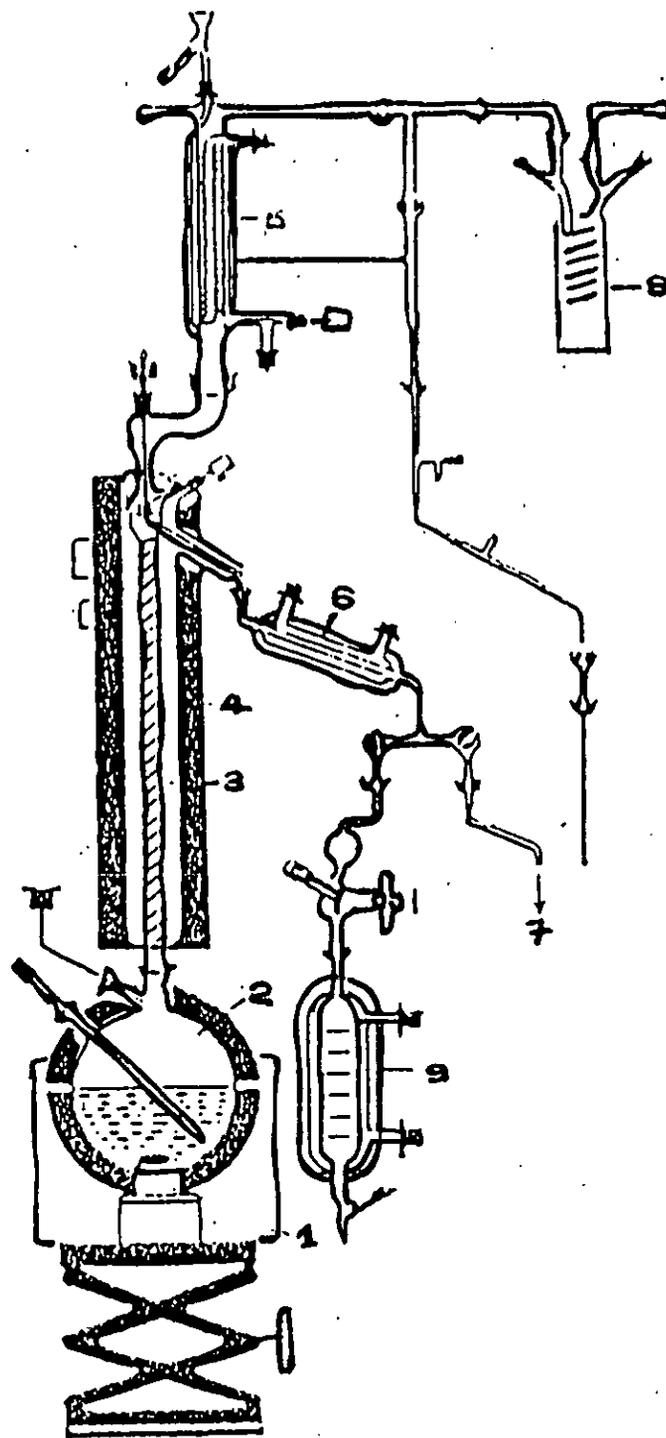
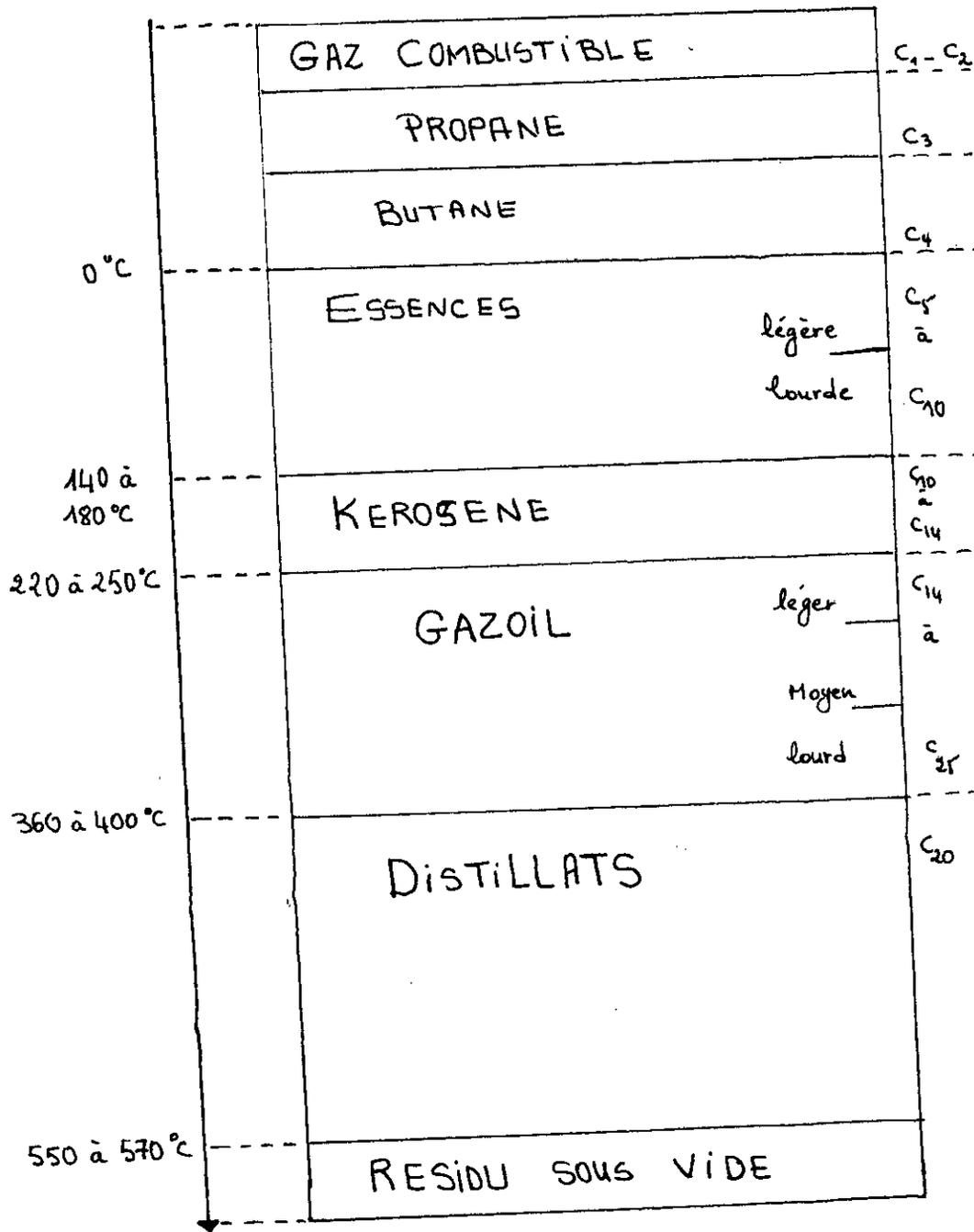


Figure 1 : Principaux produits pétroliers, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atome de carbone. [4]



1. BAIN CHAUFFANT A CHERMISE ISOLANTE
2. ALUMINE DE 6 LITRES
3. COLONNE A GARNISSAGE
4. CHERMISE CHAUFFANTE DE COMPENSATION
5. CONDENSEUR PRINCIPAL A THERMISE CHERMISE
6. REFRAIGERANT DE DISTILLATION A THERMISE CHERMISE
7. VERS COLLECTEUR AUTOMATIQUE DE FRACTIONS
8. REFRAIGERANT DE UNIT
9. RECIPIENT DE DISTILLATION A THERMISE CHERMISE

FIGURE 2: Schéma de l'appareil de distillation TBP [9]



Températures  
d'ébullition normales

Figure 3 : fractionnement du pétrole brut : un exemple de découpage. [9]

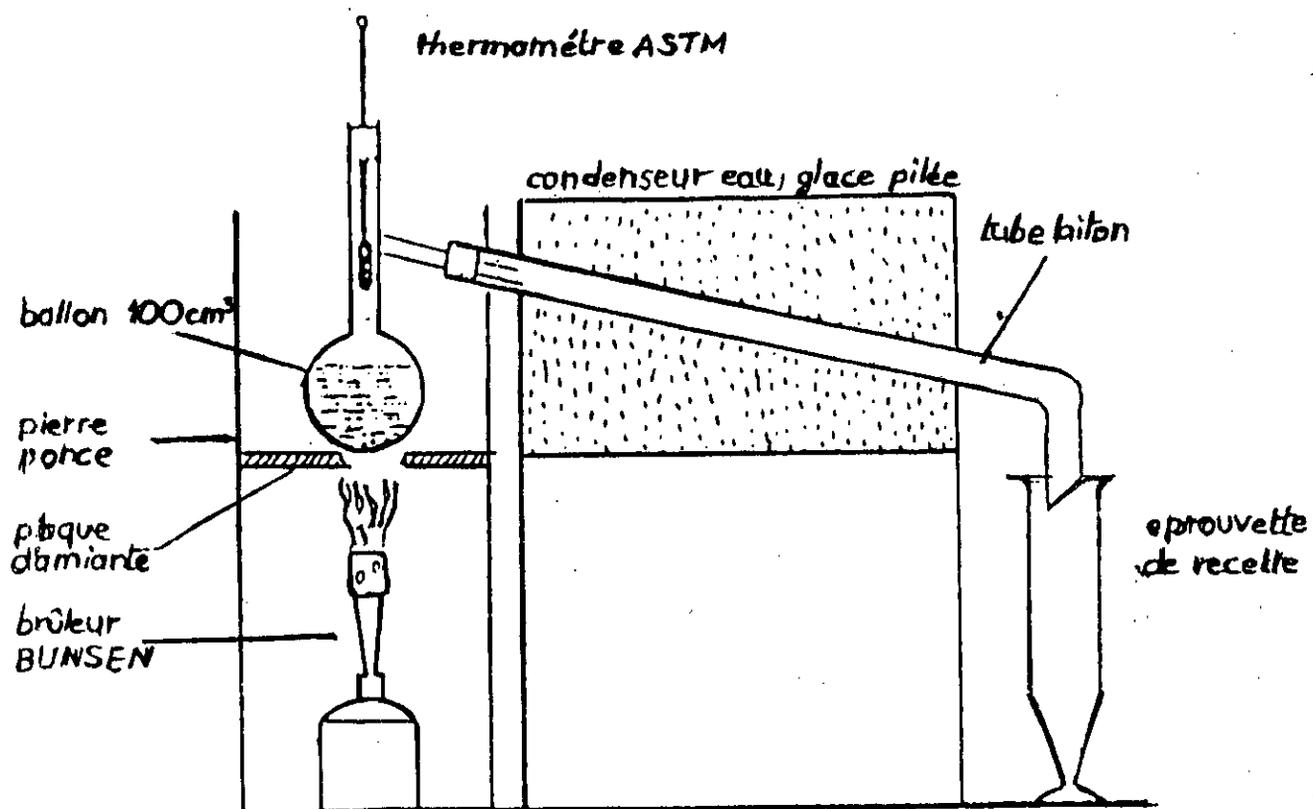


FIGURE 4 : Appareil de distillation ASTM [3]

Très répandue dans tous les laboratoires d'analyses organique, la chromatographie gazeuse a un pouvoir de séparation très élevé. On définit par analogie avec la distillation, le nombre de plateaux théoriques d'une colonne.

Ce nombre varie de 100 pour les colonnes remplies, à 100000 pour les colonnes capillaires de cent mètres de longueur. La figure (5) présente le schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse à détection par ionisation de flamme.[4]

La colonne est balayée en permanence par le gaz vecteur (hélium, hydrogène, argon, azote,...). Le produit à séparer est injecté en tête de colonne ou il est vaporisé et entraîné par le gaz vecteur.

La méthode de distillation simulée consiste à utiliser la chromatographie en phase gazeuse sur une colonne apolaire, c'est à dire une colonne sur laquelle l'éluion des produits se fait en fonction de leur point d'ébullition.

La température de la colonne est augmentée à une vitesse reproductible (programmation de température) et la surface du chromatogramme est enregistrée en fonction du temps d'éluion. Une correspondance entre ces temps de rétention et les température d'ébullition est établie.

Grâce à une calibration réalisée avec un mélange d'hydrocarbures, généralement des paraffines normales dont les points d'ébullition sont connus comme il est montré en figure(6).

La figure (7) présente le chromatogramme de la courbe de distillation simulée pour un gazoil sous vide. L'axe des coordonnées, ici celui des temps de rétention, est rapporté à une échelle de température grâce à la courbe d'étalonnage. On découpe alors fictivement le chromatogramme en bandes horizontales correspondant aux séparations désirées. Le détecteur utilisé étant un détecteur à ionisation de flamme, les pourcentage en surface correspondent à des pourcentages en poids.

Deux méthodes ASTM sont basées sur cette technique :

- D 2887, qui s'applique aux produits et fractions pétrolières dont le point final d'ébullition est de 538°C et ayant une gamme de point d'ébullition supérieure à 38°C.
- D 3710, qui s'applique aux produits et fractions pétrolières dont le point d'ébullition final est de 260°C au moins.[4]

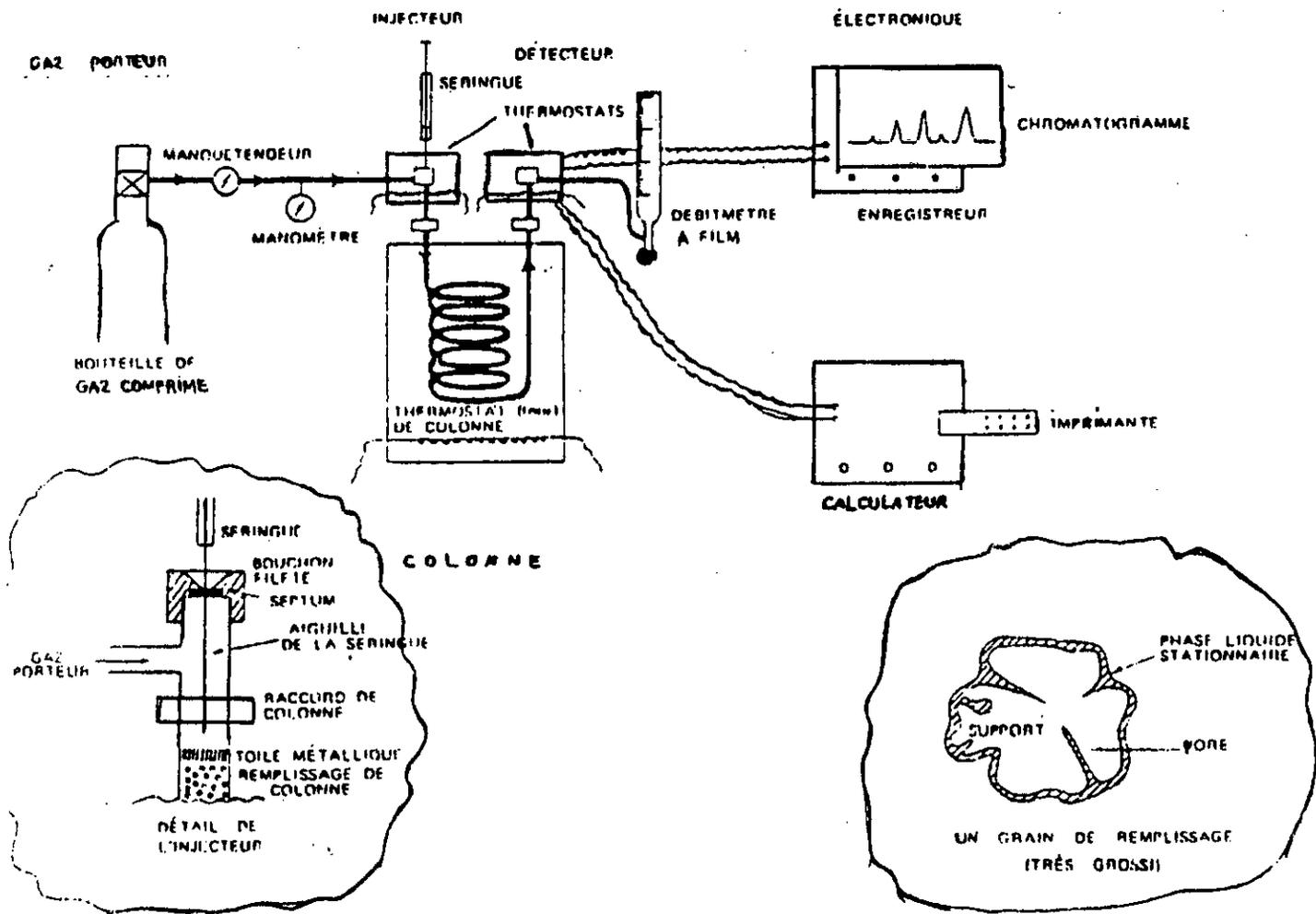
Les avantages d'une telle méthode résident dans sa rapidité ( maximum 70 min ), la faible quantité d'échantillon requise ( 1µl ) et son automatisation facile. Et elle est utilisée :

- \* soit pour guider le réglage d'une distillation TBP en évaluant le volume de chaque fraction recette .
- \* soit pour estimer très rapidement le rendement en fractions légères des procédés de conversion .[4]

### III-3-5-Distillation flash :

C'est une vaporisation simple menée en discontinue. La charge, après être chauffée sous pression, et détendue dans une enceinte "zone flash".

En mesurant le pourcentage vaporisé à différentes températures de la vapeur et sous la même pression, on trace la courbe de flash qui nous permet de fixer les températures de soutirage et de prévoir la fraction de chaque coupe soutirée. Le point initial de la courbe



**FIGURE 5: Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse à détection par ionisation de flamme (FID) [4]**

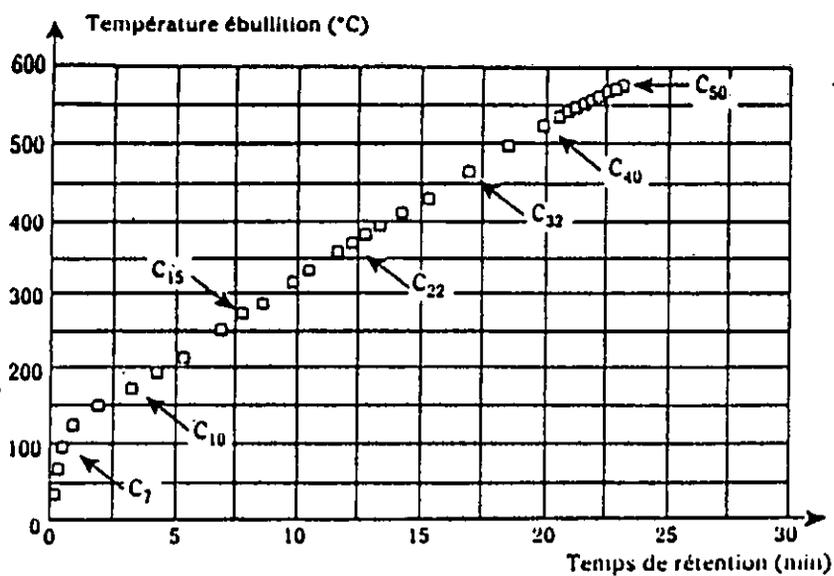


FIGURE 6 : Calibration en distillation simulée. [4]

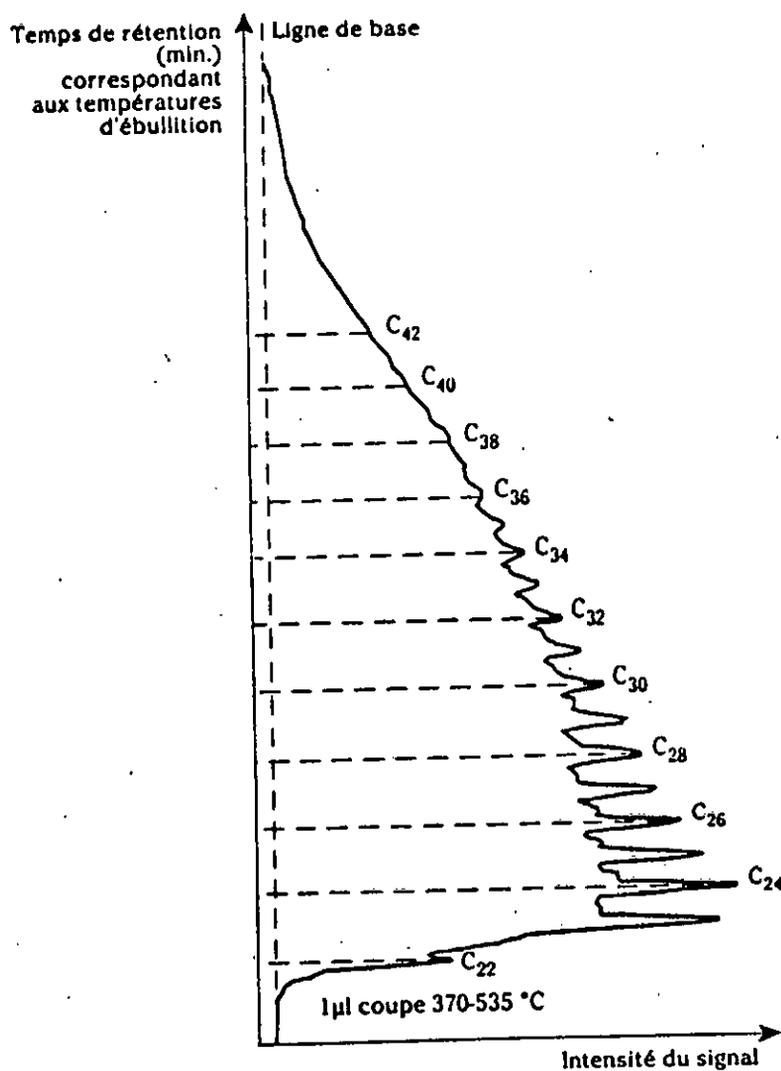


FIGURE 7 : Distillation simulée d'un gazole sous vide. [4]

représente alors la température de bulle du mélange et le point final, la température de rosée. [10]

### **III-3-6- Vaporisation progressive simple :**

Cette vaporisation est réalisée dans un montage similaire à celui de la distillation ASTM, mais dans ce cas, le point initial de la courbe correspond à la température de bulle du mélange et le point final à la température d'ébullition du constituant le moins volatil. [3],[6]

## **IV- Les techniques d'analyse pour la détermination de la composition des fractions pétrolières :**

### **IV-1- Introduction :**

Il est difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière si ce n'est certains fois par des méthodes élaborées comme le couplage chromatographie-spectrométrie de masse.

Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination de la composition, parmi ces dernières, nous distinguons les méthodes expérimentales et les méthodes utilisant des corrélations empiriques.

### **IV-2- Méthodes expérimentales :**

#### **IV-2-1- Spectroscopie Infra-rouge ( I R ) :**

Cette technique appliquée au pétrole brut et ses fractions, permet de déterminer leurs natures en donnant la répartition des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques. [4]

#### **IV-2-2- Spectroscopie ultraviolette (UV) :**

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

#### **IV-2-3- Spectrométrie de rayons X:**

Les applications de cette méthode dans l'analyse des produits pétroliers se résument à la détermination de la longueur des chaînes paraffiniques normales et le dosage du soufre total. Les paraffines normales se présentent sous forme de bâtonnets d'environ  $6.93A^2$  de section et dont la longueur est proportionnelle au nombre d'atome de carbone. [16]

#### **IV-2-4- La polarographie :**

Cette méthode est appliquée aux produits pétroliers, elle permet de déterminer en milieu organique, le naphthalène, le styrène, le soufre élémentaire, les mercaptants et certains autres produits sulfurés avec une excellente précision. [16]

#### **IV-2-5- La résonance magnétique nucléaire ( RMN) :**

L'enregistrement d'un spectre d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut et présente l'avantage de distinguer entre les atomes de carbones dans les ramifications saturés aromatiques. [6]

#### **IV-3- Méthodes chromatographiques :**

##### **IV-3-1- Chromatographie en phase gazeuse ( CPG) :**

La CPG est une méthode analytique consistant à séparer en vue de leur identification, et de leur dosage, les constituants d'un mélange grâce à la migration différentielle de ces constituants au travers de systèmes formés par deux ou plusieurs phases qui leur manifestent des affinités préférentielles.

La CPG présente l'avantage d'être rapide, souple, cependant, elle possède des limites dans le cas des :

- substances peu volatiles : masse moléculaire supérieur à 300g
- Substances sensibles à une élévation de température .
- Substances ionisées : car elles sont en général peu volatiles .

##### **IV-3-2- Chromatographie en phase liquide ( HPLC) :**

C'est une méthode qui utilise un liquide ( solvant ) comme phase mobile. Les possibilités de séparation sont relativement plus grandes que celles de la CPG, mais en revanche la méthode est plus complexe. Pour la détection d'hydrocarbures, il fait recours à l'emploi de détecteur réfractomètre différentielle et détecteur ultraviolet visible. [4]

#### **3-3- Spectrométrie de masse - couplage avec la chromatographie en phase gazeuse . (CG /SM ) :**

Cette méthode permet de séparer , d'identifier et de déterminer la structure. [20]  
 Cette technique est intéressante dans le cas d'hydrocarbures lourds, recouvrant la gamme des masses moléculaires allant de 200 à 700. La CG/SM constitue un moyen d'identification très performant. L'identification des composés est basée sur une bibliothèque de spectres mémorisées dans un micro-ordinateur relié à l'appareillage. [20]

#### **IV-4- Méthodes empiriques :**

L'identification de chaque composé en utilisant les méthodes expérimentales s'avère une tâche difficile, voir impossible. Pour cela on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant les méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance de quelques caractéristiques facilement accessibles expérimentalement. Parmi ces méthodes de calcul on a :

#### IV-4-1- Méthode " n.d .PA " [3] :

Elle est basée sur la connaissance de l'indice de réfraction, la densité, et le point d'aniline.

$$\%C_A = 1039.4n - 470.4d - 0.315PA - 1094.3 \quad (1)$$

$$\%C_N = -1573.3n + 840.15d - 0.4619PA + 1662.2 \quad (2)$$

$$\%C_p = 100 - (\%C_A + \%C_N) \quad (3)$$

ou  $\%C_p$ ,  $\%C_N$ ,  $\%C_A$  sont les pourcentages d'atomes de carbone présents dans les éléments paraffiniques, naphthéniques et aromatiques.

#### IV-4-2- Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1986) : [21]

Ces deux auteurs ont proposé 2 types de corrélations.

##### a- Premier type :

- dans le cas des fractions légères ( $M < 200$ ), ils ont défini la viscosity gravity fonction ( VGF ) par :

$$VGF = -1.816 + 3.484 \text{ sg} - 0.1156 \ln (v_1) \quad (4)$$

ou

$$VGF = -1.948 + 3.535 \text{ sg} - 0.1613 \ln (v_2) \quad (5)$$

où  $v_1$  et  $v_2$  sont les viscosités cinématiques, respectivement à 100 et 210 °F, en Cst et sg est la specific gravity.

Le système d'équation est :

$$X_p = -1335.9 + 1445.9 Ri - 141.344 VGF \quad (6)$$

$$X_N = 2398.25 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF \quad (7)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (8)$$

- dans le cas des fractions lourdes ( $M > 200$ ), ces auteurs ont défini un autre facteur qui est la viscosity gravity constant ( VGC ) par :

$$VGC = \frac{10 \text{ sg} - 1.0752 \log (v_1 - 38)}{10 - \log (v_1 - 38)} \quad (9)$$

où :

$$\text{VGC} = \frac{\text{sg} - 0.24 - 0.022 \text{Log}(v_2 - 35.5)}{0.755} \quad (10)$$

où  $v_1$  et  $v_2$  sont les viscosités cinématiques à 100 et 210 °F en unités Saybolt (SSU). Le système d'équation :

$$X_p = 257.37 + 101.33 \text{ Ri} - 357.3 \text{ VGC} \quad (11)$$

$$X_N = 246.4 - 367.01 \text{ Ri} + 196.312 \text{ VGC} \quad (12)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (13)$$

Ri : intercept de réfraction , définit par :  $n-d/2$ .

n : indice de réfraction .

d : densité à 20 °C.

*b- Deuxieme type :*

-méthode s, m, c/H : [21]

Dans la plus part des cas, les mesures de viscosités ne sont pas disponibles, nous utilisons alors les équations suivantes :

- Pour les fractions légères :  $M < 200$  :

$$X_p = 257 - 287.7 s + 2.876 c/H \quad (14)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 m \quad (15)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (16)$$

- Pour les fractions lourdes :

$$X_p = 198.42 - 27.722 \text{ Ri} - 15.643 c/H \quad (17)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 \text{ Ri} + 6.8048 c/H \quad (18)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (19)$$

Avec :

$$n = 1.4750 + (m/M)$$

c/H : rapport massique carbone-hydrogène définie par :

pour  $M= 70 - 300$  et  $Teb = 80 - 650$  °F

$$c/H=17.220.\exp(8.25.10^3.Teb+16.54.Sg-6.94.10^3.Teb.Sg)Teb^{-2.725}Sg^{-6.798} \quad (20)$$

Pour  $M= 300- 600$  et  $Teb = 650 - 1000$  °F

$$C/H=3.408.10^{-22}.\exp(4.684.10^{-3}.Teb+103.12.I-0.0152.Teb.I).Teb^{-0.786}I^{-21.567} \quad (21)$$

I : le facteur de HUANG défini par :

$$I=2.341.10^2.\exp(6.464.10^4.Teb+5.144.Sg-3.29.10^4.SgTeb).Teb^{0.407}Sg^{3.333} \quad (22)$$

#### IV-4-3- Corrélation d' EL HADI- CHITOUR(1993) : [16]

Les deux auteurs ont définis de nouveaux paramètres de caractérisation, à savoir :

$$M_{nf} = (10 \cdot M)^{1/3} / (n - 1)$$

et

$$T_{nf} = Teb^{1/3} / (n - 1)$$

$$C/H = 100 / ( 2.55312 \cdot Kuop - 0.0022248 \cdot Teb - 14.77732618 ).$$

où  $Teb$  : température d'ébullition en °R .

$M$  : masse molaire .

$n$  : indice de réfraction .

Les systèmes d'équations sont :

-Pour  $Teb < 200$  °C :

$$X_p = -1851.93 + 27.21487.Tnf + 1265.791.Ri \quad (23)$$

$$X_N = 1887.669 - 15.51166.Tnf - 1458.581.Ri \quad (24)$$

$$X_A = -31.8938 - 11.23265.Tnf + 275.006.Ri \quad (25)$$

Pour  $Teb > 200$  °C :

$$X_p = -659.505 + 208.7526.SpGr - 15.8272.Tnf + 72.87781.Kuop + 0.401365.C/H \quad (26)$$

$$X_N = 1171.583 + 154.2230.SpGr + 28.0887.Tnf - 131.1791.Kuop - 47.41448.C/H \quad (27)$$

$$X_A = -413.835 - 362.9269.SpGr - 12.3308.Tnf + 58.53928.Kuop + 47.06495.C/H \quad (28)$$

## V-EVALUATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

### A- propriétés physiques classiques:

#### 1-La densité:

##### 1-1- Définition:

La densité est définie comme étant le rapport de la masse d' un certain volume d' échantillon à une température donnée T à la masse du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides(généralement nous prenons l'eau à une température de 4°C).[3]

Pour les vapeurs nous utilisons la masse volumique en Kg/m ou la densité par rapport à l'air. La specific gravity est définie pour deux températures standards identiques soit 60°F, et excepté pour les calcul necessitant une grande précision, nous pouvons toujours confondre la specific gravity et la densité à 20°C.

Dans l'industrie pétrolière, il est utilisé également pour mesurer la densité le degré API(°API), défini par l'American Petroleum Institut, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity.[22]

$$^{\circ}\text{API} = 141.5/\text{Sg} - 131.5 \quad (22)$$

##### 1-2- Description de la méthode expérimentale:

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer la densité des produits pétroliers, ainsi que des corps purs, généralement dans la pratique, nous utilisons soit un pycnomètre, soit un aerometre, soit un densimètre électronique. [24]

L'instrument que nous avons utilisé pour la détermination de la densité des fractions pétrolières issus du pétrole brut RA1K est le densimètre électronique DMA601 PAAR, cette mesure fait l'objet des normes, pour les produits courants et les produits bitumeux. C'est le cas des normes AFNOR et des normes ASTM.

##### 1-3- Corrélations :

###### 1-3-1 Les corps purs:

###### 1-Corrélation de RACKETT : [9]

L'équation de RACKETT est la plus connue en ce qui concerne l'estimation de la densité du liquide saturé.

$$1/D_s = V_c Z_c (1-T_r)^{2.7} = (RT_c/P_c) Z_c^{[1+(1-T_r)2.7]} \quad (30)$$

$D_s$ : masse volumique du liquide saturé en (g/cm<sup>3</sup>)

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

$P_c$ : pression critique (Atm).

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

###### 2- Corrélation de RIDEL : [22]

RIDEL a présenté une corrélation générale pour la densité réduite en fonction de la température réduite de la forme suivante:

$$D_r = 1 + 0.85(1-T_r) + (1.6916 + 0.984610)(1-T_r)^{1/3} \quad (31)$$

Cette équation est appliquée aux liquides non polaires et non associés avec des températures comprises entre leur point triple et leur point critique.

### 1-3-2- Mélanges des corps purs: [22]

La densité est une propriété additive, il est donc possible d'avoir sa valeur pour n'importe quel mélange de corps purs en appliquant la loi donnée par :

$$D = \frac{\sum d_i x_i}{\sum x_i}$$

$D_i$  : densité du constituant  $i$ .

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

$D$  : densité du mélange.

### I-3-3- Fraction pétrolières:

#### 1- Corrélation de RIAZI-DAUBERT : [22]

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

$$D(20) = 0.982554 (T_{eb})^{0.002116} (S_g)^{1.0055} \quad (32)$$

$D(20)$  : masse volumique à  $20^\circ C$  en g/cm

$T_{eb}$  : température d'ébullition en  $^\circ R$

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

$$D(20) = 2.83086 \cdot M^{0.03975} (I)^{1.13543} \quad (33)$$

$M$  : masse molaire.

$I$  : indice de corrélation avec  $I = (n-1) / (n+2)$ .

$n$  : indice de réfraction.

#### 2- La loi d'additivité :

Nous supposons que notre fraction pétrolière est un mélange des trois familles d'hydrocarbures de composition molaire  $X_p$ ,  $X_n$ ,  $X_a$ . Nous calculons la densité de la paraffine, la naphthène et l'aromatique. D'après la loi d'additivité, nous avons :

$$D = X_p \cdot d_p + X_n \cdot d_n + X_a \cdot d_a$$

$D$  : densité de la fraction pétrolière.

$d_a$ ,  $d_n$ ,  $d_p$  : densités de la fraction pétrolière supposée une paraffine, un naphthène ou une aromatique.

#### 3- Corrélation de KITOUS-CHITOUR : [26]

KITOUS-CHITOUR ont proposé une corrélation donnant la densité pour les hydrocarbures de nature paraffinique, naphthénique, ou aromatique

**\*Paraffines :**

$$D = -3.04126742558 \cdot 10^{-13} \cdot \text{Teb}^5 - 1.33774665 \cdot 10^{-10} \cdot \text{Teb}^4 - 1.3964054 \cdot 10^{-3} \cdot 3.260135423 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Teb}^2 + 0.0013880443156 \cdot \text{Teb} + 0.575699040056 \quad (34)$$

**\*Naphtés :**

$$1.01134253759 \cdot 10^{-10} \cdot \text{Teb}^5 - 6.14444802977 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Teb}^4 + 1.4387912797 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Teb}^3 + 0.0228169979695 \cdot \text{Teb} + 1.59610601171 \quad (35)$$

**Aromatiques :**

$$D = 2.39125756319 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Teb}^4 - 1.30610674303 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Teb}^3 + 2.3151847403 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb}^2 + 0.0228169979695 \cdot \text{Teb} + 1.59610601171 \quad (36)$$

T en degré celsius.

**4- Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR : [20]**

Ces deux auteurs ont proposé une corrélation donnant la densité pour chaque famille d'hydrocarbures. Cette corrélation est valable pour les fractions pétrolières lourdes.

**\*Paraffines :**

$$D = -14.30 \cdot 10^{-11} \cdot \text{Teb}^3 - 7.73 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Teb}^2 + 4944 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Teb} + 5466 \cdot 10^{-2} \quad (37)$$

**\*Naphtés :**

$$D = 29.86 \cdot 10^{-11} \cdot \text{Teb}^3 - 7.73 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Teb}^2 + 72.65 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Teb} + 59.95 \cdot 10^{-2} \quad (38)$$

**\*Aromatiques :**

$$D = -1.457 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Teb}^3 + 2.86 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Teb}^2 - 1.87 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Teb} + 4.90 \quad (39)$$

**Oléfines :**

$$D = 76.60 \cdot 10^{-11} \cdot \text{Teb}^3 - 1.80 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Teb}^2 + 15.53 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb} + 34.1 \cdot 10^{-2} \quad (40)$$

Teb : température d'ébullition en °K.

**5- Abaque de LENOIR, RITTER et SCHNEPPE : [22]**

Les auteurs proposent une méthode graphique (figure 8) pour l'évolution de la densité des fractions pétrolières à leur pression de saturation, la construction de cette abaque nécessite la connaissance de la température d'ébullition pondérée  $T_{\text{mav}}$  définie.

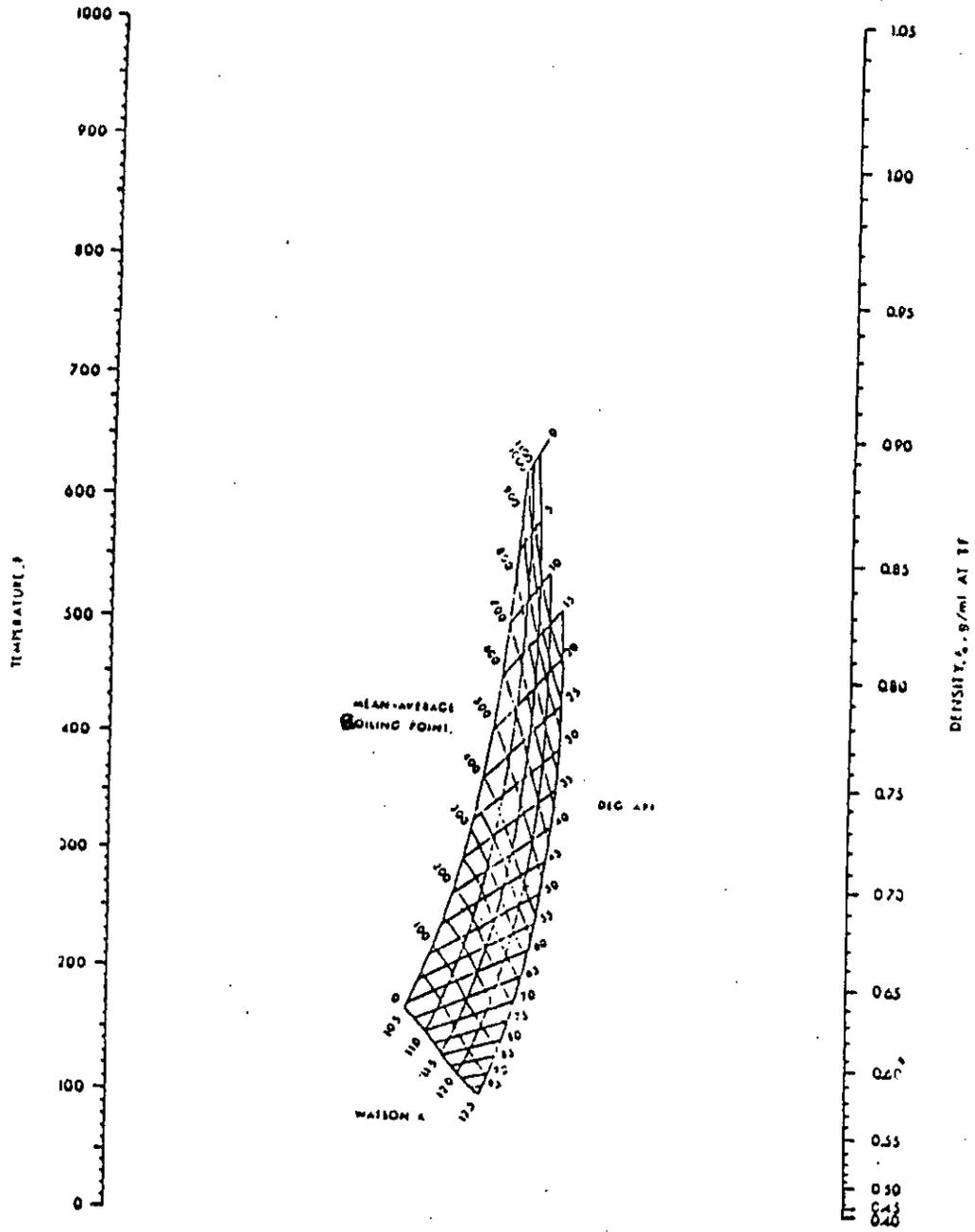


Figure 8: Densité des fractions pétrolières liquides à basses pressions. [22]

## 6- Corrélation de CHITTOUR - SKANDER et Collaborateurs : [27]

Cette corrélation est basée sur la méthode de contribution de groupe.

$$d = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (41)$$

Les constantes a, b, c et d sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs des constantes a, b, c et d. [27]

Familles	a	b	c	d
paraffines	0.069565408	0.77788982	2.1733177	-1.1293012
naphtés	0.74856893	0.091408515	9.3554691	-2.2602122
aromatiques	0.85429415	1.290834	1.6227784	3.0424927

## II- La Masse Molaire :

### II-1- Définition :

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La masse molaire est une importante caractéristique physio-chimique des substances. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière. [29]

### II-2- Méthodes de détermination des masses molaires : [22]

Du point de vue analytique, nous disposons différentes méthodes expérimentales, souvent une méthode qui donne de bons résultats avec certains produits est inefficace pour d'autres.

Ces méthodes sont basées sur l'analyse des propriétés thermodynamiques des solutions binaires constituées par la substance à étudier en solution (à faible concentration) dans un solvant donné. Les méthodes dérivées de ces propriétés thermodynamiques sont appelés : méthodes colligatives, ce sont « l'ébulliométrie » (fig 9), « la cryoscopie » (fig 10), « la tonométrie » (abaissement de la tension de vapeur) (fig 11), « l'osmomètre » (pression osmométrique) (fig 12).

Ces méthodes sont délicates à mettre en oeuvre, et elles sont utilisées pour un domaine de masse molaire restreint, sachant que pour la cryométrie et l'ébulliométrie, la masse molaire de la substance doit être inférieure ou égale à  $5.10^3$  (mole / g)<sup>-1</sup>, et pour la tonométrie, la masse molaire doit être inférieure à  $2.10^4$  g / mole. [30]

### II- 3- Estimation de la masse molaire à partir des corrélations :

#### II-1- Corps purs :

##### 1- Méthode graphique du Kuop : [22]

La masse molaire des hydrocarbures purs peut être estimée par des courbes isopropriétés, connaissant le Kuop, la densité et la température d'ébullition, est proposée par NELSON, WATSON MURPHY.

##### 1- Méthode de HERSH : [22]

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

(42)

M : masse molaire.

$T_{cb}$  : température en °C

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

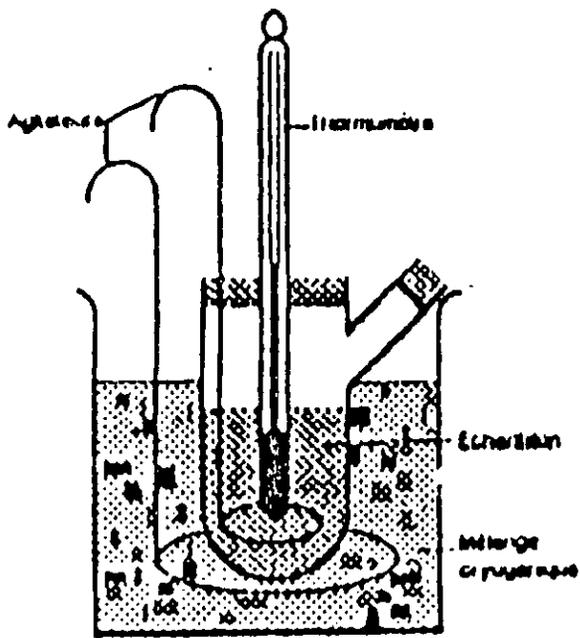


Figure 10 : Cryomètre. [22]

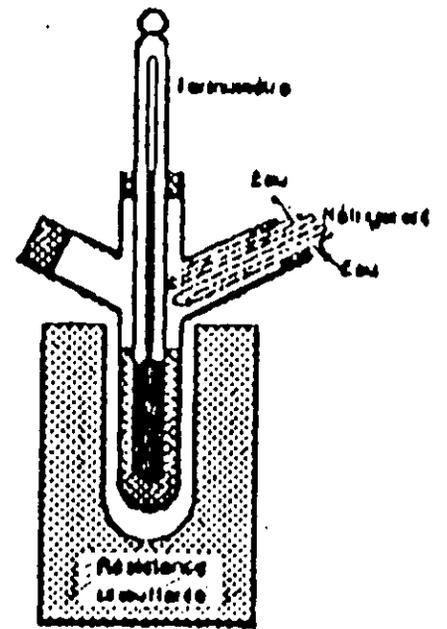


Figure 9 : Ebulliomètre. [22]

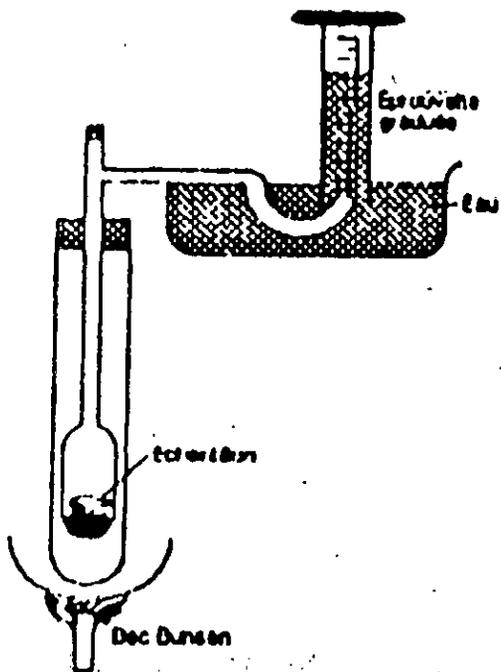


Figure 11 : Tonomètre. [22]

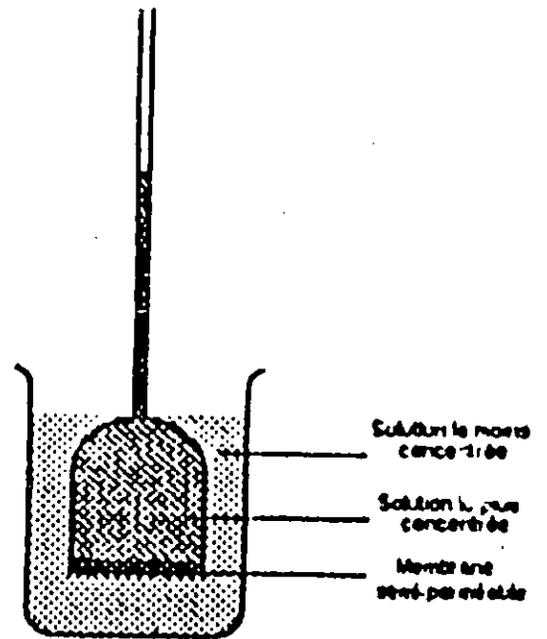


Figure 12 : Osmomètre. [22]

## 2-Equation de HUANG: [22]

$$M = 7.7776 \times 10^{-6} T_{eb}^{2.1197} (I)^{-2.089} (d) \quad (43)$$

L'erreur est de 4 à 5 %.

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

$I$  : indice de corrélation

### II-3-2- Mélanges des corps purs: [3]

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problèmes pour un mélange de corps purs car c'est une propriété additive.

$$M = \frac{\sum X_i M_i}{\sum X_i}$$

$M_i$  : masse molaire du constituant  $i$ .

$x_i$  : fraction molaire du constituant.

$M$  : masse molaire du mélange.

### II-3-3- Fractions pétrolières :

#### 1- Corrélation de M-ROBERT:

Cette corrélation est une relation linéaire entre l'indice de réfraction  $n_D^{20}$ , la densité  $d$  et le point d'aniline.

$$M = 1705.45 n_d^{20} + 792.93 (d_4^{20}) + 4.553 PA - 3287 \quad (44)$$

## 2- Corrélation proposée par le projet ASPEN(1977): [22]

$$M = \exp(.001423 T_{eb} + 3.6444) \quad (45)$$

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

### 3- Corrélation de l'API : [22]

$$M = 204.38 T_{eb}^{0.118} (Sg)^{1.88} \exp(0.00218 T_{eb}) \exp(-3.07 Sg) \quad (46)$$

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

$Sg$  : specific gravity.

#### 4- Corrélation de RIAZI DAUBERT(1980) : [9]

$$M = 4.5673 \times 10^{-5} T_{eb}^{2.1962} Sg^{-1.0164} \quad (47)$$

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

Cette équation est valable pour  $100 < T_{eb} < 850^\circ F$

L'erreur moyenne est de 2.6 %.

#### 5- Corrélation de LEE KESLER : [22]

$$M = 1222726 + 9486.4Sg + (4.6523 - 3.3287Sg)T_{eb} + (1 - 0.77084Sg - 0.02058Sg^2) \left( 1.3437 - \frac{181.98}{T_{eb}} \right) \times \frac{107}{T_{eb}} \\ + (1 - 0.80882Sg + 0.02226Sg^2) \left( 1.8828 - \frac{720.79}{T_{eb}} \right) \frac{10^{12}}{T_{eb}^3}$$

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

#### 6- Corrélation de GAOUER - CHITOUR : [31]

$$M = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004}{c \cdot \ln T_{mav} - d} \cdot M_p$$

$$c = 0.9324 - 0.0624Kuop$$

$$d = 4.188 - 0.308.Kuop$$

$M_p$  : masse molaire de la paraffine ayant la même température d'ébullition de la fraction pétrolière.

$T_{mav}$  : température moyenne pondérée en °R.

$Kuop$  : facteur de caractérisation de WATSON.

## II - Les propriétés optiques :

### A- Indice de réfraction :

#### III-A-1- Définition :

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre de nature différente. Ce phénomène est appelé « réfraction ».

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction, nous donne ce qu'on appelle l'indice de réfraction « n » :

$$n = \frac{\sin r}{\sin i} \quad (50)$$

r : l'angle de réfraction.

i : l'angle de l'incidence.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre. Le plus utilisé étant le réfractomètre d'ABBE [32] (Norme AFNOR ou ASTM D1218).

L'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. [33]

#### III-A-2- Corrélation :

##### III-A-2-1- Corps purs :

L'indice de réfraction des corps purs est disponible dans des tables DIPPR (API), il varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures. Les arènes possèdent l'indice de réfraction maximal, les alcanes ont l'indice minimal (Hexane, 1,3749; cyclohexanes : 1,4262; benzène 1,5011).

Différentes formules empiriques ont été proposées pour estimer l'indice de réfraction des corps purs parmi elles nous avons :

#### 2- Corrélation de LIRKIN et MARTIN : [34]

$$n_D^{20} = \frac{69.878 * d - 0.4044 * A * d - 0.797 * A + 136.566}{5.543 * d - 0.746 * A + 126.683} \quad (51)$$

d : densité de 20° C

$$A = 55,3 + \frac{3516}{M + 12} \quad (52)$$

M = masse molaire.

### III-A-2-2- Mélanges de corps purs : [9]

L'indice de réfraction est également considéré comme une propriété additive.

$$n_D^{20} = \sum x_i n_{D_i}^{20}$$

$n_D^{20}$  : indice de réfraction du mélange.

$n_{D_i}^{20}$  : indice de réfraction du constituant  $i$ .

$x_i$  : fraction molaire du constituant.

### III-A-2-3- Fraction pétroliers :

La connaissance de la composition de la fraction pétrolière va nous permettre d'utiliser la règle d'additivité en écrivant :

$$n_D^{20} = (n_D^{20})_p X_p + (n_D^{20})_N X_N + (n_D^{20})_A X_A$$

$n_D^{20}$  : indice de réfraction de la fraction pétrolière.

$(n_D^{20})_{p, N, A}$  : indice de réfraction de la fraction pétrolière supposée respectivement une paraffine, naphène ou aromatique.

$(n_D^{20})_p, (n_D^{20})_N, (n_D^{20})_A$  : sont déterminés en appliquant les corrélations suivantes :

#### 1- Corrélations de KITOUS - CHITOUR : [26]

Le domaine de validité de ces corrélations est que la température devant être comprise entre 40° et 200°C

$$n_p = 4,062 \cdot 10^{-4} \cdot M + 2,001 \cdot 10^{-4} \cdot Teb + 1,3235 \quad (53)$$

$$n_N = 1,336 \cdot 10^{-4} \cdot M + 0,739 \cdot 10^{-4} \cdot Teb + 1,4063 \quad (54)$$

$$n_A = -9,993 \cdot 10^{-5} \cdot M - 5,313 \cdot 10^{-5} \cdot Teb + 1,510 \quad (55)$$

#### 2- Corrélation de BOUAMRA - CHITOUR : [20]

Ces corrélations ont été établies pour l'estimation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières lourdes ( $Teb > 200^\circ C$ )

$$n_p = 0,54 - 1,45 \cdot 10^{-4} \cdot Teb + 1,26 \cdot d \quad (56)$$

$$n_N = 3,94 + 3,59 \cdot 10^{-4} \cdot Teb - 3,28 \cdot d \quad (57)$$

$$n_0 = 3,91 + 7,47 \cdot 10^{-4} \cdot Teb - 3,68 \cdot d \quad (58)$$

$$n_A = 2,35 - 2,18 \cdot 10^{-5} \cdot Teb - 0,99 \cdot d \quad (59)$$

### 3- Corrélation de CHITOUR - SKANDER et Collaborateurs (1997): [27]

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (60)$$

Les constantes a, b, c et d sont données par le tableau suivant :

Tableau 4 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27]

famille	a	b	c	d
paraffines	1.0383849	0.43547681	1.9777596	-1.1058713
naphènes	1.4044036	0.0639938499	8.998799	-2.1008282
aromatiques	1.4795363	0.032544169	7.6142466	2.7867861

L'écart mesuré par rapport aux valeurs données par les tables est de 0,02 %.

#### B- Réfraction spécifiques : [9]

C'est une caractéristique importante qui dérive de l'indice de réfraction. L'une des formules utilisée est celle de LORENZ-LORENTZ

$$R_s = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)^d} \quad (61)$$

où :

d : densité du produit mesurée à la température que celle pour l'indice de réfraction.

#### C- Réfractivité intercepte Rj : [9]

La différence entre les valeurs de l'indice de réfraction et de la demi-densité du corps donne un nouveau paramètre Rj appelé « refractivity intercept » introduit par KURTZ et WARD.

$$R_j = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2} \quad (62)$$

Cette constante dépend de la température elle est très utile pour différencier les naphènes des aromatiques et des paraffines.

#### 1- Corrélation de KITOUS - CHITOUR : [26]

$$R_{p_1} = 1,92 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb}^5 + 5,75 \cdot 10^{-12} \cdot T_{eb}^4 + 2,04 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 2,41 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^2 + 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 1,04 \quad (63)$$

$$R_n = 1,05 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^5 + 6,37 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^4 + 1,48 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 1,48 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 0,000165 \cdot T_{eb}^2 + 0,0087 \cdot T_{eb} + 0,86 \quad (64)$$

$$R_{A_1} = -1,55 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^4 + 9,61 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 + 2,21 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 + 0,002 \cdot T_{eb} + 0,98 \quad (65)$$

## 2- Corrélation de RIAZI (1979) : [22]

Pour des fractions pétrolières à  $M > 200$  et décomposition connue

$$R_j = 1,048 \cdot X_p + 1,038 \cdot X_N + 1,081 \cdot X_A \quad (66)$$

### D- Indice de corrélation I :

L'indice de corrélation I, encore appelé Facteur de caractérisation de HUANG est défini par:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (67)$$

## 1- Corrélation de RIAZI - DAUBERT (1980) : [22]

A partir de la température du point 50 % distillé de la masse molaire est la densité :

Pour  $M \leq 200$  :

$$I = 0,003583 (T_{cbf})^{1,0147} \times (M \times 103 / d)^{-0,4787} \quad (68)$$

Pour  $M > 200$  :

$$I = 0,0014 (T_{cbf})^{1,09} \times (M \times 103 / d)^{-0,3984} \quad (69)$$

où :

$T_{cbf}$  : Température d'ébullition du point 50 % distillé  
 $M$  : masse molaire  
 $d$  : densité à 20°C

ou autrement

$$I = 1,896 \cdot 10^{-3} \cdot T_{cb} \times 1,0848 \cdot (M/d)^{-0,4439} \quad (70)$$

$T_{cb}$  en °R

## 2- Corrélation de KITOUS - CHITOUR : [26]

Ces corrélations sont proposées pour les fractions légères ( $T_{cb} < 200^\circ \text{C}$ )

$$I_p = 2,138 \cdot 10^{-4} \cdot M + 1,086 \cdot 10^{-4} \cdot T_{cb} + 0,197653 \quad (71)$$

$$I_N = 1,283 \cdot 10^{-4} \cdot M + 6,832 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cb} + 0,2316 \quad (72)$$

$$I_A = -4,7528 \cdot 10^{-4} \cdot M - 2,751 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cb} + 0,2984 \quad (73)$$

$T$  en °C

### 3- Corrélation de CHITOUR - SKANDER et Collaborateurs: (1997) [27]

Cette corrélation est basée sur la méthode de contribution des groupes .

$$I = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (74)$$

N : le nombre d'atomes de carbone

Tableau 5 : Valeurs des constantes a, b, c et d : [27]

Familles	a	b	c	d
paraffines	0.040818064	0.23987703	1.915053	-1.1293724
naphtés	0.24498191	0.033128033	8.9449987	-2.1176672
aromatiques	0.28384193	0.016287165	7.6408208	+2.7840145

#### E- Réfraction molaire :

Elle est définie comme étant le produit de la réfraction spécifique définie par LORENZ - LORENTZ par la masse molaire

$$R_m = R_s \times M$$

$$R_m = I \times \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} \quad (75)$$

#### 1- Corrélations de KITOUS - CHITOUR : [26]

Ces corrélations sont valables pour les fractions légères ( $T_{eb} < 200^\circ\text{C}$ )

$$R_{mp} = 0,1654.M + 8,149.10^{-2}.T_{eb} + 10,0781 \quad (76)$$

$$R_{mN} = 0,166.M + 0,0919.T_{eb} + 6,3393 \quad (77)$$

#### 2- Corrélation de BOUAMRA - CHITOUR : [20]

Elles sont utilisées dans le cas des fractions lourdes dont la température d'ébullition est supérieur à  $200^\circ\text{C}$

$$R_{mp} = -177,18 + 0,44.T_{eb} + 2,11.10^{-3}.d \quad (78)$$

$$R_{mN} = -3138,8 + 0,10.T_{eb} + 3834.d \quad (79)$$

$$R_{mo} = 3228,9 + 1,33.T_{eb} - 4970,75.d \quad (80)$$

$$R_{mA} = 264,31 + 0,46.T_{eb} - 541,5.d \quad (81)$$

## IV- Le volume molaire :

### IV-1- Définition :

Le volume molaire d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression. [35]

$$V_M = \frac{M}{\phi}$$

$V_M$  : volume molaire en (cm<sup>3</sup> / mole)

$M$  : masse molaire en (g / mole)

$\phi$  : masse volumique (g / cm<sup>3</sup>)

Le détermination expérimentale du volume molaire est un peu délicate, elle se fait par la mesure de la densité, nous avons de même en recours aux corrélations proposées par différents auteurs.

### IV-2-1- Corps Purs :

#### 1- Corrélation de TYN et CALUS : [34]

TYN et CALBUS donnent une relation qui relie le volume critique  $V_c$  au volume molaire  $V_M$ .

$$V_M = 0,285.V_c^{1,048} \quad (82)$$

$V_M$  et  $V_c$  sont donnés en cm<sup>3</sup> : g.mole

Cette corrélation est recommandée pour estimer le volume molaire au point d'ébullition.

#### 2- Corrélation de RACKET (1970) : [22]

$$\log(V_r) = \log(Z_{RA}) \times (1-Tr)^{2,7} \quad (83)$$

où :

$Z_{RA} = Z_c$  et  $Tr$  : température réduite

$V_r$  : le volume réduit.

### IV-2-2- Mélanges des Corps purs : [19]

Le volume molaire est une propriété additive, donc il possible d'appliquer la règle d'additivité :

$$V_M = \sum x_i V_{M_i}$$

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

$V_{M_i}$  : Volume molaire du constituant  $i$ .

$V_M$  : Volume molaire du mélange.

### IV-2-3- Fractions pétrolières :

La connaissance de la composition globale des fractions pétrolières en paraffines, naphthène et aromatiques est suffisante pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières.

$$V_M = V_{MP} \cdot X_P + V_{MN} \cdot X_N + V_{MA} \cdot X_A$$

#### 1- Corrélation de RIAZI DAUBERT : [22]

La corrélation proposée par ces deux auteurs est valable pour le domaine de température variant de 37.8 °C et 450 °C.

$$V_M = 7.6211 \cdot 10^{-5} \times (T_{cb})^{2.1262} \cdot (Sg)^{-1.8688} \quad (84)$$

$V_M$  = Volume molaire en  $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$

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

$Sg$  : specific-gravity.

#### 2- Corrélation de CHITOUR - SKANDER et Collaborateurs : (1997) [27]

Ces deux auteurs proposent des corrélations basées sur la méthode des contributions du groupement -  $\text{CH}_2$  :

$$V_M = a + b \cdot N_c \quad (85)$$

$V_M$  = volume molaire en ( $10^{-3} \text{ m}^3 / \text{Mole}$ )

$N_c$  : nombre d'atomes de carbone.

$a, b$  sont des constantes qui dépendent de la nature des corps purs.

Tableau 6 : Valeurs des constantes  $a$  et  $b$ . [27] .

familles	a	b
paraffines	31,61095	16,34356
naphthènes	11,105721	16,43677
aromatiques	-9,3967414	16,512202

### V- La tension superficielle :

#### V-1- Définition :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\sigma_S$ , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\sigma_G$ .

La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface d'une unité de surface.

Cette grandeur est appelée « tension superficielle » notée  $T_s$  et exprimée en  $\text{erg/cm}^2$ .

## V-2- Description de la méthode expérimentale :

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire, l'essai fait l'objet de la norme ASTM D971-50. De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination; Parmi lesquelles nous pouvons citer les méthodes suivantes : méthode du tube capillaire, méthode de la bulle, méthode de la goutte abondante. [22]

La détermination de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole RAIK a été faite avec un tensiomètre de NOUY dont le schéma de principe est donné sur la figure 13. [22]

La méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un anneau rigide immergé dans le fluide. L'anneau est relié par l'intermédiaire d'un fil de torsion à une balance de mesure.

Il suffit de diviser la force mesurée au moment de l'arrachement par deux fois le périmètre de l'anneau pour obtenir la tension superficielle mesurée. [22]

## V-3- Corrélation :

### V-3-1- Corps purs :

#### 1- Corrélation de MACLEOD SUGDEN : [36]

$$(T_s)^{1/4} = [p].(d_l - d_v) \quad (86)$$

où :

$T_s$  : tension superficielle en dyne/cm à une température donnée.

$d_l, d_v$  : masses volumiques en  $g/mole.cm^3$  du liquide et de la vapeur à une température donnée.

$[p]$  : parachor indépendant de la température, mais dépendant de la nature de la molécule.

BAKER et SWERDLOFF donnent une relation entre le parachor et la masse molaire :

$$[p] = 40,23 \times M \quad (87)$$

et FIROOZABADI propose la relation suivante :

$$[p] = -11,4 + 3,23 \times M - 0,0022 \times M^2 \quad (88)$$

#### 2- Corrélation d'OTHMER : [22]

$$T_s = T_{s1} \times [(T_c - T) / (T_c - T_1)]^n \quad (89)$$

$T_{s1}$  : tension superficielle à la température  $T_1$

$T, T_1$  : température en °K

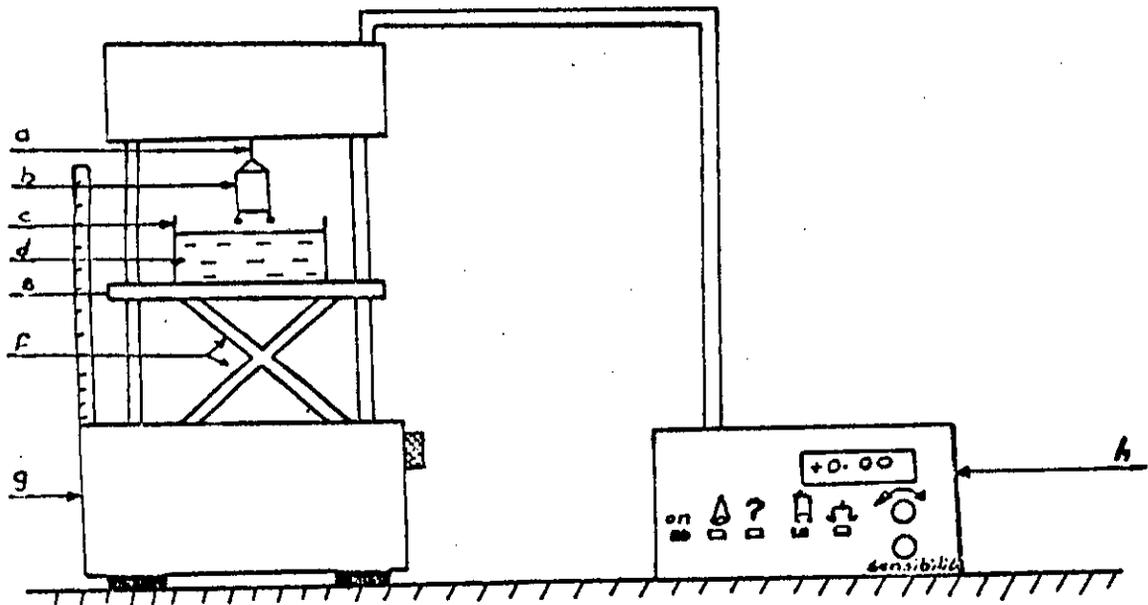
$n$  : paramètre dépendant de la nature du liquide.

#### 3- Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR : [20]

Ces auteurs ont proposé des corrélations pour chaque familles d'hydrocarbures pour des températures d'ébullition comprises entre 250 et 450 °C.

##### \* Paraffines :

$$T_s = -39,79.10^{-9}.T_{eb}^3 + 2,88.10^{-5}.T_{eb}^2 + 31,54.10^{-3}.T_{eb} + 73,66.10^{-1} \quad (90)$$



a : fil de torsion;  
 b : filament;  
 c : cristallisateur;  
 d : substance utilisée;

e : support 1;  
 f : curseur;  
 g : support 2;  
 h : unité d'affichage.

Figure:13 - Appareil de mesure de la tension [9] superficielle. [9]

\* *Naphtènes* :

$$T_s = 68,05 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 3,57 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 + 53,27 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 13,43 \quad (91)$$

\* *Aromatique* :

$$T_s = 1,7703 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 3,380197 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^2 + 0,232 T_{eb} - 24,466 \quad (92)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en K.

### V-3-2- Mélanges de Corps Purs :

La tension superficielle d'un mélange liquide n'est pas une propriété additive, car dans un mélange, la composition à la surface n'est pas identique à celle existante au sein du liquide.

#### 1- Corrélation de MACLEOD-SUGDEN modifiée : [22]

$$(T_s)^{1/4} = d_{ml} \times \sum (x_i \cdot T_{Si}^{1/4}) / d_{li} \quad (93)$$

$T_{Si}$  : tension superficielle du constituant  $i$ .

$d_{ml}$  : densité du mélange liquide.

$d_{li}$  : densité du constituant  $i$  liquide.

### V-2-3- Fractions pétrolières :

#### 1- Equation de SANBORB et EVANS : [22]

$$T_s = (673,3 / Kuop) \cdot (1 - (T/T_c))^{1,232} \quad (94)$$

$Kuop$  : facteur de caractérisation de WATSON

$T_c, T_{eb}$  : températures critique et d'ébullition.

$T_s$  : tension superficielle en dyne / cm.

#### 2- Diagramme de HADDEN : [22]

HADDEN propose un diagramme donnant la tension superficielle des fractions pétrolières, basée sur la connaissance du  $Kuop$  et de la température réduite (fig 8).

Cette méthode permet de plus de calculer la tension superficielle à des températures différentes.

#### 3- Corrélation de GOMEZ :

$$T_s = \frac{681,3}{Kuop \left( 1 - T / \left( 13,488^{1,7654} \cdot x_d^{2,125} \right)^{1,2056} \right)} \quad (95)$$

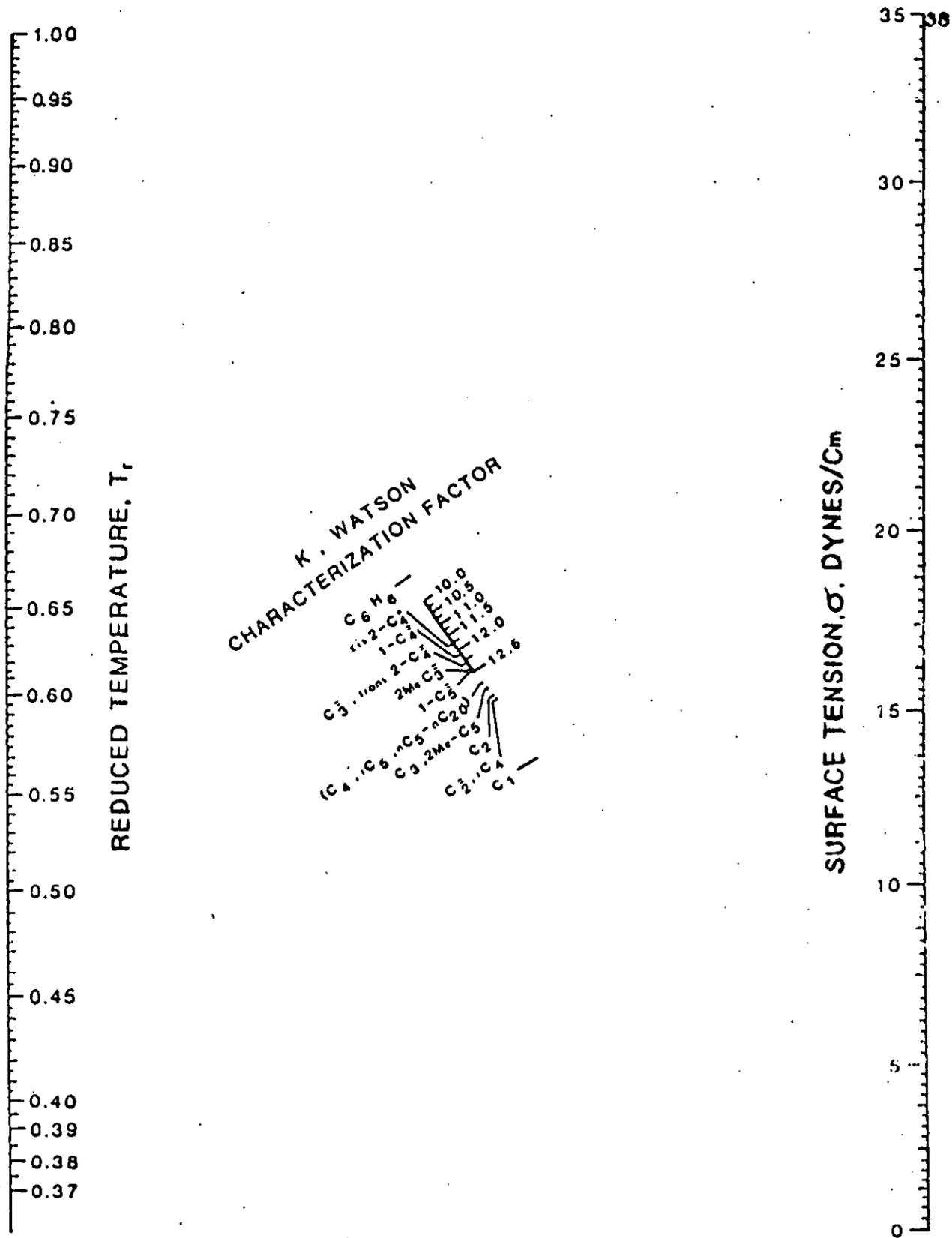


Figure 14 : Tension superficielle des fractions pétrolières d'après HADDEN. [cc]

#### 4- Corrélation de CHITOUR - SKANDER et Collaborateurs (1997) : [27]

$$\tau_s = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (96)$$

$\tau_s$  : tension superficielle en dyne / cm

$N_c$  : nombre d'atomes de carbone.

Tableau 7 : Valeurs des constantes a, b, c et d. [27]

Familles	a	b	c	d
paraffines	-15,489187	49,980704	3,1254045	-1,0720868
naphtés	22,298482	9,014923	10,633427	-2,1806274
aromatiques	27,694314	2,7062063	9,22385513	-3,75313335

### VI- La viscosité :

#### VI-1- Définition :

La viscosité joue un rôle important dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulements de fluides ou de transfert de quantité de mouvement. [37]

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent l'une contre l'autre. [3]

Nous distinguons trois types de viscosité : la viscosité absolue ou dynamique, la viscosité relative et la viscosité cinématique.

#### \* Viscosité Cinématique :

C'est le rapport de la viscosité absolue en centipoise à la masse volumique mesurée à la même température, l'unité utilisée est le stokes.

La viscosité est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définit le type d'écoulement dans les canalisations. [3]

La viscosité est très sensible aux variations de températures, nous devons toujours indiquer la température de l'essai. [7]

#### VI-2- Description de la méthode expérimentale : [7]

Le principe de cette méthode consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de prise d'essais contenu dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par une capillaire sous une charge de liquide exactement reproductible et à une température contrôlée. L'essai fait l'objet de la norme NF T60-100.

Le schéma du viscosimètre utilisé est donné par la figure 15.

### VILS-3- Corrélation :

#### VI-3-1- Corps Purs :

##### 1- Corrélation de SONDERS : [22]

$$\log (\log_{10} (10 \eta)) = \frac{L \varphi_i}{M} - 2,900 \quad (97)$$



**Figure 15 : Viscosimètre Cannon Fenske. [37]**

$\eta$  : viscosité absolue.

L : facteur de contribution.

$\varphi_i$  : densité du liquide.

M : masse molaire.

### 3- Corrélation de MEHROTRA (1991) : [22]

$$\log (\eta + 0.8) = 100.(0,01.T)^b \quad (98)$$

$\eta$  : viscosité dynamique (mpa.s)

T: température absolue (K)

b : paramètre déterminé en fonction du nombre d'atomes de carbone effectif.

$$b = -5,745 + 0,616.Ln (ECN) - 40,468.(ECN)^{-1,5} \quad (99)$$

### VI-3-2- Mélange de Corps Purs :

La viscosité est une propriété non additive; Cependant certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité du log log de la viscosité des différents composés d'un mélange.

#### 1- Corrélation de KENDALL-MONROE : [22]

$$\eta_m = \left( \sum_i x_i \cdot \eta_i^{1/3} \right)^3 \quad (100)$$

$x_i$  : fraction molaire du constituant i.

$\eta_i$  : viscosité absolue, en centipoise.

l'erreur commise est de 8 %.

### VI-2-3-Fractions pétrolières :

#### 1- Corrélation de BEG-AMIN-HUSSEIN : [9]

$$\vartheta = A \exp (B / T) \quad (101)$$

$$A = -0,0339.(API)^{0,188} + 0,241.(T_{eb} / B) \quad (102)$$

$$B = \exp (5,471 + 0,00342.T_{eb}) \quad (103)$$

$T_{eb}$  : température moyenne d'ébullition en K

API : densité de la substance en ° API

#### 2- Corrélation de CHITOUR - SKANDER et Collaborateurs : [27]

$$\vartheta_{100^\circ F} = a + b.Nc + C.Nc^2 + d.Nc^3 \quad (104)$$

$\vartheta_{100^\circ F}$  : viscosité cinématique en cp

Pour  $7 < N_c < 16$

Tableau 8 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27].

familles	a	b	c	d
paraffines	0,13248446	-0,0023764687	0,0016079468	0,00044763445
naphténes	1,7080095	-0,36948669	0,030080171	-4,0188134.10 <sup>-5</sup>
aromatiques	0,82514028	-0,15148439	9,22385513	0,00021028015

Pour  $16 < N_c < 30$

Tableau 9 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27].

familles	a	b	c	d
paraffines	-6,9324419	-1,1957789	-0,060902763	0,0014056243
naphténes	-44,525051	6,7594952	-0,3343021	0,006151978
aromatiques	-27,85911	4,2979711	-0,21661561	0,0041620594

$$\mathcal{S}_{210^{\circ}\text{F}} = a + b.N_c + C.N_c^2 + d.N_c^3 \quad (105)$$

$N_c$  : nombre d'atomes de carbone.

$\mathcal{S}_{210^{\circ}\text{F}}$  : viscosité cinématique en cp.

Pour  $N$  compris entre 7 et 16

Tableau 10 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27].

familles	a	b	c	d
paraffines	0,10684525	0,23762788	-0,010375561	0,00027476417
naphténes	0,068811784	0,81269963	-0,039615657	7,7581303.10 <sup>-4</sup>
aromatiques	0,478998389	0,62070449	-0,031125932	0,00064744169

Pour  $N$  compris entre 16 et 30

Tableau 11 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27].

familles	a	b	c	d
paraffines	-1.3763784	0.23762788	-0.010375561	0.00027476417
naphténes	-4.9115158	-0.81269983	-0.039615657	7.7581303.10 <sup>-4</sup>
aromatiques	-3.6209345	-0.62070489	-0.031125932	0.00064744169

### 3- Corrélation d'ABBOT-KAUFMAN : [4]

Ces deux auteurs ont développé des corrélations aux deux températures d'étude 210° F et 100° F

$$\log(\mathcal{S}_{100^{\circ}\text{F}}) = 4,39371 - 1,94733.Kuop + 0,127690.Kuop^2 + 3,2629.10^{-4}.API^2 - 1,18246.10^{-2}.Kuop.API + 0,171617.Kuop^2 + 10,9943.API + 9,50663.10^{-2}.API - (0,860218.Kuop.API) / (API + 50,3642 - 4,78231.Kuop) \quad (106)$$

$$\log (\vartheta_{210^{\circ}\text{F}}) = -0,463634 - 0,166532.\text{API} + 5,13447.10^{-4}.\text{API}^2 + (8,0325.10^{-2}.\text{Kuop} + 1,24899.\text{API} + 0,19768.\text{API}^2) / (\text{API} + 26,786 - 2,62.\text{Kuop}) \quad (107)$$

Kuop : facteur de caractérisation de WATSON.

## B- Propriétés Critiques :

### I- Pression, Température et volume critique :

#### I-1- Définition :

Les propriétés critique, au même titre que les autres propriétés sont également des caractéristiques physiques des hydrocarbure. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques. La séparation d'un mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de température et de pression. [9][34]

#### I-2- Description de la méthode expérimentale :

Deux techniques expérimentales sont généralement utilisées pour la mesure des propriétés critiques à savoir la méthode de l'ampoule et la méthode de l'écoulement. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la pression et le volume critiques d'une substance, ceci lorsque le ménisque séparant les phases liquides et vapeur disparaît, laissant place à une bande d'un brouillard opalescent, pour les deux méthodes, une vidéo permet de visualiser l'image de la cellule et un ordinateur enregistre la propriété critique mesurée. Pour les substances instables thermodynamiquement, il faut effectuer les mesures de température et de pression lorsque le temps de séjour dans la cellule est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition.

mais cette détermination expérimentale n'est pas aisée et nécessite un appareillage coûteux, et les manipulations sont longues et délicates. [34]

#### I-3- Corrélations:

##### I-3-1- Corps purs :

Les propriétés critiques des hydrocarbures purs sont considérées comme des constantes de corps purs, leurs valeurs sont généralement tabulées.

#### 1- Corrélation de KLINCEWICZ - REID [38]

$$T_c = 1.789.T_{eb} - 0.24.M - 19.95 \quad (108)$$

$T_{eb}, T_c$  : températures d'ébullition et critique en K.  
 $M$  : masse molaire.

Cette corrélation est proposée pour les substances organiques.

#### 2- Corrélation de BOLOTIN : [9]

$$\ln(959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145.N^{2/3} \quad N \geq 3 \quad (109)$$

Le maximum de déviation ne dépasse pas 0.5 % et ce pour les n-alcanes.

$$\ln(P_c) = 2.01718 - 0.274281.N^{2/3} \quad (110)$$

Le maximum d'écart est de 6.11 %.  
 $N$  : nombre d'atomes de carbone.  
 $P_c$  : pression critique M.Pa

$T_c$  : température critique K.

### 3- Corrélation de WATANASIRI : [39]

$$\ln(T_c) = A_0 \cdot T_{eb} + A_1 \cdot \ln(M) + A_2 \cdot \ln(T_{eb}) + M(B_0 \cdot Sg^{1/3} + B_1 \cdot Sg^{1/3} + B_2 \cdot Sg) \quad (111)$$

$$A_0 = -9.3906 \cdot 10^{-4}$$

$$A_1 = 0.03095$$

$$A_2 = 1.11067$$

$$B_0 = 0.078154$$

$$B_1 = -0.061061$$

$$B_2 = -0.016943$$

L'erreur moyenne par rapport à l'expérience est de 1.2 %.

$$\ln(P_c) = 3.9543 + 0.70682 (T_c / V_c)^{0.8} - 4.84(M / T_c) - 0.15919 \cdot T_{eb} / M \quad (112)$$

$P_c$  : pression critique en atm.

$T_c$  : température critique en K.

$V_c$  : volume critique en  $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$ .

$T_{eb}$  : température d'ébullition en K.

$M$  : masse molaire.

L'erreur d'estimation est d'environ 5.1 %.

$$\ln(V_c) = 80.4479 - 129.8083 \cdot Sg + 63.1750 \cdot Sg^2 - 13.175 Sg^3 + 1.10108 \cdot \ln(M) + 42.1958 \cdot \ln(Sg) \quad (113)$$

$Sg$  : specific gravity

#### 1-3-2- Mélange des corps purs :

##### 1- Corrélation de SPENCER : [9]

SPENCER a proposé une équation basée sur la connaissance de la capacité calorifique .

$$T_{cm} = \sum \delta_i \cdot T_{ci} \quad (114)$$

avec :

$$\delta_i = \frac{y_i \cdot C_{vi}}{\sum y_i \cdot C_{vi}}$$

$y_i$  : fraction molaire du constituant i.

$C_{vi}$  : capacité calorifique du constituant i.

$T_{ci}$  et  $T_{cm}$  : températures critiques du constituant et du mélange.

$\delta_i$  : fraction de capacité calorifique.

## 2- Méthode de KAY : [34]

Pour un mélange défini :

$$P_{pc} = \sum X_i P_{ci} \quad (115)$$

$$T_{pc} = \sum X_i T_{ci}$$

où :

$T_{pc}, P_{pc}$  : propriétés pseudo-critiques du mélange.

### 1-3-3- Fraction pétrolières :

#### 1- Abaque de WUTHIER : [3]

Pour des fractions pétrolières complexes, nous utilisons des abaques faisant intervenir la température d'ébullition et la specific gravity (fig 16).

#### 2- Corrélation de CAVETT : [34]

$$T_c = A_0 + A_1 \cdot T_{eb} + A_2 \cdot T_{eb}^2 + A_3 \cdot API \cdot T_{eb} + A_4 \cdot T_{eb}^3 + A_5 \cdot API \cdot T_{eb}^2 + A_6 \cdot API^2 \cdot T_{eb} \quad (116)$$

$$A_0 = 768.0721$$

$$A_1 = 1.7133693$$

$$A_2 = 0.10834003 \cdot 10^{-2}$$

$$A_3 = -0.89212579 \cdot 10^{-2}$$

$$A_4 = 0.388890584 \cdot 10^{-6}$$

$$A_5 = 0.5309492 \cdot 10^{-5}$$

$$A_6 = 0.327116 \cdot 10^{-7}$$

$$\log_{10}(P_c) = B_0 + B_1 \cdot T_{eb} + B_2 \cdot T_{eb}^2 + B_3 \cdot API \cdot T_{eb} + B_4 \cdot T_{eb}^4 + B_5 \cdot API \cdot T_{eb}^2 + B_6 \cdot API^2 \cdot T_{eb} + B_7 \cdot API^2 \cdot T_{eb}^2 \quad (117)$$

$$B_0 = 2.8290406$$

$$B_1 = 0.94120109 \cdot 10^{-3}$$

$$B_2 = -0.30474749 \cdot 10^{-5}$$

$$B_3 = -0.20827711 \cdot 10^{-4}$$

$$B_4 = 0.15184103 \cdot 10^{-8}$$

$$B_5 = 0.11047898 \cdot 10^{-7}$$

$$B_6 = -0.48271599 \cdot 10^{-7}$$

$$B_7 = 0.13949619 \cdot 10^{-9}$$

$T_c$  : température critique °F.

$P_c$  : pression critique (psia)

$T_{eb}$  : température d'ébullition °F.

API : densité en °API

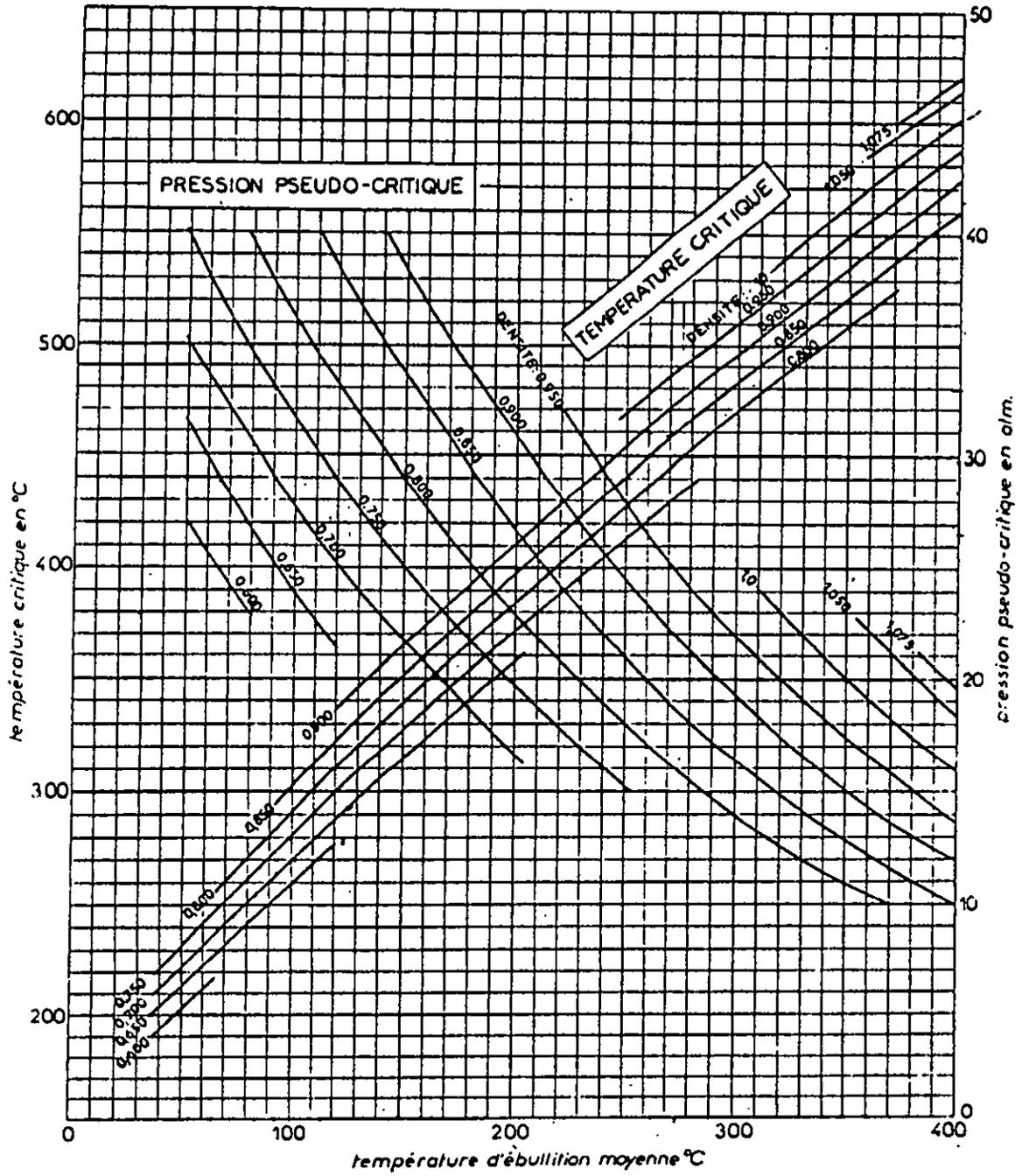


Figure 16 : Température critique ou pseudo-critique et pression critique des fractions pétrolières . [3]

### 3- Corrélation de LEE-KESLER : [22]

$$T_c = 341.7 + 811.S_g + (0.4244 + 0.1174.S_g).T_{eb} + (0.4669 - 3.2623.S_g).10^3/T_{eb} \quad (118)$$

$$8.3634 - 0.566 / S_g - (0.24244 + 2.2898 / S_g + 0.11857 / S_g^2).10^{-3} + (1.4685 + 3.648/S_g + 1.6977/S_g^2) 10^{-10} T_{eb}^3 \quad (119)$$

$T_c$  : température critique °R.

$P_c$  : pression critique (psia)

### 4- Corrélation de RIAZI-DAUBERT : [34]

$$T_{pc} = 24.2787.T_{mav}^{0.59848}.S_g^{0.3596} \quad (120)$$

$$P_{pc} = 3.12281.10^9.T_{mav}^{-2.3125}.S_g^{2.3201} \quad (121)$$

$T_{pc}$  : température pseudo-critique °R.

$P_{pc}$  : pression pseudo-critique (psia)

$T_{mav}$  : température mean average en °R.

$S_g$  : specific gravity.

Cette équation est valable pour les domaines suivants :

$$82 < M < 694 ; 70 < T_{mav} < 295^\circ\text{F} ; 6.6 < \text{°API} < 95$$

Enfin :

$$V_c = 7.5214.10^5.T_{eb}^{0.2896}.S_g^{0.7666} \quad (122)$$

$V_c$  : volume critique en  $\text{ft}^3 / \text{lb}$ .

### 5- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et Collaborateurs : [27]

a- Température critique, pression critique :

$$T_c = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (123)$$

$T_c$  : température critique en K.

$N_c$  : nombre d'atomes de carbone.

Tableau 12 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27].

familles	a	b	c	d
paraffines	103.75202	2233.8121	98.002306	-0.53374598
naphténes	-158.01284	2557.2583	83.559087	-0.36096529
aromatiques	51.224035	1905.8379	52.38872	-0.45859314

$$P_c = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (124)$$

$P_c$  : pression critique en bar.

Tableau 13 : Valeurs des constantes a, b, c et d . [27]

familles	a	b	c	d
paraffines	-10.3046176	76.716449877	6.7101415	0.89333282
naphténes	-4.81213014	170.949947	2.139151	1.0015065
aromatiques	-4.96004174	329.712958	1.181599	1.0138702

b- Volume critique :

$$V_c = a + b.N_c \quad (125)$$

$V_c$  : volume critique en ( $10^{-3} \text{ m}^3 / \text{K.mole}$ )

Tableau 14 : Valeurs des constantes a, b, c et d . [27].

familles	a	b
paraffines	41.957692	55.713462
naphténes	-29.425385	55.908077
aromatiques	-64.986923	55.740385

6- Corrélation de RIAZI- EL-SAHHAF :(1995) [28]

$$\ln(T_{br\infty} - T_{br}) = a - b.M^c \quad (126)$$

Tableau 15 : Valeurs des constantes  $T_{br\infty}$ , a, b et c [28].

familles	$T_{br\infty}$	a	b	c
paraffines	1.15	-0.41966	0.02436	0.5
naphténes	1.032	-0.11095	0.1363	0.4
aromatiques	1.03	-0.29875	0.06814	0.5

$$\ln(P_c - P_c) = a - b.M^c \quad (127)$$

Tableau 16 : Valeurs des constantes  $P_{c_{\infty}}$ , a, b et c. [28].

familles	$P_{c_{\infty}}$	a	b	c
paraffines	0	4.65757	0.13423	0.5
naphtés	0	12.3107	5.53366	0.1
aromatiques	0	9.77968	3.07555	0.5

## C- LES PROPRIETES THERMIQUES

### 1- Température d'ébullition :

#### I-1- Définition :

L'ébullition est une vaporisation rapide réalisée en l'absence d'air d'un liquide sous l'effet d'une source thermique contrôlée qui fournit la chaleur nécessaire au changement de phase. Cette vaporisation se produit au sein du liquide à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression bien déterminée. [3]

Contrairement aux corps purs, la température d'ébullition d'un mélange n'a pas de signification, nous parlons plutôt de température moyenne d'ébullition qui correspond dans la cas des mélanges distillés dans un intervalle plus ou moins large à la température du point 50 % de la distillation. [41]

Lorsqu'il s'agit des fractions pétrolières étroites (intervalle de 5 à 10°C), nous prendrons comme température moyenne d'ébullition la moyenne arithmétique des températures initiale et finale.

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

La  $T_{mav}$  des fractions pétrolières est déterminée en utilisant la TBP du brut, c'est la cas du pétrole RA1K

#### I-2- Corrélations :

##### I-2-1- Corps purs :

Les températures normales d'ébullition des corps purs sont disponibles et données sur des tables selon la nature du corps. A l'intérieur d'une même famille, cette propriété varie avec le nombre d'atomes de carbone.

##### \* Corrélation d'AMORCE et SPAKE : [9]

$$T_{eb} = 306.83 + 21.732.N - 0.159.N^2 - 0.00406.N^3 \quad (128)$$

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

$N$  : nombre d'atomes de carbone.

##### I-2-2- Mélanges de corps purs : [9]

La température d'ébullition est une propriété additive pour un mélange connu de corps purs, nous pouvons écrire :

$$T_{ebm} = \frac{\sum_i T_{ebi} x_i}{\sum_i x_i}$$

$T_{ebm}$  : température d'ébullition du mélange.

$T_{ebi}$  : température d'ébullition du constituant  $i$ .

$x_i$  : fraction du constituant  $i$  dans la mélange.

### 1-2-3- Fractions pétrolières :

#### 1- Lois d'additivité : [27]

Si nous connaissons la composition ( $X_p$ ,  $X_N$ ,  $X_A$ ) de la fraction pétrolière en différentes familles, nous pouvons écrire :

$$T_{eb} = X_p \cdot T_{ebp} + X_N \cdot T_{ebN} + X_A \cdot T_{ebA}$$

#### 2- Corrélation de KREGLWSKI : [42]

$$\ln(1071.2 - T_{eb}) = 6.97596 - 0.116907 \cdot N^{2/9} \quad (129)$$

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

$N$  : nombre d'atomes de carbone.

#### 3- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et Collaborateurs (1997) [27]

$$T_{eb} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (130)$$

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

Tableau 18 : Valeurs des constantes a, b, c et d [27]

Familles	a	b	c	d
paraffines	74.137768	1177.9756	23.881609	-0.88466631
naphtés	175.71826	846.82536	17.852488	-1.2337714
aromatiques	159.71347	890.85559	18.325426	-1.1411329

#### 4- Corrélation de RIAZI - EL-SAHHAF (1995) : [28]

$$\ln(T_{eb\infty} - T_{eb}) = a - b \cdot M^c \quad (131)$$

Tableau 19 : Valeurs des constantes  $T_{eb\infty}$ , a, b et c. [28]

Familles	$T_{eb\infty}$	a	b	c
paraffines	1070	6.98291	0.02013	2/3
naphtés	1100	7.00275	0.01977	2/3
aromatiques	1015	6.91062	0.02247	2/3

## II- Chaleur spécifique, capacité calorifique :

### II-1- Définition :

LA chaleur spécifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime en cal / g.°C ou BTU / lb.°F

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de un degré. Elle s'exprime en K.cal / °C ou BTU / °F.

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température sauf pour les hydrocarbures légers (C<sub>5</sub>), elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures. [3]

### II-2- Corrélations:

#### II-2-1 Corps purs:

##### 1- Corrélation de SMITH et TEJA:[34]

Ces auteurs estiment la chaleur spécifique par l'équation empirique suivante:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (132)$$

T: température en K

a, b et c: sont des constantes données dans la littérature.

C<sub>p</sub>: chaleur spécifique en cal / G.mole.K

##### 2- Corrélation donnée par L'API :[43]

$$C_p = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad (133)$$

C<sub>p</sub>: en BTU / lb.°R

T: température en °R

B, C, D, E et F constantes données dans des tables.

#### II-2-2- Mélanges des corps purs : [9]

Pour des mélanges à nombre fini de constituants, la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants.

$$C_p = \sum X_{wi} C_{pi}$$

X<sub>wi</sub>: fraction massique du constituant i.

C<sub>pi</sub>: chaleur spécifique liquide à pression constante du composé.

#### II-2-3- Fractions pétrolières :

##### 1- Equation empirique : [41]

Pour une fraction pétrolière, il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante :

$$C_p = (0.045.Kuop + 0.233) + (0.440 + 0.1777.Kuop).10^{-3}.T - 0.153.10^{-6}.T^2 \quad (134)$$

C<sub>p</sub>: en BTU / lb.°F

T: comprise entre 0 et 1400 °F

## 2- Corrélation donnée par l'API : [22]

$$C_p = [0.6811 - 0.308.S_g + (0.000815 - 0.0003065.S_g).T]. [0.055.Ku_{op} + 0.35] \quad (135)$$

$C_p$  : en BTU / lb. °F

$S_g$  : specific gravity.

$T$  : température en °F.

## III- La tension de vapeur :

### III-1- Définition :

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température spécifique de chaque corps pur. [3]

La tension de vapeur des coupes pétrolières légères est mesurées indirectement par l'essai de la tension de vapeur REID (TVR) qui fait l'objet de la norme AFNOR.NFM07-007 et ASTM D323. [7]

### III-2- Corrélations :

#### III-2-1- Corps purs :

##### 1- Equation d'ANTOINE [9]

$$\log P_v = A - B / (T+C) \quad (136)$$

$P_v$  : pression de vapeur en mm Hg

$A, B, C$  : coefficients d'ANTOINE, qui ont été déterminés pour 700 composés organiques.

$T$  : température en °C

## 2- Abaque de COX-CHART : [4]

C'est un abaque qui donne la tension de vapeur des paraffines, naphthènes et aromatiques en fonction de leurs points d'ébullition à une température donnée.

### III-2-2- Mélanges de corps purs : [34]

Qu'il s'agisse d'un mélange d'hydrocarbures connus ou des fractions pétrolières complexes, l'additivité des tensions de vapeur met en cause des molécules, par conséquent, il faut pondérer cette propriété en fonction des pourcentages moléculaires de chaque famille.

$$(T_v)_m = \sum (T_{vi}) X_i$$

$T_{vi}$  et  $X_i$  : sont la tension de vapeur vraie et la fraction molaire du constituant  $i$ .

### III-2-3- Fractions pétrolières : [45]

\* Pour des domaines de températures étroits, nous avons :

$$\log P_v = \sum_{i=1}^6 A_i (X^i)$$

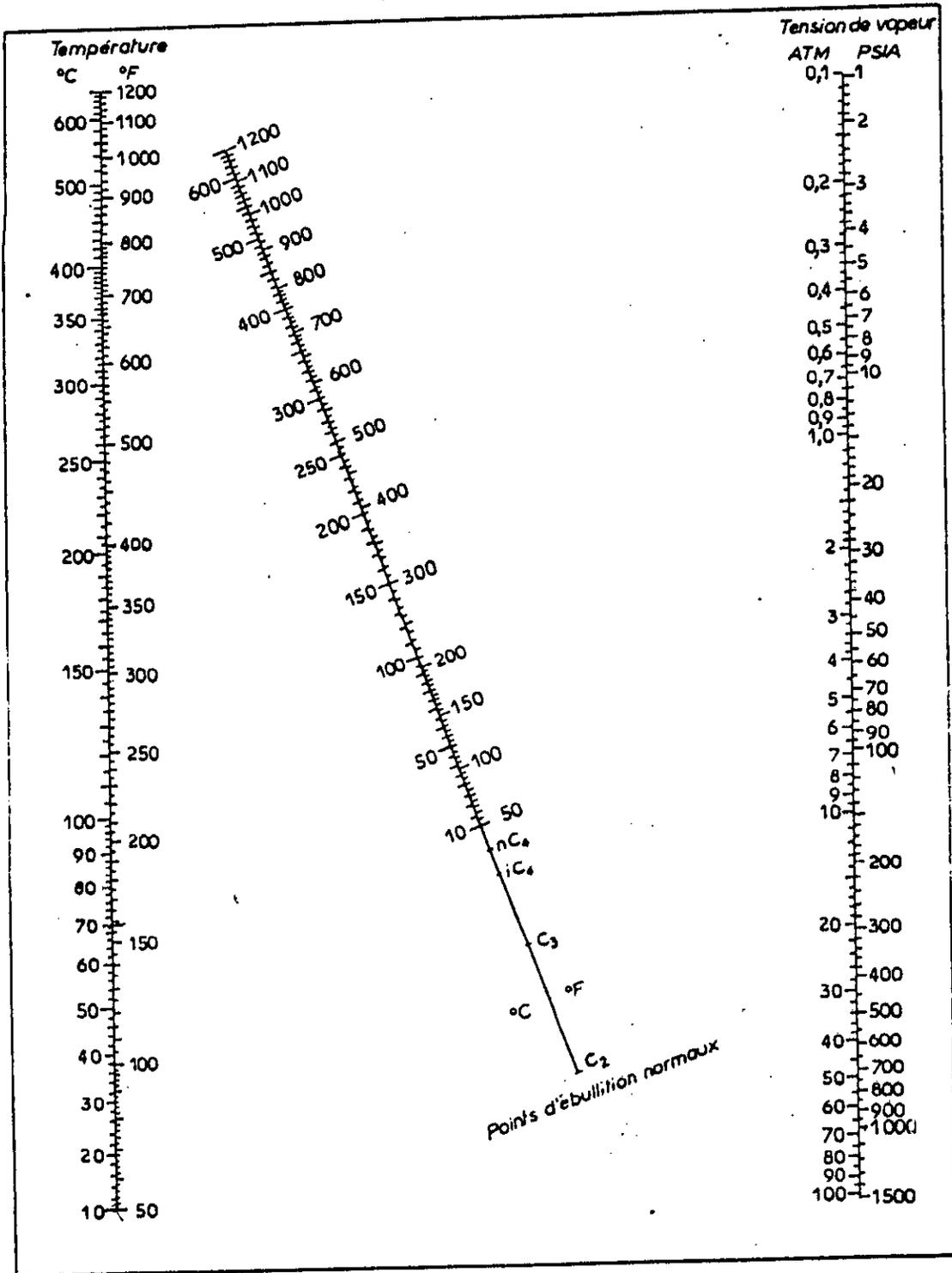


Figure 17 : Tension de vapeur des hydrocarbures . [3].

Pv : pression de vapeur en pounds / in<sup>2</sup>.absolu

$$A_0 = 532159$$

$$A_1 = -4615.5003$$

$$A_2 = 2.6174539 \cdot 10^{-6}$$

$$A_3 = -1.6013485 \cdot 10^9$$

$$A_4 = 4.326421 \cdot 10^{11}$$

$$A_5 = -5.257610^{13}$$

$$A_6 = 2.2744129 \cdot 10^{15}$$

$$X = \frac{-T_{eb}/T - 0.0002867 \cdot T'_{eb}}{7481 - 0.2145 \cdot T'_{eb}} \quad (137)$$

T'eb : température d'ébullition normale corrigée à Kuop = 12 en °R

T : température en °R.

#### IV- Le facteur acentrique :

Soit l'équation des états correspondants à deux paramètres suivants

$$PV = ZRT \quad Z = f(T_r, P_r)$$

Cette équation est valable pour les molécules sphériques, dans le cas contraire, plusieurs paramètres ont été proposés pour représenter l'écart par rapport à la loi des états correspondants à deux paramètres, parmi ces paramètres nous avons le facteur de compressibilité critique, paramètre de RIEDEL et le facteur acentrique, ce dernier a connu le plus grand succès car il tient compte de la sphéricité des molécules.

#### IV-2- Corrélations:

##### 1- Corrélation de PIYZER: [35]

$$W = -\log(P_{vap})_{T_r=0.7} - 1.000 \quad (138)$$

W: facteur de compressibilité critique

Pvap: pression critique

##### 2- Corrélation d' EDMISTER: [9]

$$W = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (139)$$

Pc: pression critique en atm

T'eb: pression critique en (K)

Tc : température critique en °K

θ : Teb / Tc

### 3- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et Collaborateurs : [27]

$$W = a + b.Nc + C.Nc^2 + d.Nc^3 + e.Nc^4 \quad (140)$$

Tableau 20 : Valeurs des constantes a, b, c, d et e. [27].

familles	a	b	c	d	e
paraffines	-0.079527582	0.079687325	-0.003414834	0.0127234	-1.7280608.10 <sup>-6</sup>
naphtés	0.31242039	-0.058323423	0.0085567993	0.0003027334	3.7675247.10 <sup>-6</sup>
aromatiques	-0.064026088	0.046877026	-0.000181745	2.7727473.10 <sup>-6</sup>	-7.2277381.10 <sup>-8</sup>

### 3- Corrélation de RIAZI - EL-SAHHAF (1995): [28]

$$\ln(w_{\infty} - w) = a - b.M^c \quad (141)$$

Tableau 21 : Valeurs des constantes W<sub>∞</sub>, a, b et c. [28].

familles	W <sub>∞</sub>	a	b	c
paraffines	33.2	5.59577	0.61653	0.32
naphtés	31	2.54826	0.00759	1
aromatiques	30.4	1.98292	-0.0142	1.0

## V- Enthalpie des hydrocarbures, chaleur latente de vaporisation

### V-1- Définition :

L'enthalpie d'un hydrocarbure pur ou d'une fraction pétrolière exprime la quantité totale de chaleur contenue dans cet hydrocarbure ou cette fraction dont l'état thermodynamique doit être définie par la température et la pression.

La variation d'enthalpie entre deux états différents permet d'estimer la quantité de chaleur à éliminer ou à fournir. Cette enthalpie s'écrit à pression constante. [3]

$$H = \int C_p dT + C$$

où c : est la chaleur de vaporisation. L'intégral représente la chaleur spécifique à l'état liquide et vapeur.

La chaleur latente de vaporisation est définie comme étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids ou à une molécule liquide pour les vaporiser à température constante. Elle s'exprime en cal / g ou J / g ou Btu / lb. [9]

### V-2- Méthode de mesure :

La détermination expérimentale de la pression de vapeur P<sub>v</sub>, permet d'estimer la chaleur latente de vaporisation et ce en mesurant la pression de vapeur en fonction de la température, la chaleur latente de vaporisation se déduit à partir de la pente de la droite représentant la variation de ln P<sub>v</sub> en fonction de l'inverse de la température. [9]

### V-3- Corrélation :

#### A- Enthalpie des hydrocarbures :

##### A-1- Corps purs :

L'enthalpie des hydrocarbures purs est donnée sur des abaques en fonction de la température et de la pression : abaques de MAXWELL.

Les diagrammes de Molier sont aussi utilisés pour déterminer l'enthalpie des hydrocarbures purs en fonction de la pression, la température et l'entropie du corps. [34]

##### A-2- Mélange de corps purs [34]

En général, l'enthalpie peut être considéré comme une propriété additive et ceci pour des mélanges liquides jusqu'au voisinage du point critique et pour les mélanges gazeux à faible pression (0 - 1 atm.)

Pour ce type de mélange, on donne :

$$\Delta H_m = \sum \Delta H_i X_i$$

$\Delta H_i, X_i$  : Enthalpie et fraction molaire du composé i.

##### A-3- Fractions pétrolières :

Pour les fractions pétrolières, il existe un abaque donnant l'enthalpie liquide et vapeur des fractions en fonction de leur températures mean average  $T_{mv}$  et le facteur de caractérisation Kuop. (fig 18)

#### B- Chaleur latente de vaporisation :

##### B-1- Corps purs:

##### 1- Equation de CLAPEYRON : [36]

$$\Delta H_v = RT (-\ln P_v + Cste) \quad (142)$$

$\Delta H_v$  : Chaleur latente de vaporisation (cal / g.mole)

R : Constante des gaz parfaits

T : température °K

$P_v$  : pression de vapeur.

##### 2- Corrélation de PITZER : [35]

$$\frac{\Delta H_v}{R T_c} = 7.08 (1-Tr)^{0.354} + 10.95 W (1-Tr)^{0.454} \quad (143)$$

W : facteur acentrique.

##### B-2- Mélange de corps purs :

La chaleur latente de vaporisation est une propriété additive et la règle d'additivité est valable jusqu'au voisinage du point critique.

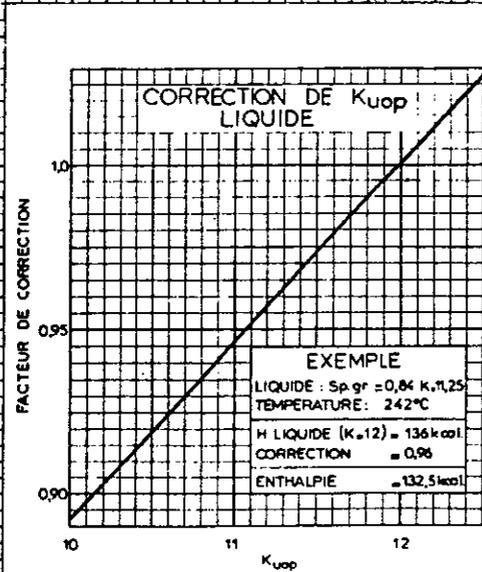
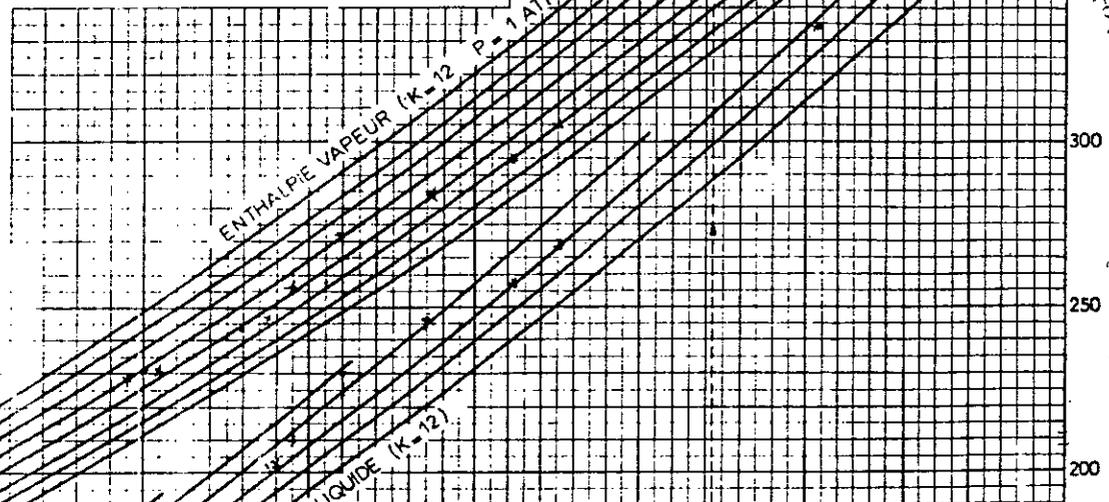
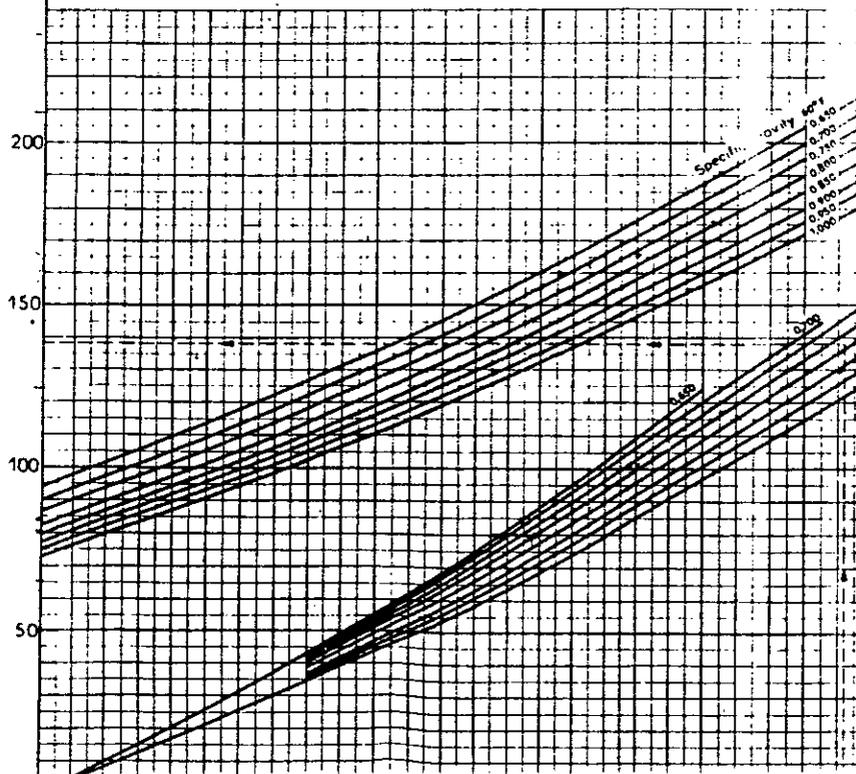
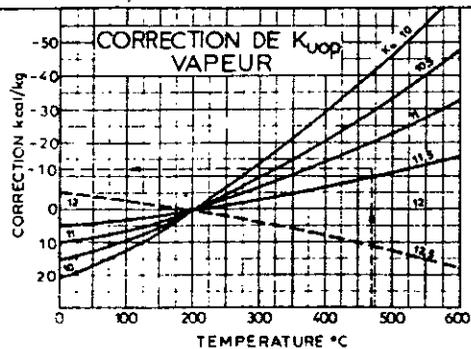
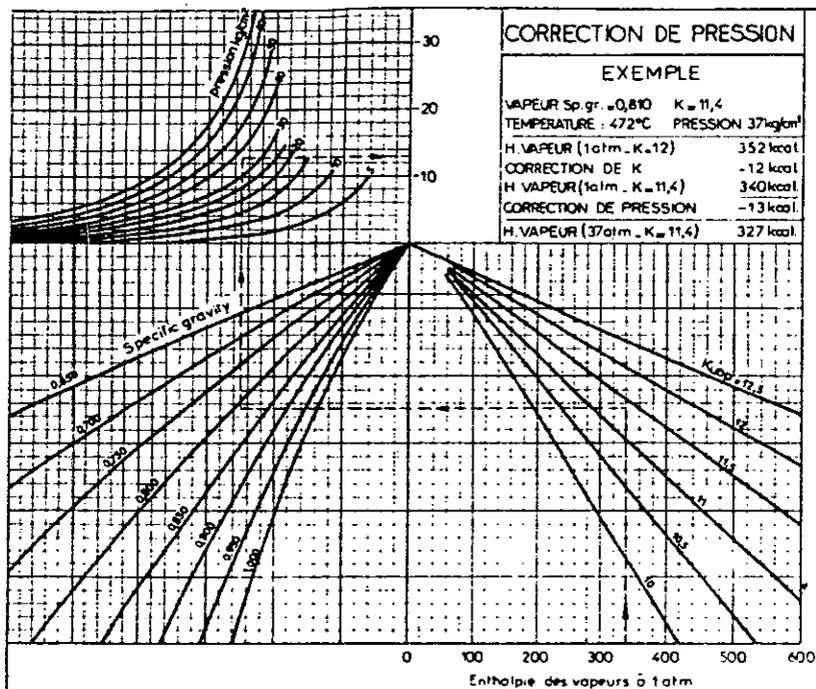


Figure 18. Enthalpie des fractions pétrolières [3]

### B-3- Fractions pétrolières :

1- La méthode de MAXWELL citée précédemment peut être appliquée en assimilant la fraction pétrolière à une paraffine de température d'ébullition égale à la  $T_{\text{max}}$  de cette fraction, et de même pression réduite. Cette dernière est calculée à partir de la pression pseudo-critique de la fraction.

#### 2- Corrélation de RIAZI-DAUBERT :(1980):[34]

Cette corrélation est proposée pour les fractions légères ( $100 < T_{\text{eb}} < 850^{\circ}\text{F}$ )

$$\Delta H_{\text{v}} = 8.48585.(T_{\text{eb}})^{1.1347}(S_{\text{g}})^{0.0214} \quad (144)$$

$\Delta H_{\text{v}}$  : en Btu / lb.mole

$T_{\text{eb}}$  : en  $^{\circ}\text{R}$

#### 3- Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1987) : [34]

$$\Delta H_{\text{v}} = 8.20613(T_{\text{eb}})^{1.14086} (S_{\text{g}})^{9.77089.10^{-3}} \quad (145)$$

Pour  $M=70-300$  et  $T_{\text{eb}} = 80-650^{\circ}\text{C}$

#### 4- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et Collaborateurs (1997) [27]

$$\Delta H_{\text{v}}(\text{KJ/mole}) = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_{\text{c}}}{c}\right)^d} \quad (146)$$

a, b, c et d sont des constantes qui dépendent de la nature des corps purs.

Tableau 22 : Valeurs des constantes a, b, c et d. [27].

Familles	a	b	c	d
paraffines	-53.05046862	264.5871548	66.381549	-0.33208997
naphtés	-12.1958026	101.7782663	10.011688	-0.73368784
aromatiques	4.450224	83.741201	13.86956	-0.94505597

L'application de cette corrélation sur des fractions pétrolières d'un brut algérien (HRS162) a donné un écart moyen de 4.96 % par rapport à la corrélation de RIAZI-DAUBERT.

## VI- Le pouvoir calorifique :

### VI-1- Définition :

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité de chaleur libérée par unité de masse ou de volume du combustible lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , le combustible est pris à l'état liquide et à une température généralement de  $20^{\circ}\text{C}$ , l'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température. On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI) selon que l'eau obtenu par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état vapeur. [9]

## VI-2- Description de la méthode expérimentale :

L'essai effectué suit la norme ASTM D240, qui consiste à mettre une masse de l'échantillon à analyser comprise entre 0.7 et 1.1g dans une capsule, dans laquelle on plonge un filament (en alliage de Nickel ) et introduire le tout dans une bombe. Cette bombe une fois remplie avec l'oxygène est introduite dans le calorimètre. Ce dernier est couplé à un enregistreur sur lequel après la fin de la combustion (équilibre thermique atteint ), la valeur du pouvoir calorifique s'affiche. Cette valeur doit être corrigée en retranchant les chaleurs de combustion du filament et des acides formés lors de l'essai. [7]

Le schéma de principe du montage expérimental est donné sur la figure 19.

## VI-3- Corrélations :

### VI-3-1- Corps purs :

Le pouvoir calorifique des hydrocarbures purs des différentes familles est donné sur la figure 20.

### VI-3-2- Fractions pétrolières :

Pour les combustibles gazeux, le calcul du pouvoir calorifique supérieur et inférieur peut s'effectuer en connaissant la masse molaire moyenne du mélange.

#### \* Fractions paraffiniques : [3]

$$PCS = 0.5.M + 1.57 \quad (\text{th} / \text{m}^3) \quad (147)$$

$$PCI = 0.47.N + 1.03 \quad (\text{th} / \text{m}^3) \quad (148)$$

#### \* Fractions olefiniques : [3]

$$PCS = 0.496.M + 1.1 \quad (\text{th} / \text{m}^3) \quad (149)$$

$$PCI = 0.463.M + 1.03 \quad (\text{th} / \text{m}^3) \quad (150)$$

Quand aux combustibles liquides, leurs pouvoirs calorifiques généralement exprimé en Kcal/ Kg est fonction de la densité et du Kuop.

### 1- Abaque de WUITHIER : [3]

HUGEN et WATSON proposent un abaque reliant le pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides à leurs densité et leurs Kuop (fig 21)

PCI et PCS sont reliés entre eux par la relation suivante :

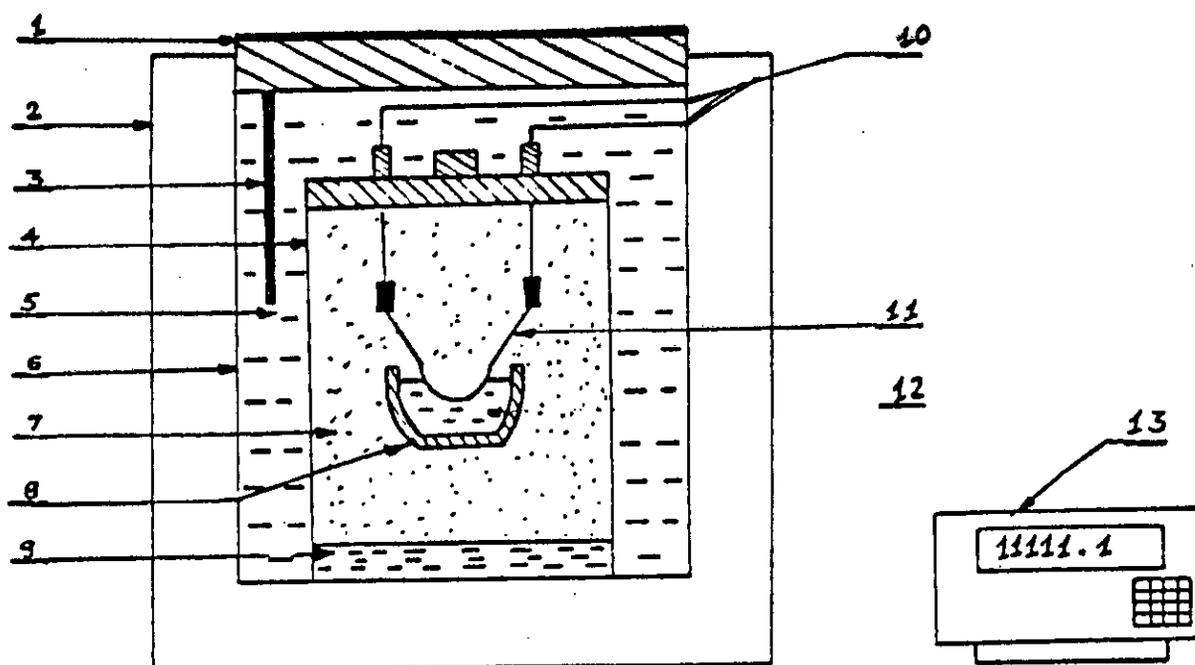
$$PCI (\text{cal} / \text{g}) = PCS - (6.a - 51.H) \quad (151)$$

a : représente la teneur en eau du combustible en % poids.

H : représente la teneur en hydrocarbure du combustible % poids

### 2- Abaque de MAXWELL : [3]

L'abaque donné sur la figure 22 représente la variation des pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs avec la densité en °API.



- |                          |   |
|--------------------------|---|
| 1 : couvercle;           | 8 : capsule;                              |
| 2 : calorimètre;         | 9 : quelques millilitres d'eau distillée; |
| 3 : agitateur mécanique; | 10 : électrodes;                          |
| 4 : bombe;               | 11 : filament;                            |
| 5 : eau déminéralisée;   | 12 : échantillon,                         |
| 7 : oxygène;             | 13 : enregistreur.                        |

Figure 19 : Calorimètre donnant le pouvoir calorifique [9]

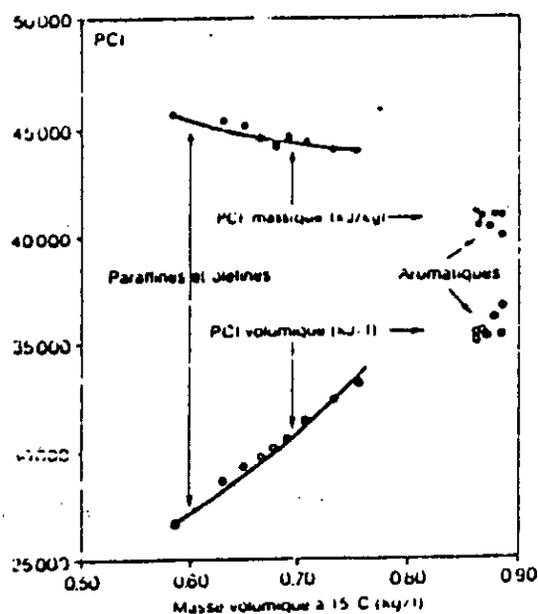


Figure 20 : Variation du pouvoir calorifique inférieur avec la masse volumique. [9]

### 3- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et Collaborateurs (1997): [27]

$$PCS = a + b.Nc + C.Nc^2 + d.Nc^3 \quad (152)$$

PCS : pouvoir calorifique supérieur en K.J / mole.

Tableau 23 : Valeurs des constantes a,b ,c et d [27].

Familles	a	b	c	d
paraffines	20.1263	604.242	0.287623	-0.00313949
naphtésnes	232.058	601.858	0.48359	-0.00750182
aromatiques	-491.531	601.817	0.413399	-0.00520792

Pouvoir calorifique supérieur kcal/kg.

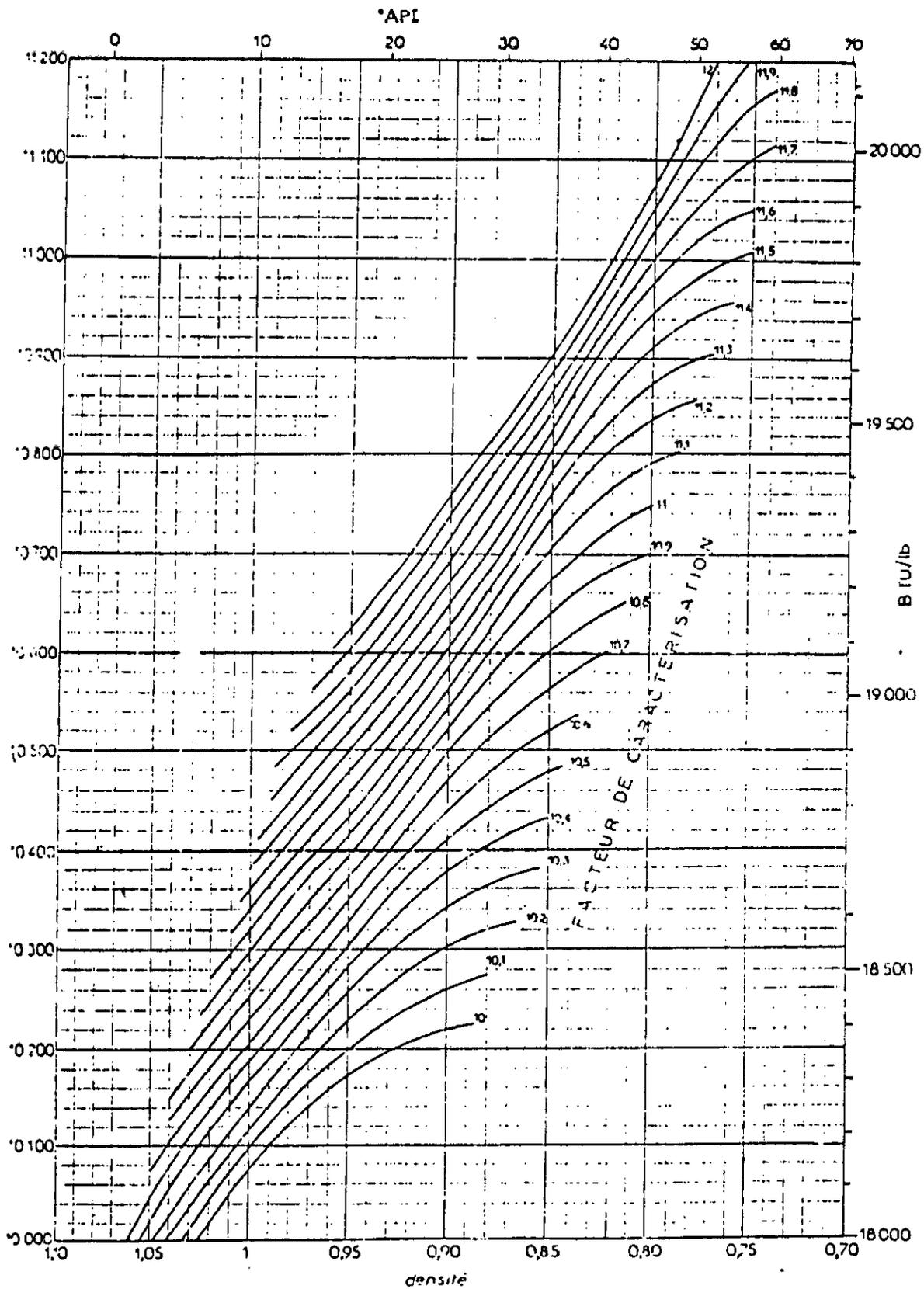


Figure 21 : Abaque donnant le pouvoir calorifique d'après WUTHIER. [3].

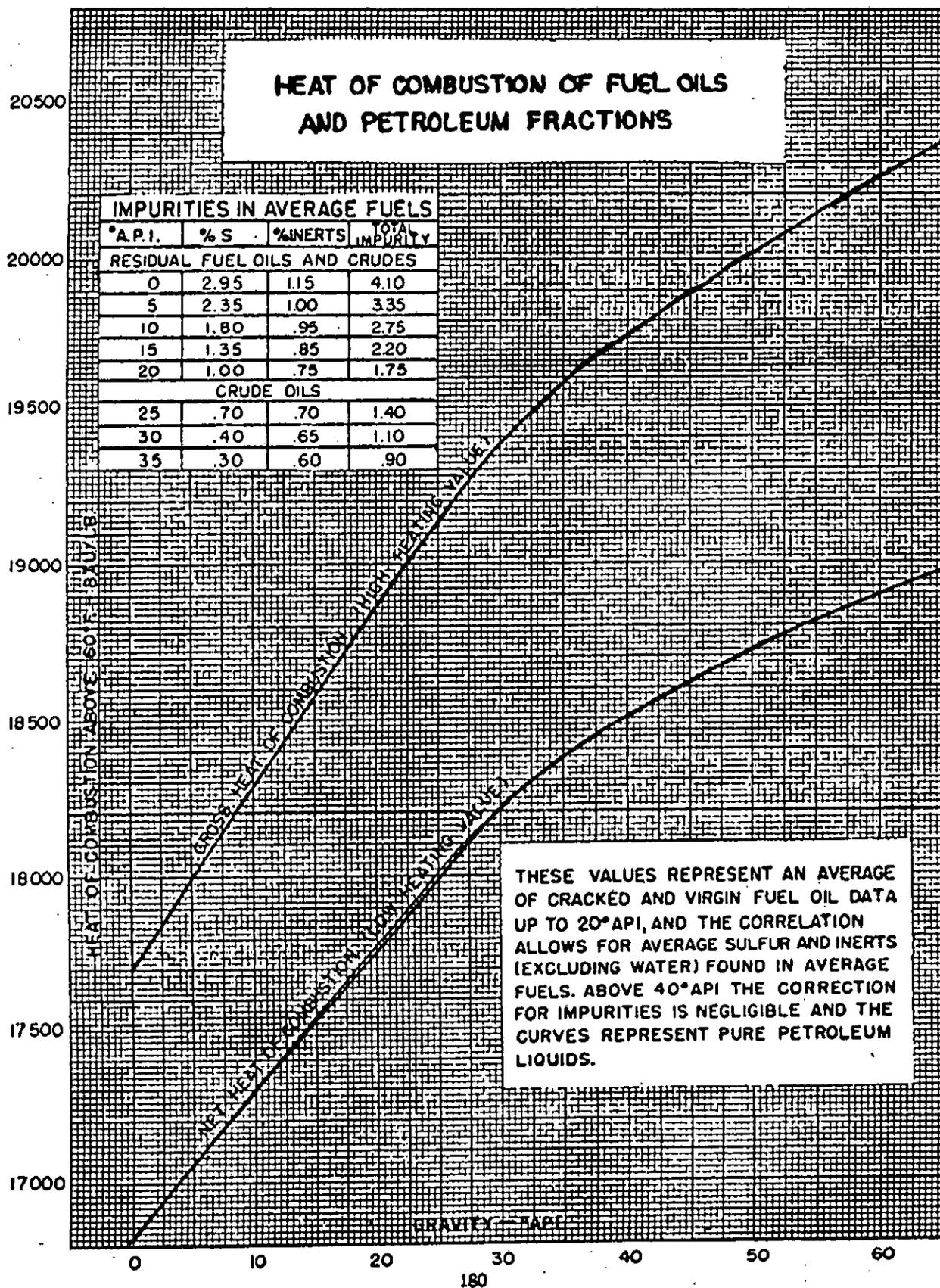


Figure 22 : Pouvoir calorifique supérieur des fractions pétrolières d'après [ MAXWELL. [44].

## D- Les Propriétés Spécifiques

### Introduction :

A côté des propriétés classiques, critiques et thermiques, le pétrole brut possède d'autres propriétés physiques dites "propriétés spécifiques"  
On a deux types de propriétés spécifiques:

### A- Propriétés spécifiques accessibles expérimentalement :

Ce sont les propriétés mesurées au laboratoire selon les essais normalisés (ASTM, AFNOR ).

#### I- Le point de congélation :

##### I-1- Définition :

Le point de congélation est la température à laquelle une fraction pétrolière soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45°C.

Cette propriété caractérise soit la teneur en fraction lourde du produit, soit sa teneur en composés indésirables à haut point de congélation (paraffines).[3]

Le point de congélation est un paramètre important pour les kérosènes TRO et TR4 dont les points doivent être très bas (utilisation à haute altitude dans l'aviation civile et militaire).[8]

##### I-2- Méthode expérimentale :

La détermination du point de congélation fait l'objet des normes suivantes:

- NF 1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs
  - NF T60-116 pour les gas-oils et les fuels
  - NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes
- On refroidit le produit lentement sans agitation et l'on note la température à laquelle le liquide finit par prendre en masse et ne s'écoule pas quand on maintient l'éprouvette horizontale.

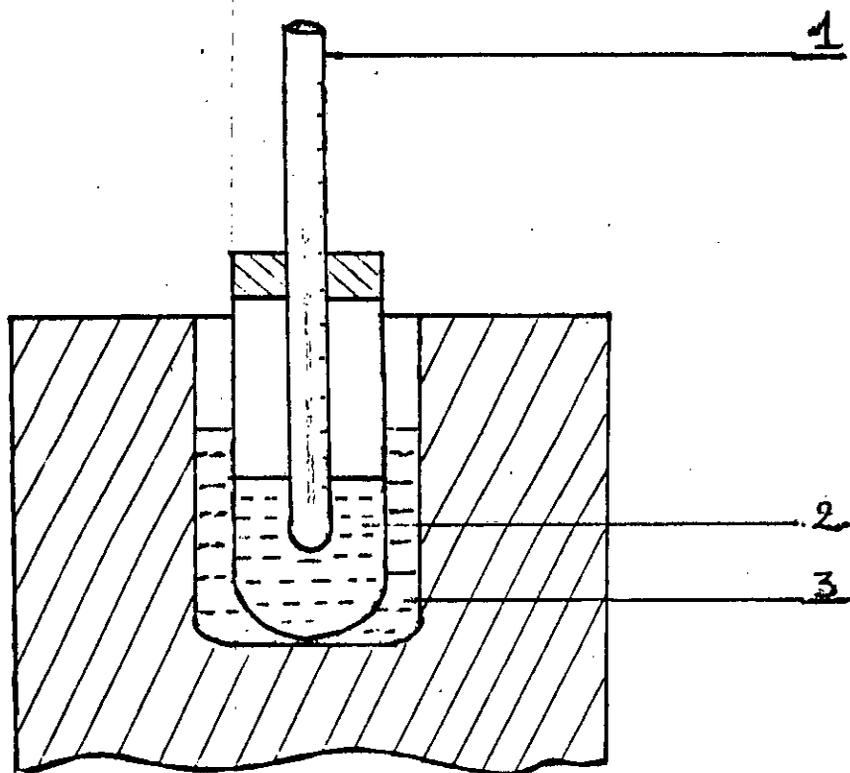
Le dispositif expérimental utilisé est donné sur la figure (23)

##### I-3- Corrélations :

##### I-3-1- Corps purs :

##### 1- Corrélation de KITOUS-CHITOUR :

Sur la base des données de l'API et du DIPPR, KITOUS et CHITOUR proposent des corrélations pour le calcul de la température de congélation d'un corps pur pour chaque



- 1 : thermomètre.
- 2 : fractions pétrolière.
- 3 : bain réfrigérant (méthanol ou azote liquide dans un cristalliseur).

Figure 23 : Schéma de l'appareil du point de congélation [9].

famille d'hydrocarbures : les paraffines (p), les naphtésnes(N) et les aromatiques( A), à partir de la connaissance de la température d'ébullition de ce corps pur.

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

$$T_{cong} = 1.24325772359.10^{-7}.T_{eb}^5 - 6.7176192338.10^{-5}.T_{eb}^4 + 0.013784265017.T_{eb}^3 - 1.32801564887 T_{eb}^2 + 59.8154375964 T_{eb} - 826.990282224 \quad (153)$$

Naphtésnes  $50 < T_{eb} < 185^{\circ}C$

$$T_{cong} = 5.42335360079.10^{-7}.T_{eb}^5 - 0.000335273453169.T_{eb}^4 + 0.0800058889636.T_{eb}^3 - 9.1314287506 T_{eb}^2 + 492.144165066 T_{eb} - 9651.996291. \quad (154)$$

Aromatiques  $80 < T_{eb} < 185^{\circ}C$

$$T_{cong} = 1.0131817942.10^{-5}.T_{eb}^4 - 0.0057182953388.T_{eb}^3 + 1.1981994297.T_{eb}^2 - 110.525004762 T_{eb} + 3965.68569807 \quad (155)$$

$T_{cong}$  : température de congélation en  $^{\circ}C$ ;

$T_{eb}$  : température d'ébullition en  $^{\circ}C$ .

## 2- Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR :

Pour les hydrocarbures purs lourds BOUAMRA et CHITOUR proposent une corrélation pour calculer la température de congélation pour chaque famille d'hydrocarbures : paraffines(P), naphtésnes(N), oléfines(O) et aromatiques(A) ayant une température d'ébullition comprise entre 200 et 350 $^{\circ}C$ , en se basant sur les données de l'API et du DIPPR.

### *Paraffines*

$$T_{cong} = 140.433 + 0.2755 T_{eb} - 1.3946.10^{-3} d \quad (156)$$

### *Naphtésnes*

$$T_{cong} = 3734.382 + 0.779 T_{eb} - 4775.7 d \quad (157)$$

### *Oléfines*

$$T_{cong} = -1622.82 - 0.136.T_{eb} + 2525.63.d \quad (158)$$

### *Aromatiques*

$$T_{cong} = 484.34 + 0.404.T_{eb} - 523.696.d \quad (159)$$

$T_{\text{cong}}$  : point de congélation en °K;

$d$  : densité du corps pur,

$T_{\text{eb}}$  : Température d'ébullition en °K.

### 3- Corrélation de ZIDELKHIR-CHITOUR : [9]

Sur la base des données de l'API, ces deux auteurs ont proposé une corrélation basée sur la valeur de l'incrément  $\text{CH}_2$  et qui donne le point de congélation en fonction du nombre d'atomes de carbone, et ce pour différentes familles d'hydrocarbures de  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{30}$ .

#### *Paraffines*

$$T_{\text{cong}} = -6.27752 + 40.7518.N - 2.12405.N^2 + 0.0548536.N^3 - 0.0005517.N^4 \quad (160)$$

#### *Naphtènes*

$$T_{\text{cong}} = 35.7197 + 11.5532.N + 0.840366.N^2 - 0.057836.N^3 + 0.000903194.N^4 \quad (161)$$

#### *Aromatiques*

$$T_{\text{cong}} = 803.747 - 168.923.N + 15.7131.N^2 - 0.573381.N^3 + 0.00733893.N^4 \quad (162)$$

#### *Oléfines*

$$T_{\text{cong}} = -50.0978 + 38.856.N - 1.4899.N^2 + 0.0252501.N^3 - 0.000130109.N^4 \quad (163)$$

$T_{\text{cong}}$  : température de congélation en °K

$N$  : nombre d'atome de carbone.

### 4- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et collaborateurs : [27]

Ces auteurs ont établi une corrélation donnant la température de congélation en fonction du nombre d'atome de carbone et ceci pour les n-paraffines, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes.

$$T_{\text{cog}} = a + \frac{b}{1 + (N_c / c)^d} \quad (164)$$

Les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $d$  sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudié. Leurs valeurs sont données dans le tableau : 24

Tableau 24: Valeur des constantes a, b, c et d. [27].

$T_c$ (°K)	a	b	c	d
paraffines	-770.53861	1180.7893	1.325327	-0.876837
naphthenes	42.738796	321.49759	10.277102	-2.0254526
aromatiques	162.20484	177.82081	15.485925	-3.7735526

$N_c$  est le nombre d'atome de carbone .

### 1-3-2- Mélange de corps purs :

Pour les mélanges de corps purs , la règle d'additivité peut en première approximation être appliquée.

$$T_{\text{congn}} = \sum X_i T_{\text{cong}i} / \sum X_i$$

$T_{\text{congn}}$  : point de congélation du mélange ;

$T_{\text{cong}i}$  : point de congélation du constituant i

$X_i$  : fraction molaire du constituant i.

### 1-3-3- Fractions pétrolières :

#### 1- Corrélation de RIAZI-DAUBERT : [25]

Pour les fractions pétrolières ayant des masses molaires comprises entre 140 et 800 g/mole, ces auteurs proposent la relation suivante:

$$T_{\text{cong}} = 234.8 \text{ SpGr}^{2.970566} M^{(0.61235-0.473575 \text{ SpGr})} \nu_{100}^{(0.310331-0.32834 \text{ SpGr})} \quad (165)$$

$T_{\text{cong}}$  : point de congélation de la fraction pétrolière en °R ;

$\nu_{100}$  : viscosité cinématique à 100 °F en cSt ;

M : masse molaire .

#### 2 - Loi d'additivité :

Nous pouvons appliquer la règle d'additivité, en considérant que la fraction pétrolière est un mélange de paraffines, de naphthènes et d'aromatiques .

$$T_{\text{cong}} = X_p T_{\text{congp}} + X_n T_{\text{congn}} + X_a T_{\text{conga}}$$

avec:

$X_p, T_{\text{congp}}$  : fraction molaire et le point de congélation de la paraffine.

$X_n, T_{\text{congn}}$  : fraction molaire et le point de congélation du naphthène ;

$X_a, T_{\text{conga}}$  : fraction molaire et le point de congélation de l'aromatique;

$T_{\text{cong}}$  : point de congélation de la fraction pétrolière .

Les points de congélation des différentes familles peuvent être calculés en utilisant les corrélations de BOUAMRA, KITOUS-CHITOUR selon l'intervalle de température. la composition de la fraction pétrolière peut être calculée par différentes corrélations .

## II- Le point d'aniline :

### II-1- Définition :

Le point d'aniline (PA) est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits à analyser sont complètement miscibles. La rupture de miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net.

Le point d'aniline est une relation avec l'aromaticité du produit .[7]

### II-2- Détermination expérimentale :

La détermination du point d'aniline, régi par la norme américaine ASTM D611-64. Pour déterminer le point d'aniline, nous avons utilisé le dispositif représenté sur la figure (24).

### II-3- Corrélations :

#### II-3-1-Corps purs:

##### 1- Corrélations de KITOUS-CHITOUR : [26]

KITOUS et CHITOUR proposent une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures paraffines(), naphènes (N) et aromatiques (A). Les données sont prises de l'API Technical Data Book.

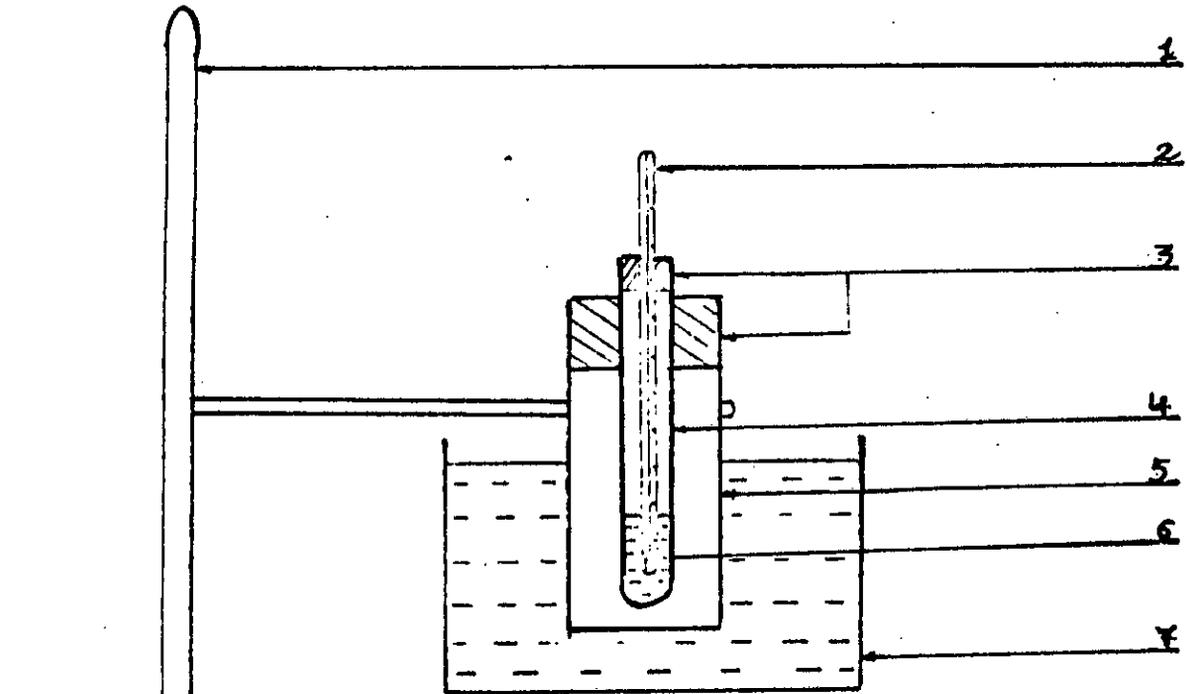
Ces corrélations sont valables pour des hydrocarbures dont les points d'ébullition n'excèdent pas en moyenne 185°C.

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

$$\text{PA} = -5.29054623844 \cdot 10^{-9} \cdot T_{\text{eb}}^5 - 2.89268479613 \cdot 10^{-6} \cdot T_{\text{eb}}^4 - 0.000600789639554 \cdot T_{\text{eb}}^3 - 0.0594427801177 \cdot T_{\text{eb}}^2 - 2.77262583657 \cdot T_{\text{eb}} - 116.988367606. \quad (166)$$

**Naphènes**  $50 < T_{\text{eb}} < 185^{\circ}\text{C}$

$$\text{PA} = -3.13913913596387 \cdot 10^{-8} \cdot T_{\text{eb}}^5 + 1.85889852732 \cdot 10^{-5} \cdot T_{\text{eb}}^4 - 0.00424060550941 \cdot T_{\text{eb}}^3 + 0.450993019136 \cdot T_{\text{eb}}^2 - 22.249927147 \cdot T_{\text{eb}} + 421.42192105. \quad (167)$$



- 1 : support;
- 2 : thermomètre;
- 3 : bouchon en liège;
- 4 : tube à essai;
- 5 : jaquette;
- 6 : substance;
- 7 : bain thermostaté.

Figure 53 . Schéma de principe du dispositif permettant de déterminer les points d'aniline de cyclohexane et de décane.

**Figure 24 : Schéma de l'appareil du point d'Aniline [9] .**

**Aromatiques**  $80 < T_{eb} < 185^{\circ}\text{C}$

$$PA = -2.28248909658 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^4 + 0.000132767370641 \cdot T_{eb}^3 - 0.0285984706283 \cdot T_{eb}^2 + 2.74435945329 \cdot T_{eb} - 112.168843723. \quad (168)$$

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

$T_{eb}$  : Température d'ébullition en  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2- Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR : [20]

Ces auteurs proposent une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures paraffines, nahtènes, oléfines et aromatiques ayant des températures d'ébullition comprises entre 200 et 340 $^{\circ}\text{C}$ . Les données sont prises de l' API.

$$\text{Paraffines} \quad PA = -14.60 + 0.191 T_{eb} + 1.218 \cdot 10^{-3} d \quad (169)$$

$$\text{Naphènes} \quad PA = 3914.8 + 0.586 \cdot T_{eb} - 5068.5 d \quad (170)$$

$$\text{Oléfines} \quad PA = -247.61 + 0.779 \cdot T_{eb} - 247.29 \cdot d \quad (171)$$

PA : en  $^{\circ}\text{C}$

$T_{eb}$  :  $^{\circ}\text{C}$

d : à 20  $^{\circ}\text{C}$

## 3- Corrélation de CHITOUR-SKANDER et collaborateurs : [27]

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

$$PA = a + \frac{b}{1 + (N_c / c)^d} \quad (172)$$

$P_A$ : point d'aniline ;

$N_c$  le nombre d'atomes de carbone.

Les constantes a, b, c, et d sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudié. Leurs valeurs sont données dans le tableau 25.

Tableau 25 : Valeurs des constantes a, b, c et d. [27].

PA (°C)	a	b	c	d
paraffines	333.64213	97.486266	22.396911	-2.0066929
naphtés	296.00338	97.638592	12.98634	-2.7272983
aromatiques	237.028	634.49156	50.006516	-2.3025448

### II-3-2- Les fractions pétrolières :

#### 1-Corrélation de R.P. WALSH et J.V. MORTIMER : [43]

$$PA = -204.9 - 1.498.N_{C50} + 100.5(N_{C50}^{(1/3)})/d \quad (173)$$

$N_{C50}$  : nombre d'atome de carbone de la normale paraffine ayant pour point d'ébullition la température correspondante à 50 % de l'intervalle de distillation de la fraction pétrolière;

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

d : densité de la fraction pétrolière à 20°C.

#### 2- Corrélacion de M.ROBERT : [35]

$$PA = (M - (1705.45.n + 792.93.d - 3287.0)) / 4.553 \quad (174)$$

PA : point d'aniline en °C;

M : masse molaire ;

d : densité ;

n : indice de réfraction .

#### 3- Loi d'additivité :

On peut utiliser les corrélacions de BOUAMRA-CHITOUR, KITOUS-CHITOUR et CHITOUR-SKANDER et collaborateurs, connaissant la composition des fractions pétrolières en écrivant :

$$P_{Am} = PA_p . X_p + PA_n . X_n + PA_a . X_a$$

où:

$PA_m$  : point d'aniline de la fraction pétrolière.

$PA_p, PA_n, PA_a$  : point d'aniline de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, une naphténe ou une aromatique.

$X_p, X_n, X_a$  : composition molaire de la fraction en paraffine , naphténe et aromatique.

### III-Teneur en matières minérales et organiques :

#### III-1- Teneur en eau et sédiments :

L'eau contenue dans le pétrole brut et les fractions pétrolières ou moins chargée en sels, émulsionnée avec une grande quantité de sable , asphaltènes et de vase inorganique comprenant du quartz , des oxydes de fer et débris de roches sédimentaires. [9]

La teneur en eau et sédiment se mesure par centrifugation du produit dilué dans du benzol, ou par extraction.

La norme utilisée : NF M07 - 020 , ASTM D96 et IP75. [3]

#### III-2- Teneur en soufre :

C'est la détermination de la teneur en dérivés soufrés : mercaptans, hydrogène sulfuré, sulfures, thiophènes, etc ... Le soufre est oxydé pendant la combustion et en présence de l'eau formée, il finit par se transformer en acide sulfurique dilué qui corrode les cheminées des installations de chauffage , les tuyaux d'échappement des moteurs et le moteur lui-même à l'arrêt.

Les spécifications de soufre ont également pour but de protéger l'utilisateur contre les mauvaises odeurs et la corrosion au stockage .[3], [45]

Les teneurs limites normalisées ( norme AFNOR administratives ) sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 26 :** Teneur en soufre des coupes pétrolières . [9] .

Coupe pétrolière	Teneur en soufre (%en masse)
Gaz liquéfié	< 0.005
Essence	< 0.200
supercarburant	< 0.150
Pétrole lampant	< 0.130
Gas-oil	< 0.900
Fuel--oil lourd	< 2.000
Fuel-oil domestique	< 90.700

#### III-3- Indice d'acidité minérale :

L'indice d'acidité minérale est la quantité de base, exprimée en milligramme de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides minéraux présents dans un gramme de produit.

Cet essai est régit par la norme NF T60-112

### III-4- L'indice de cétane :

#### III-4-1- Définition :

L'indice de cétane est un critère de qualité de combustion du gas-oil dans le moteur Diesel.

On a cherché une relation simple entre l'indice de cétane et la nature chimique du gas-oil en caractérisant ce dernier par deux propriétés facilement mesurables : la densité mesurée en °API et le point d'aniline exprimé en °F.

#### III-4-2- Corrélations :

Pour obtenir une indication de la tendance à l'auto-inflammabilité des gas-oils, on a proposé des formules utilisant des caractéristiques aisément mesurables ( densité, courbe de distillation).

##### 1- Equation d'ETHYL : [8]

La société Ethyl a proposé une formule de calcul de l'indice de cétane, plus appropriée à ces produits :

$$IC = 3.728 (API/10)^{0.832} (T_{\text{nav}}/100)^{0.919} \quad (175)$$

L'indice de cétane des paraffines augmente avec la longueur de la chaîne principale mais diminue avec le nombre et la complexité des ramifications.

Les oléfines présentent des indices de cétane inférieur à ceux des paraffines correspondants; La cyclisation tend à réduire le IC .

Les aromatiques se caractérisent par un comportement médiocre, atténué cependant lorsque la longueur des chaînes latérales augmente.

L'indice de cétane des gas-oils se situe dans la plage 40 - 60

#### B- Propriétés spécifiques calculées :

Pour une fraction pétrolière, on utilise pour la destination de ces propriétés, des abaques et des corrélations empiriques.

##### I- Facteur de caractérisation Kuop :

###### I-1- Définition :

NELSON, WATSON et MURPHY de la société U.O.P. (Universal Oil Products ), ont proposé en 1937 la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop .

$$Kuop = ( T_{ob} \text{ en } ^\circ R )^{(1/3)} / Sg(60^\circ/60^\circ F) \quad (176)$$

où :

Sg : specific gravity,

T<sub>eb</sub> : température d'ébullition en °R.

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts. [3]

Kuop ~13 : paraffines normales et les isoparaffines .

Kuop ~12 : hydrocarbures mixtes ou le cycle et la chaîne sont équivalents .

Kuop ~11 : naphènes purs ou aromatiques légèrement substitués .

Kuop ~10 : aromatiques purs .

## I-2- Corrélations :

### I-2-1- corps purs :

Il existe plusieurs corrélations du Kuop en fonction de la masse molaire et de la température d'ébullition.

### 1- Corrélation de KITOUS-CHITOUR : [26]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour les différentes familles d'hydrocarbures dont le point d'ébullition est inférieur à 200 °C, et ceci à partir des données de l'API.

#### *Paraffines*

$$K_{uop} = 2.4260137175 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^5 - 1.21846890315 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^4 + 2.15019659343 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 0.000119912635601 \cdot T_{eb}^2 - 0.00646445552237 \cdot T_{eb} + 13.5373346842 \quad (177)$$

#### *Naphènes*

$$K_{uop} = 1.4634239049210^{-9} \cdot T_{eb}^5 + 8.90359434991 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^4 - 0.000208788629793 \cdot T_{eb}^3 + 0.023427596214 \cdot T_{eb}^2 - 1.24158196238 \cdot T_{eb} + 35.7102193211 \quad (178)$$

#### *Aromatiques*

$$K_{uop} = 2.7176475926 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^4 + 1.48816796841 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^3 - 0.00299324196403 \cdot T_{eb}^2 + 0.271527551837 \cdot T_{eb} + 0.766235472432 \quad (179)$$

où :

T<sub>eb</sub> : en °C.

## 2- Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR : [20]

Ces auteurs ont proposé une corrélation de type  $Kuop = f(T_{eb}, d)$  pour chaque famille d'hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 200 et 400°C. Les données de base sont de l'API

$$\text{Paraffines } Kuop = 11.07003 + 3.335759 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 2.159892 \cdot 10^{-6} \cdot d \quad (180)$$

$$\text{Naphtés } Kuop = 36.35006 + 0.0080817 \cdot T_{eb} - 34.95683 \cdot d \quad (181)$$

$$\text{Aromatiques } Kuop = 13.54416 + 6.185766 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} - 6.127023 \cdot d \quad (182)$$

$$\text{Oléfines } Kuop = 18.72537 + 5.731715 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} - 11.6137 \cdot d \quad (183)$$

où  $d$  est la densité à 20°C et  $T_{eb}$  est la température d'ébullition en °K.

## 3-Corrélation de CHITOUR-SKANDER et collaborateurs : [27]

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

$$Kuop = a + b \cdot N_c + c \cdot N_c^2 + d \cdot N_c^3 + e \cdot N_c^4 \quad (184)$$

$Kuop$  : facteur de caractérisation de WATSON

$N_c$  : le nombre d'atome de carbone

Les constantes  $a, b, c, d$  et  $e$  sont des paramètres qui dépendent de la propriété et de la famille chimique de l'hydrocarbure étudié. Leurs valeurs sont données dans le tableau 27 :

Tableau 27 : valeurs des constantes  $a, b, c$  et  $d$ . [27].

$Kuop$	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
paraffines	13.909486	-0.33650895	0.030147353	-0.0010181378	$1.2308944 \cdot 10^{-5}$
naphtés	9.6887212	0.28659891	-0.011657066	0.00028317483	$-2.9508618 \cdot 10^{-6}$
aromatiques	6.9049661	0.65480276	-0.03461062	0.00095134234	$-1.031009 \cdot 10^{-5}$

### 1-2-2- Fractions pétrolières :

#### 1-Relation de WATSON : [3]

Nous pouvons utiliser la relation de WATSON pour déterminer le  $Kuop$  d'une fraction pétrolière.

## 2- La règle d'additivité :

Si nous connaissons la composition  $X_p$ ,  $X_n$ ,  $X_a$ , nous pouvons appliquer la règle d'additivité en écrivant :

$$Kuop = X_p (Kuop)_p + X_n (Kuop)_n + X_a (Kuop)_a$$

## II- Le rapport C/H :

### II-1- Définition :

La valeur du rapport C/H caractérise un hydrocarbure au même titre que la densité. Les molécules paraffiniques ont un rapport H/C élevé alors que dans les formes aromatiques, il est faible.

### II-2- Corrélations :

#### II-2-1- Mélange de corps purs et fractions pétrolières :

##### 1-Corrélation de RIAZI-DAUBERT : [25]

RIAZI et DAUBERT ont proposé des corrélations donnant le rapport massique C/H en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity .

- Pour  $70 < M < 300$  et  $26.7 < T_{ob} < 343^\circ\text{C}$

$$C/H = 17.220 \cdot \exp(8.25 \cdot 10^{-3} \cdot T_{ob} + 16.94 \cdot Sg - 6.94 \cdot 10^{-3} \cdot T_{ob} Sg) \cdot T_{ob}^{-2.725} Sg^{-6.788} \quad (185)$$

- Pour  $300 < M < 600$  et  $343 < T_{ob} < 538^\circ\text{C}$

$$C/H = 3.408 \cdot 10^{-2} \exp(4.684 \cdot 10^{-3} \cdot T_{ob} + 103.12 \cdot I - 0.0152 \cdot T_{ob} \cdot I) \cdot T_{ob}^{-0.786} I^{21.567} \quad (186)$$

avec :

$$I = 2.341 \cdot 10^{-2} \exp(6.461 \cdot 10^{-4} \cdot T_{ob} + 5.144 \cdot Sg - 3.289 \cdot 10^{-4} \cdot T_{ob} \cdot Sg) \cdot T_{ob}^{-0.407} Sg^{-3.333} \quad (187)$$

**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

## Introduction

Cette partie expérimentale consiste en l'étude du pétrole brut Algérien RA1K qui est un mélange de bruts provenant de la région de Hassi-Messaoud.

Nous avons effectué une analyse préliminaire de ce pétrole afin de déterminer ses principales caractéristiques par des essais normalisés. Ensuite nous avons procédé à la distillation TBP qui a permis de recueillir 49 fractions pétrolières.

Nous avons choisi dix fractions pétrolières et les avons étudié par des méthodes expérimentales appropriées.

En deuxième partie nous avons procédé à une analyse qualitative et quantitative des gaz et de quelques fractions pétrolières par la chromatographie en phase gazeuse pour avoir une idée sur la composition et calculé cette dernière à partir des corrélations proposées par différents auteurs et choisir celle qui donne l'écart le plus faible par rapport à la CPG.

Nous avons exposé pour chaque propriété, les méthodes numériques de calcul élaborées, et ce afin de comparer les résultats obtenus à l'expérience et tirer par la suite la corrélation la plus adéquate.

Et enfin en utilisant des logiciels de lissage tels que le GRAPHER, nous avons corrélé la majorité de nos résultats expérimentaux en fonction de la température d'ébullition et de la spécific gravity.

## **I- ANALYSES PRELIMINAIRES DU PETROLE BRUT RA1K:**

### **I-1- Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut RA1K :**

Les propriétés physico-chimiques du pétrole brut RA1K sont obtenues en effectuant des analyses dont la majorité obéissent à des normes. Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 1.

#### **Commentaire :**

Le pétrole brut RA1K se classe dans la catégorie des bruts légers paraffiniques sur la base du facteur de caractérisation ( $Kuop = 11.96$ ), c'est un brut de densité 0.7984 à 15°C et 45.7 °API et de viscosité cinématique 2.85 Cst à 20 °C.

Le brut RA1K se caractérise par l'absence d'eau et de sédiments et par son bas point d'écoulement -35 °C.

L'examen des valeurs de viscosité à 20 °C et 37.8°C ainsi que la valeur du point d'écoulement mène à conclure qu'il s'agit d'un pétrole à prédominance paraffinique.

Sa faible teneur en soufre avec un pourcentage de 0.0654 en poids, évitera des opérations de désulfuration ultérieures .

**Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut RAIK**

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 15°C	0.7984	densimètre électronique
API	45.7	DMA 601-PAAR
Viscosité cinématique en Cst à 20°C	2.85	Viscosimètre Cannon -Fenske (norme AFNOR NF T60-100 )
à 37.8°C	2.06	
à 50°C	0.94	
Tension de vapeur REID en Psia	12.2	Norme AFNOR NF M07-007
Teneur en eau par extraction (en %Vol)	0	Norme AFNOR NF M07 - 045
Teneur en sédiment (%poids)	0	Norme AFNOR
Point d'éclair en vase clos(°C)	< 15°C	NF 407-020
Point d'écoulement en °C	-35°C	
Point de congélation en °C	-38°C	
Indice d'acidité	0.375mg KOH/g	Norme AFNOR NF T60-105
Teneur en soufre (% poids)	0.0654	Norme AFNOR NF T60- 112 Sulfur-in-oil Analyzer norme 42-94 ASTM
Résidu Conradson ( % en poids)	0.36	Norme AFNOR
Poids moléculaire ( g/mole)	165	NF T60-116
Facteur de caractérisation Kuop	11.96	

## I-2- Distillation ASTM du pétrole brut: (Norme AFNOR NF M 07-002)

La distillation ASTM s'est faite dans un appareil normalisé ( Automatic standard distillation apparatus ), en utilisant 100 cm<sup>3</sup> de pétrole brut. Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau 2.

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

Tableau 2 : Distillation ASTM du pétrole brut RA1K

### Commentaire :

La courbe de distillation ASTM est donnée en figure 1.

Le point initial de cette distillation est de 30°C. Le pourcentage volumique distillé à 200 °C est de 40 %, donc on peut considérer que le brut RA1K comme riche en essence le comparant au pétrole HRS 162 de Hassi R'Mel (20 %). Le pourcentage total distillé est de 70 % de la charge initiale, ce qui mène à dire que ce pétrole a une faible proportion en produits lourds.

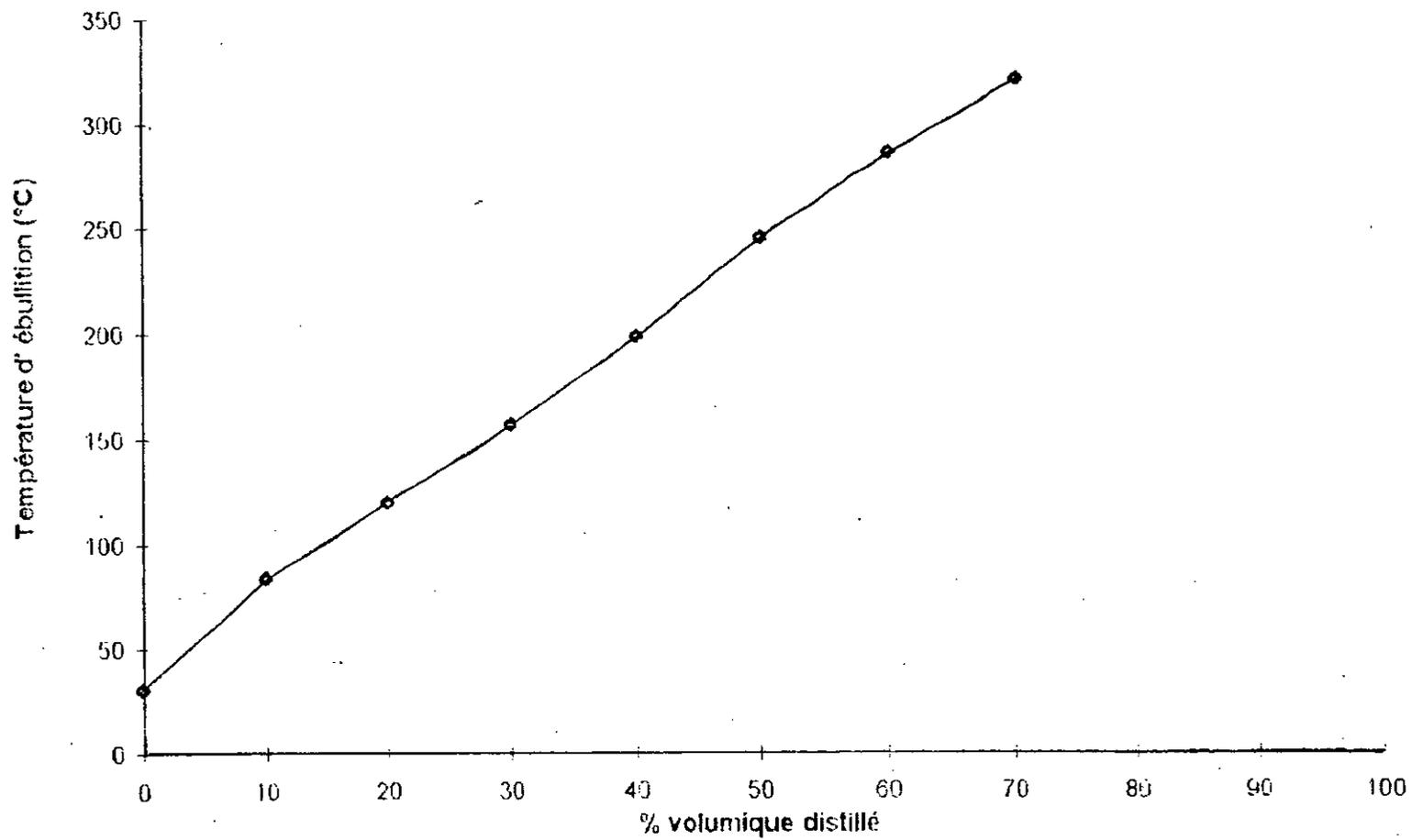


FIGURE 1 - Courbe de la distillation ASTM

### I-3- Distillation TBP du pétrole brut RA1K :

La distillation TBP du pétrole brut RA1K a été faite dans un appareil de distillation Fisher-Autodest model 800 (voir caractéristiques en annexe).

La distillation TBP s'est effectuée en deux étapes :

-sous pression atmosphérique.

-sous un vide de 40 mmHg, ensuite à 10 mmHg.

#### 3-1- Distillation atmosphérique :

Les conditions dans lesquelles s'est déroulée la distillation atmosphérique sont les suivantes:

Masse de la charge : 3573.0 g

Volume de la charge : 4495.5 cm<sup>3</sup>

Pression atmosphérique : 760 mmHg

Taux de reflux : 5 / 25

Les quantités de gaz piégés ainsi que les pertes sont évaluées à :

- Poids des gaz : 119.7 g soit 4.56 % du poids total.

- Poids des pertes : 11.1 g soit 0.31 % du poids total.

Le tableau 3 : donne les résultats de la distillation atmosphérique .

FP	T(°C) à 760 mmHg	%Poids	% Poids cumulé	d à 15°C	n 20 °C	% volume	% vol cum
PI	<15	4,56	4,56	-	-	4,93	4,93
1	65	3,43	7,99	0,6504	1,3689	4,21	9,14
2	70	1,33	9,32	0,6719	1,3796	1,58	10,72
3	75	1,23	10,55	0,6776	1,3827	1,45	12,17
4	80	1,61	12,16	0,6864	1,3867	1,87	14,04
5	85	0,68	12,84	0,6977	1,3914	1,78	15,82
6	90	1,49	14,33	0,7049	1,3978	1,69	17,51
7	95	0,95	15,28	0,7113	1,4009	1,07	18,58
8	100	1,05	16,33	0,716	1,4033	1,18	19,76
9	105	1,23	17,56	0,7207	1,4063	1,36	21,12
10	110	1,27	18,83	0,7266	1,4102	1,4	22,52

11	115	1,36	20,19	0,7321	1,4131	1,48	24
12	120	2,14	22,33	0,737	1,4152	2,32	26,32
13	125	1,26	23,59	0,7422	1,4184	1,36	27,68
14	130	1,48	25,07	0,7466	1,4205	1,58	29,26
15	135	0,72	25,79	0,7513	1,4231	0,77	30,03
16	140	2,11	27,9	0,7529	1,4244	2,24	32,27
17	145	0,29	28,19	0,7617	1,4293	0,3	32,57
18	150	0,32	28,51	0,7657	1,4317	0,33	32,9
19	155	0,54	29,05	0,7692	1,4334	0,56	33,46
20	160	1,02	30,07	0,771	1,4344	1,06	34,52
21	165	2,11	32,18	0,7694	1,4354	2,18	36,7
22	170	1,59	33,77	0,7732	1,4377	1,63	38,33
23	175	1,29	35,06	0,7762	1,4392	1,32	39,65
24	180	1,99	37,05	0,7793	1,4406	2,03	41,68
25	185	0,117	38,22	0,7832	1,4425	1,19	42,87
26	190	0,72	38,94	0,7866	1,4439	0,73	43,6
27	195	0,89	39,83	0,7887	1,445	0,9	44,5
28	200	1,02	40,85	0,7902	1,4454	1,03	45,53
29	205	1,28	42,13	0,7926	1,4468	1,28	46,81
30	210	1,3	43,43	0,7955	1,448	1,3	48,11
31	215	0,9	44,33	0,7978	1,4492	0,9	49,01
32	220	1,24	45,75	0,8105	1,4551	1,22	50,23

**Tableau N°3 : Distillation atmosphérique du pétrole brut RA1K .**

Cette distillation est effectuée jusqu'à l'apparition de fumées; Signe de début d'un cracking thermique du résidu, à cet instant, on note une température de 220°C en tête de colonne, et qui est de 320°C dans le ballon.

### 3-2- Distillation sous vide :

Pour éviter le cracking, il faut avoir recours à la distillation sous vide. On reprend le résidu atmosphérique sous une pression de 40 mmHg et ensuite sous un vide de 10 mmHg.

Les conditions dans lesquelles se sont déroulées les distillations sous vide sont les suivantes :

- La charge du résidu atmosphérique : 1314.91 g;

- Domaine de température :

220°C -320°C : distillation sous un vide de 40 mmHg.

320°C-380 °C : Distillation sous un vide de 10 mmHg.

- Le taux de reflux est de 5 / 25.

La distillation sous vide à 40mmHg a donné les résultats du tableau N° 4 :

FP	T(°C) à 760 mmHg	%Poids	% Poids cumulé	d à 15°c	n 20 °C	% volume	% vol cumulé
32	220	1,24	45,57	0,8105	1,4551	1,22	50,23
33	230	1,72	47,29	0,8107	1,4555	1,69	51,92
34	240	2,45	49,74	0,8156	1,459	2,39	54,31
35	250	2,43	52,17	0,8204	1,4621	2,36	56,67
36	260	2,15	54,32	0,8275	1,4658	2,07	58,74
37	270	1,47	55,79	0,8282	1,4667	1,41	60,15
38	280	2,29	58,08	0,8327	1,4689	2,19	62,34
39	290	1,62	59,7	0,8347	1,4692	1,54	63,88
40	300	2,31	62,01	0,8364	1,47	2,2	66,08
41	310	0,99	63	0,847	1,4721	0,93	67,01
42	320	2,41	65,41	0,8484	1,4763	2,26	69,27

Tableau N° 4 : Distillation sous 40 mmHg du pétrole brut RA1K .

Une fois encore il y'a apparition des fumés et ceci à une température de 320°C en tête de colonne, ( 420°C dans le ballon ), début du cracking des molécules assez lourdes.

On effectue alors une distillation sous un vide poussé de 10 mmHg, dont le bilan est donné dans le tableau suivant 5.

FP	T (°C) à 760 mmHg	poids	% poids cumulé	d à 15 °C	n 20 °C	%volume	%volume cumulé
42	320	2,41	65,41	0,8484	1,4763	2,26	69,27
43	330	2,16	67,57	0,8522	1,4789	2,02	71,29
44	340	2,27	69,84	0,8567	1,4811	2,11	73,4
45	350	1,14	70,98	0,8613	1,4841	1,05	74,45
46	360	0,74	71,72	0,8634	1,4843	0,68	75,13
47	370	1,31	73,03	0,8647	1,4852	1,2	76,33
48	375	1,59	74,62	0,8667	1,4882	1,46	77,79
49	380	0,7	75,32	0,8689	1,4885	0,64	78,43
residu	380+	24,68	100	0,9104	-	21,57	100

**Tableau 5 : Distillation sous 10 mmHg du pétrole brut RA1K .**

Quand la température en tête de colonne est de 380 °C, la température dans le ballon est de 450°C. Nous sommes donc, arrivés à la limite au delà de laquelle il n'est plus possible de distiller si nous voulons éviter le cracking des molécules lourdes.

#### **Commentaires :**

Au début de la distillation TBP, nous avons eu recours à un dégazage du brut, et on a récupéré les gaz dissous avec un pourcentage de 4.56 % du poids de la charge totale .ces gaz qui n'ont pas été condensés ont été recueillis pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse.

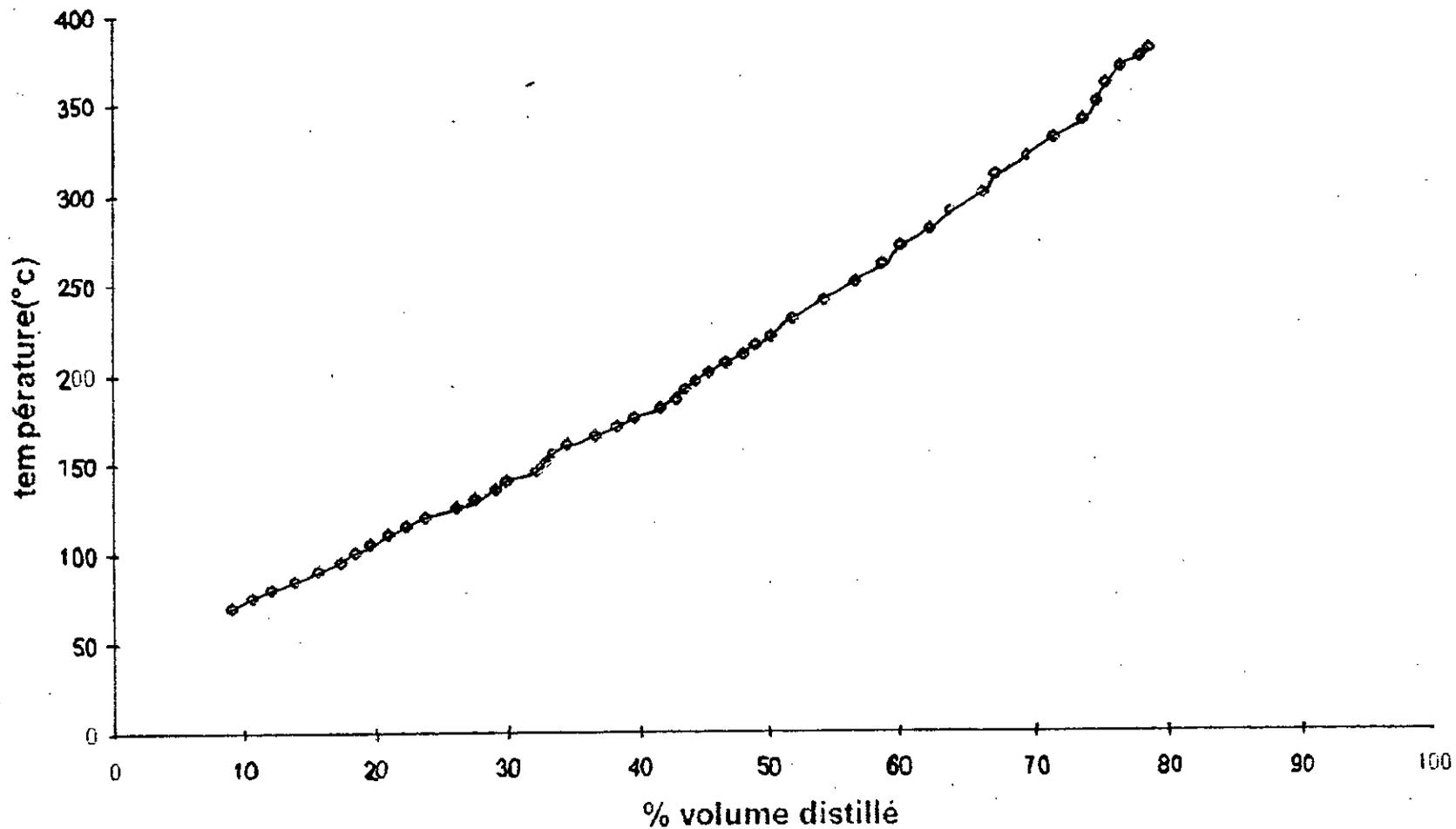
Cette première distillation est effectuée sous pression atmosphérique , et elle est arrêtée à 220°C au sommet de la colonne, ( 320°C dans le ballon ) pour ne pas cracker le résidu atmosphérique.

Nous avons recueilli 32 fractions pétrolières de 5°C d'écart. Ensuite on a poursuivi la distillation sous un vide poussé et ceci en deux étapes :

\* la première à 40 mmHg, a permis de continuer la distillation jusqu'à 320°C et de recueillir 11 fractions pétrolières de 10°C d'écart.

\* la deuxième effectuée à 10mmHg jusqu'à 380°C et elle n'a fourni quand à elle que 8 fractions pétrolières de 10°C d'écart.

FIGURE 2 - Courbe de distillation TBP du pétrole brut RA1K .



Sur 3573.0g de charge initiale, nous avons recueilli 2691.18g de distillat, la masse du résidu sous vide obtenue est de 881.81g les pertes sont évaluées à 0.01 g, ce qui correspond à 0.36% par rapport au poids de la charge totale.

Les pertes relativement faibles pourraient être dues à :

- La fuite des légers lors de la distillation atmosphérique.
- aux fuites causées par le système assurant le vide.
- mauvais échantillonnage.

D'après le découpage cité dans la partie théorique, nous avons procédé à un découpage du brut RA1K qui se présente comme suit :

- \* Une fraction légère ( essence légère + essence lourde ) dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 200 °C et représente un pourcentage volumique distillé de 45.53 %.
- \* Une fraction du type kérosène dont le point d'ébullition est inférieur ou égale à 240 °C, avec un pourcentage volumique distillé de 8.78 %.
- \* Une fraction gas-oil ayant un point d'ébullition inférieur à 360 °C et un pourcentage volumique distillé de 20.82 %.
- \* Une fraction fuel ayant le point d'ébullition inférieur 360 °C, représentant un pourcentage volumique distillé de 3.3 %.
- \* Un résidu dont la température d'ébullition est supérieur à 380 °C représentant un pourcentage volumique distillé de 21.57 %.

## II-Détermination de la composition des fractions pétrolières issues de pétrole brut RA1K par chromatographie en phase gazeuse et par calcul :

### Introduction :

La méthode expérimentale utilisée pour la détermination de la composition des fractions pétrolières issues de la distillation TBP du pétrole brut RA1K est la chromatographie en phase gazeuse. Les types de chromatographes utilisés, les différentes conditions opératoires et les chromatogrammes obtenus sont donnés ci dessous .

### II-1- Analyse des gaz :

L'analyse des gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse, sous les conditions suivantes :

- Type de chromatographe Hewlett-Packard .HP 58 90 .

-Colonne :

Type : remplie

Phase stationnaire : huile silicone DC200 .

Diamètre intérieur : 2.4 mm .

Longueur : 9m .

Température : 120 °C .

-Température de la chambre d'injection : 200°C .

- Gaz vecteur : hydrogène ( 25 cc / min ) .

- Detecteur :

Type : catharomètre .

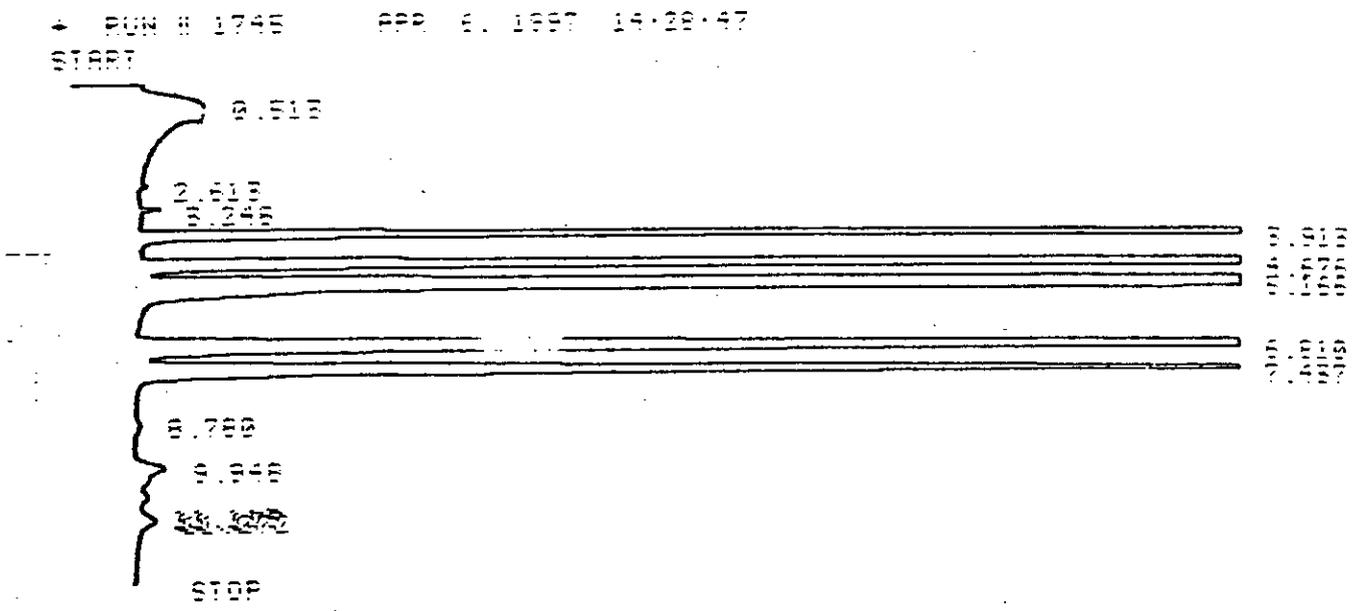
Température : 200 °C .

Le chromatogramme obtenu ainsi que les résultats de l'analyse sont donnés respectivement dans la figure 3 et le tableau 6 .

**Tableau 6 : Résultats de l'analyse des gazs**

Constituants	% poids P/R CS-	%poids P/R brut
Ethane	0.03	0.001
propane	9.98	0.46
iso butane	14.30	0.65
n butane	59.98	2.74
iso pentane	10.06	0.46
n pentane	5.63	0.26
iso Hexane	0.01	0.001
n Hexane	0.01	0.001
Total	100.00	4.57

Figure: 3 - Chromatogramme des gaz



## II-2- Analyse des fractions pétrolières issues de la distillation TBP du pétrole brut RA1K :

Cette étude a consisté en l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des 9 fractions pétrolières issues de la distillation TBP du pétrole brut RA1K, puis au calcul de leurs principales propriétés physiques moyennant différentes méthodes de calcul.

Nous avons obtenu pour chaque fraction injectée un chromatogramme présentant une multitude de pics.

Les conditions opératoires dans lesquelles se sont déroulées ces analyses sont les suivantes :

-Type du chromatographe utilisé : TRACOR 560 .

-Colonne :

-Type : capillaire

Phase stationnaire : squalane

Diamètre intérieur : 0.32 mm

Longueur : 60 m

Programmation de température : 2 °C / min

Température initiale = 40 °C

-Température de la chambre d'injection = 160 °C

-Gaz vecteur utilisé : azote ( 1cc/min)

-DéTECTEUR : à ionisation de flamme .

Température : 170 °C

-Volume de l'échantillon injecté = 1 µl

Pour l'identification, nous avons utilisé la méthode des indices de KOVATS, pour cela, nous avons injecté trois mélanges d'hydrocarbures : les n-alcanes de  $C_3$  à  $C_{12}$ , pour les naphtés nous avons mis le  $C_{10}$  cyclique, le butyl cyclohexane, le cyclooctane, le méthyl cyclopentane, le méthyl cyclohexane et en fin le cyclohexane et un mélange d'aromatique qui contient le butyl benzène, le benzène et l'éthylbenzène.

L'injection de ces trois mélanges s'est faite dans les mêmes conditions que celles des fractions pétrolières analysées .

Nous avons tracé le logarithme de la température d'ébullition des étalons en fonction de l'indice de KOVATS qui est défini par :

$$I_k = 100 n$$

où n est le nombre d'atome de carbone des familles d'hydrocarbure (étalons).

Ensuite , ayant calculé l'indice de KOVATS des pics par la formule suivante :

$$I_r = 100 (tr)_x - (tr)_n / (tr)_{n+1} - (tr)_n + 100n$$

Pour les indices de KOVATS  $I_r$ , calculés, nous avons lu la température d'ébullition correspondante sur les courbes d'étalonnage.

Ainsi, disposant des tables de l'API project 44, nous avons tenté d'attribuer à chaque pic un hydrocarbure qui correspond à la température lue.

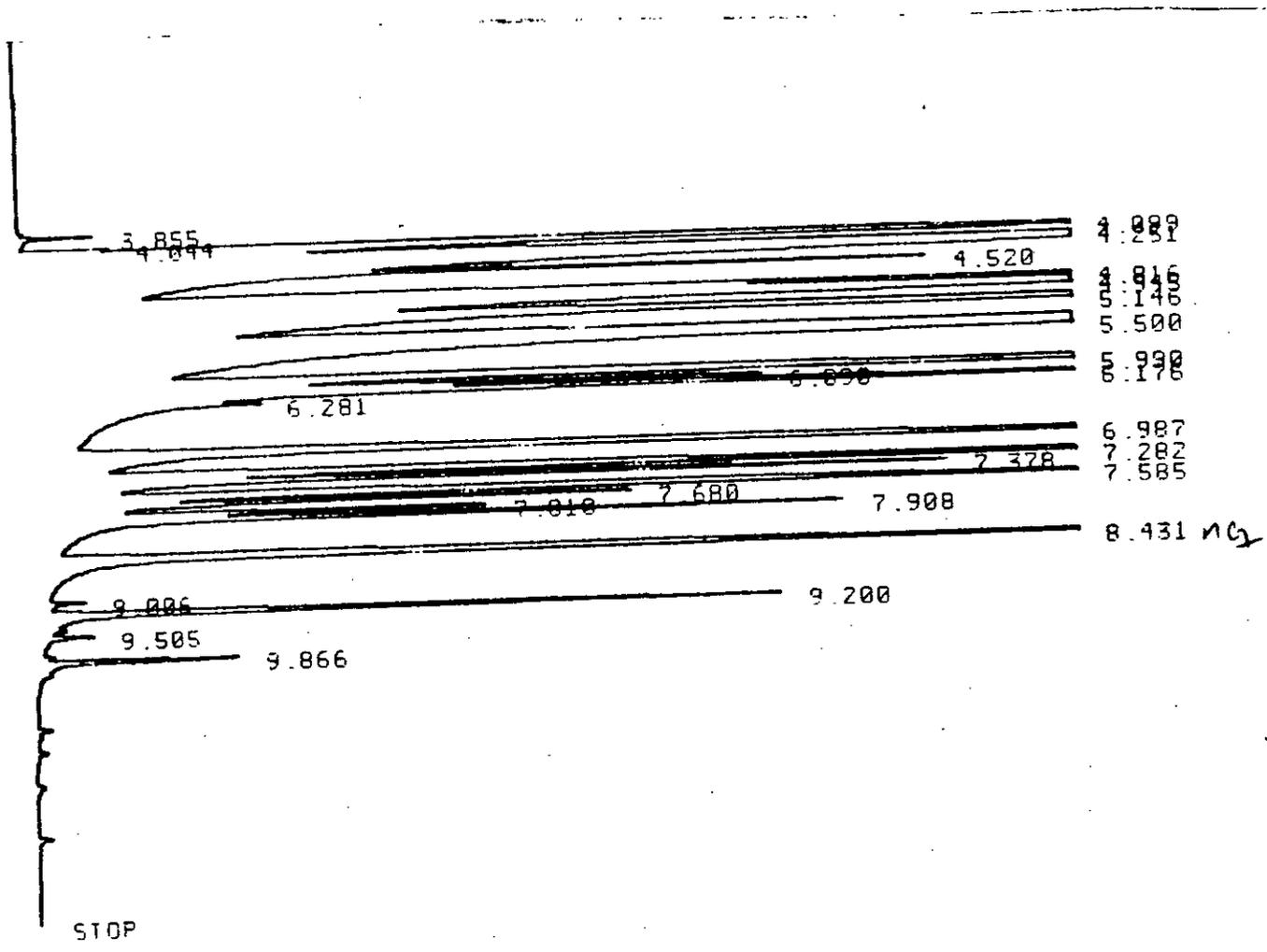
Nous donnons un exemple d'identification de la fraction 2 , les résultats obtenus et le chromatogramme de cette analyse sont donnés dans le tableau 7 et le diagramme 3' respectivement.

**Tableau 7 : Résultats de l'analyse par CPG de la fraction 2 .**

N ° pic	Constituant	formule	Tr (mn)	Teb (°C)	% massique
2	nC <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.044	-0.5	0.02191
3	iC <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.099	27.852	6.52663
4	nC <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.251	36.07	21.2988
5	2,2 DM C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.520	49.74	0.57188
6	2,3 DMC <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.816	57.988	1.2457
7	2MC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.945	60.271	13.76982
8	3MC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.146	63.282	6.50881
9	nC <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.500	68.74	23.28522
10	Mcy C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5.99	71.81	5.26048
11	2,4 DM C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6.09	80.5	0.83560
12	Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.176	80.1	2.38309
13	2,2 DM C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6.987	79.197	3.81853
14	cy C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7.282	80.74	3.18480
15	2MC <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7.378	90.052	1.38571
16	2,3 DMC <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7.585	89.784	2.96394
17	3MC <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7.680	91.85	0.73003
18	1,3 Dmcy C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	7.810	91.86	0.55734
19	1,2DM cy C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	7.908	91.86	1.15565
20	nC <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	8.431	98.42	2.81743
21	2,2 DM C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	9.006	106.84	0.05463
22	Mcy C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	9.200	100.9	1.18778
23	2,5 DMC <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	9.505	109.10	0.06792
24	1,2,4TMcyC <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	9.066	109.3	0.29696

La composition a été obtenue par CPG, et ce, pour les 9 fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K. Ces résultats nous ont permis de tirer les corrélations qui donnent les résultats les plus proches de celles obtenus par la CPG.

Figure: 5  
Chromatogramme de la Fraction 2



Le tableau 8 donne les valeurs de la composition globale des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K déterminées par l'expérience ( CPG ) et par calcul (corrélations ).

**Tableau 8 : Valeurs de la composition globale des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K**

FP	CPG	n.d.PA	% Err	RIAZLD 2	%Err	EL-HADI.CHITOUR	%Err
2							
Xp=	85.97	66.75	22.35	78.4	8.80	79.69	7.30
XN=	11.46	28.61	59.9	17.24	50.43	17.4	51.8
XA=	2.38	4.63	94.53	4.35	82.77	3.10	30.25
5							
Xp=	76.79	61.83	19.48	68.56	10.71	66.58	13.29
XN=	20.53	31.25	52.68	18.33	10.71	19.42	5.40
XA=	2.67	5.66	111.9	4.76	78.95	4.22	58.05
10							
Xp=	60.75	55.27	9.02	64.07	5.46	53.63	11.17
XN=	26.29	35.73	35.9	22.18	15.63	25.3	3.76
XA=	12.20	8.9	27.05	13.74	12.62	13.35	9.42
14							
Xp=	57.69	56.64	1.82	58.82	1.96	55.20	4.32
XN=	25.90	32.14	24.09	24.14	6.79	28.74	0.96
XA=	16.40	11.22	31.58	17.03	3.84	16.04	2.19
18							
Xp=	65.83	56.33	14.43	53.82	18.24	56.23	14.58
XN=	22.51	30.47	35.36	25.83	14.75	29.12	29.36
XA=	11.65	13.18	13.13	20.34	74.6	17.52	50.38
20							
Xp=	54.89	76.89	40.1	52.36	4.61	55.54	1.18
XN=	27.29	16.39	39.94	26.20	3.99	24.59	9.89
XA=	17.83	6.71	62.36	21.43	20.19	18.36	2.97

FP	CPG	n.d.PA	% Err	RIAZI.D 2	%Err	EL-HADI CHITOUR	%Err
23							
Xp=	55.54	78.88	42.02	50.84	8.46	55.18	6.48
XN=	17.09	13.03	23.75	26.72	56.35	25.72	50.49
XA=	26.29	8.08	69.26	22.43	14.68	19.16	27.12
24							
Xp=	53.29	82.08	54.02	50.01	6.15	55.48	4.11
XN=	25.70	11.17	56.53	27.1	5.45	25.82	0.46
XA=	20.43	6.74	67.0	22.9	12.01	18.92	7.39
28							
Xp=	47.85	88.16	84.24	47.06	1.16	55.33	15.63
XN=	22.72	7.03	69.05	28.15	23.8	25.22	11.00
XA=	24.25	4.80	80.20	24.78	2.18	18.92	21.98
Emoy <sub>p</sub>			31.94		2.26		8.67
Emoy <sub>N</sub>			44.13		20.87		18.12
Emoy <sub>A</sub>			61.9		33.53		23.3

La corrélation proposée par EL-HADI et CHITOUR semble donner l'écart le moins important par rapport à l'expérience (CPG), suivi de la méthode de RIAZI-DAUBERT (2).

L'erreur est d'autant plus importante que la valeur de la composition est faible, c'est le cas de la composition de l'aromatique.

Cependant, ces résultats restent approximatifs, vu que l'identification est une opération délicate et que nous n'avons pu identifier avec certitude que les normales paraffines présentes dans les fractions pétrolières.

L'identification des paraffines ramifiées, des naphènes et des aromatiques n'a été quand à elle que très approximative. Cette analyse aurait été plus rigoureuse si nous avons pu effectué une analyse CPG couplée à la spectroscopie de masse.

D'autre part nous avons calculé l'écart entre la valeur de la composition calculé par la corrélation de RIAZI DAUBERT et celle calculée par la corrélation d' EL HADI-CHITOUR.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 9 .

**Tableau 9 : Valeurs de la composition des fractions pétrolières calculées .**

FP	Composition	RIAZI-DAUBERT(2)	EL HADI-CHITOUR	Err%
2	X <sub>p</sub>	78.4	79.69	1.6
	X <sub>N</sub>	17.24	17.4	0.9
	X <sub>A</sub>	4.35	3.10	28
5	X <sub>p</sub>	68.56	66.58	2.8
	X <sub>N</sub>	18.33	19.42	5.9
	X <sub>A</sub>	4.76	4.22	11.3
10	X <sub>p</sub>	64.07	53.63	16.29
	X <sub>N</sub>	22.18	25.3	14.06
	X <sub>A</sub>	13.74	13.35	2.83
14	X <sub>p</sub>	58.82	55.20	6.15
	X <sub>N</sub>	24.14	28.74	19.05
	X <sub>A</sub>	17.03	16.04	5.8
18	X <sub>p</sub>	53.82	56.23	4.47
	X <sub>N</sub>	25.83	29.12	12.73
	X <sub>A</sub>	13.13	17.52	33.43
20	X <sub>p</sub>	40.1	55.54	38.5
	X <sub>N</sub>	39.94	24.59	38.43
	X <sub>A</sub>	62.36	18.36	70.5
23	X <sub>p</sub>	42.02	55.18	31.3
	X <sub>N</sub>	23.75	25.72	8.29
	X <sub>A</sub>	69.26	19.16	72.33
24	X <sub>p</sub>	54.02	55.48	2.7
	X <sub>N</sub>	56.53	25.48	54.32
	X <sub>A</sub>	67.0	18.92	71.76
28	X <sub>p</sub>	84.24	55.33	34.3
	X <sub>N</sub>	69.05	25.22	63.47
	X <sub>A</sub>	80.20	18.9	76.4
Emoy <sub>p</sub>				15.34
Emoy <sub>N</sub>				24.12
Emoy <sub>A</sub>				41.36

Les valeurs trouvées montrent les écarts calculés par rapport à la corrélation de RIAZI DAUBERT 2, cependant les écarts enregistrés sont assez importants surtout pour la composition aromatique et les fractions 20, 23, 24, et 28.

### III- Evaluation des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K :

Pour chaque propriété nous proposons en moyenne trois corrélations, et nous les comparons aux valeurs expérimentales quand elles sont disponibles; Dans d'autre cas nous les comparons entre elles.

Le but de ces comparaisons, est de montrer dans quelle mesure on peut éviter l'expérience, en appliquant la corrélation la plus adéquate.

#### III-1- Propriétés classiques :

##### 1-1- La masse molaire:

Pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K étudiées par CPG, nous avons mené notre étude sur la propriété masse molaire comme suit : nous avons pris pour référence la masse molaire obtenue par CPG « propriété additive », et nous l'avons comparé à une série de corrélations afin d'en tirer la meilleure, qui sera utilisée ensuite pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières non étudiées par la CPG. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Valeurs de la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K

FP	MM (CPG)	MM <sub>1</sub>	MM <sub>2</sub>	MM <sub>3</sub>	MM <sub>4</sub>	MM <sub>5</sub>	MM <sub>6</sub>	E <sub>1</sub> %	E <sub>2</sub> %	E <sub>3</sub> %	E <sub>4</sub> %	E <sub>5</sub> %	E <sub>6</sub> %
5	94,82	95,76	106,7	97,38	96,03	95	102	0,99	12,52	2,69	1,27	0,18	7,57
10	103,1	102,09	117,18	108,36	108,54	106	109	0,97	13,65	5,10	5,27	2,81	5,72
14	108,6	107,45	126,19	117,88	119,42	119	114	1,05	16,19	8,54	9,96	9,57	4,97
18	129,37	113,1	135,76	127,78	130,86	126	124	12,5	4,93	1,22	1,15	2,60	4,15
20	127,35	116,04	141,11	133,57	137,45	130	127,6	8,88	10,80	4,88	7,93	2,08	0,19
23	156,55	120,58	149,77	142,96	148,11	144	150	22,9	4,33	8,68	5,39	8,01	4,18
24	153,5	122,14	152,63	145,89	151,5	150	151	20,4	0,56	4,95	1,30	2,28	1,62
28	160,2	128,56	164,72	158,16	165,72	162	159	19,7	2,82	1,27	3,44	1,12	0,74

MM<sub>1</sub> : corrélation donnée par le projet ASPEN (N °2) ;

MM<sub>2</sub> : corrélation donnée par l' API ;

MM<sub>3</sub> : corrélation de RIAZI et DAUBERT (1980) ;

MM<sub>4</sub> : corrélation de PENN STATE ;

MM<sub>5</sub> : Diagramme du Kuop ;

MM<sub>6</sub> : corrélation de GAOUER - CHITOUR .

**Commentaire :**

Vu les écarts obtenus par rapport à la masse molaire obtenue à partir de la CPG, nous recommandons de calculer la masse molaire des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K légères en utilisant la corrélation du projet ASPEN. Pour les fractions moyennes et lourdes nous recommandons d'utiliser la corrélation de GAOUER-CHITOUR et le diagramme Kuop vu l'écart moyen enregistré qui est de 3.64 et 3.75 respectivement.

**1-2- La densité :**

Le tableau 11 donne les valeurs de la densité des fractions pétrolières issues du brut RA1K obtenus par l'expérience (densimètre électronique DMA 601-PAAR ) et par calcul (corrélations).

**Commentaire :**

On constate globalement que la corrélation de RIAZI-DAUBERT exprimant la densité en fonction de la masse molaire et du facteur de caractérisation de HUANG donne des valeurs de la densité assez proches de l'expérience avec un écart moyen de 3.16 %. on peut remarquer que les écarts les plus faibles sont enregistrés pour les fractions pétrolières ayant la température d'ébullition supérieure à 250 °C, cependant la corrélation de SKANDER- CHITOUR et coll avec un écart moyen de 1.89 % est recommandée pour les fractions pétrolières dont la température d'ébullition est inférieure à 250 °C.

Nous avons porté aussi la densité de chaque famille d'hydrocarbure , ainsi que celle des fractions pétrolières en fonction de la température d'ébullition comme le montre la figure 4.

On remarque que les 20 premières fractions dont la  $T_{mav} < 180^{\circ}\text{C}$  tendent vers une composition purement paraffinique. Cette dernière commence à avoir une tendance naphténiqne dans le cas des températures comprises entre 180 et 300°C : La composition des fractions pétrolières se rapproche plus des naphtés et ceci pour les températures d'ébullition supérieures à 300°C.

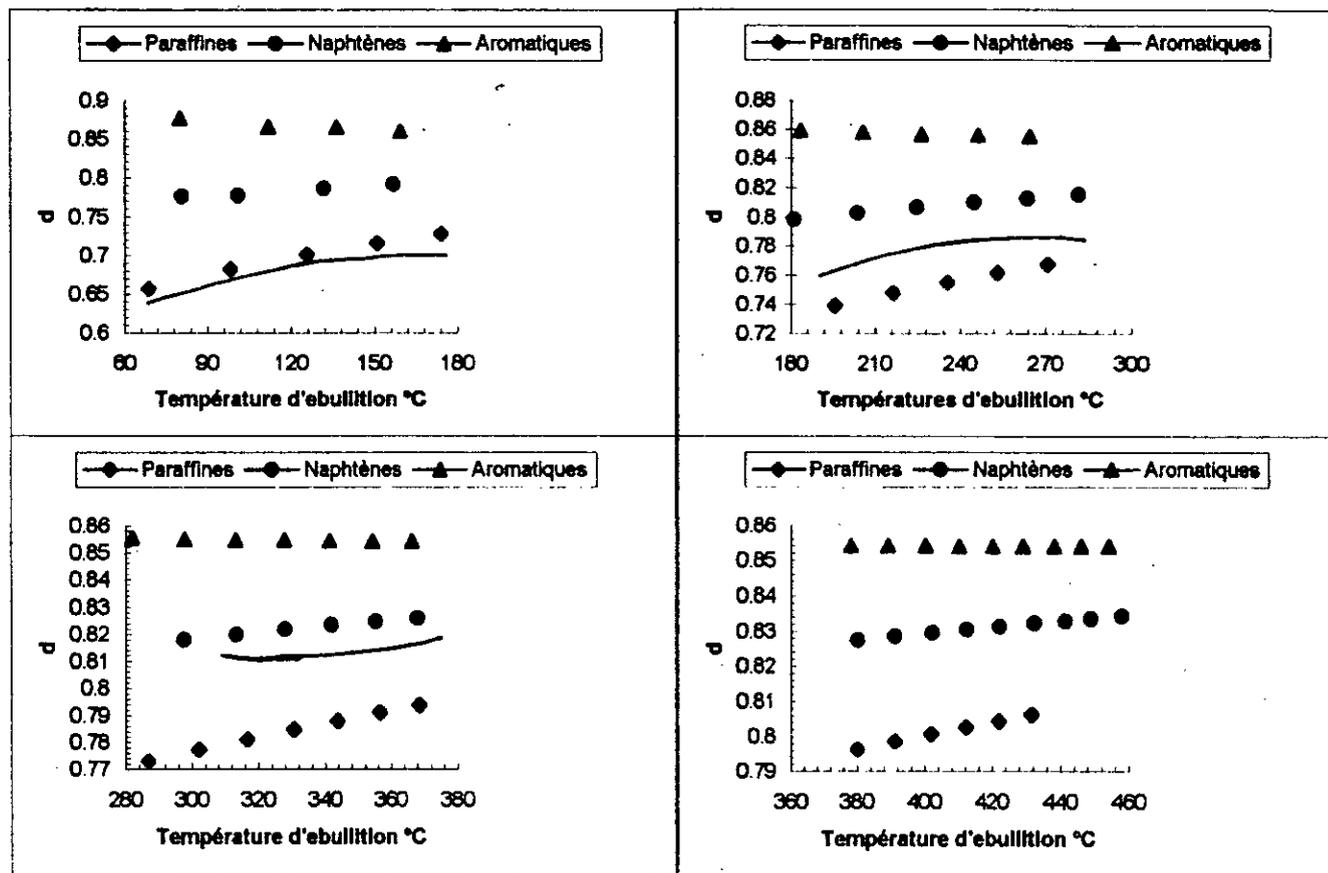
Les valeurs de la densité expérimentale suivent la relation suivante :

$$d = 0.115873 \ln T_{eb} + 0.17982$$

$T_{eb}$  est donnée en °C

Nous ferons remarquer pour toutes les corrélations nécessitant la connaissance de la composition, cette dernière est obtenues en utilisant l'équation de RIAZI-DAUBERT N°2 .

Figure: 4. Variation de la densité des corps purs et des fractions petrolieres.



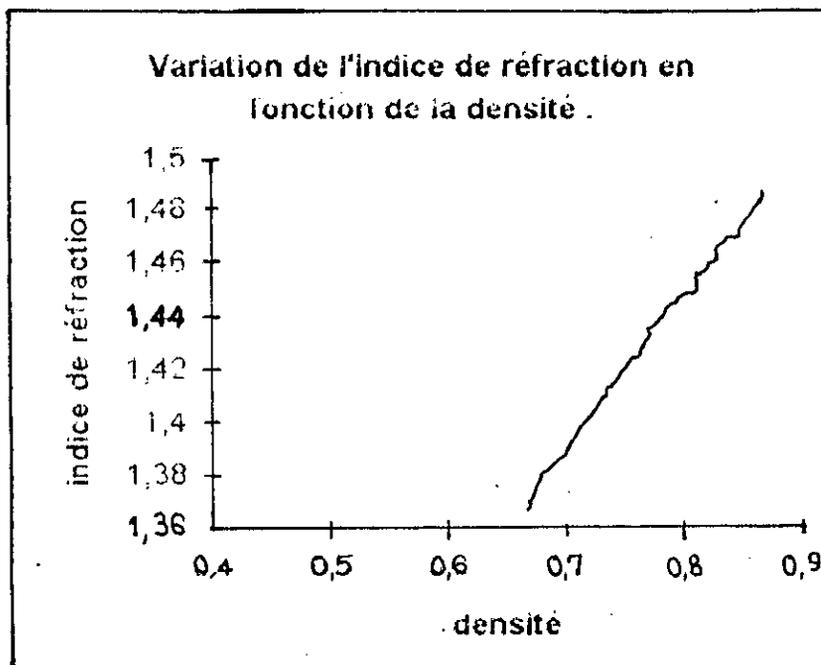
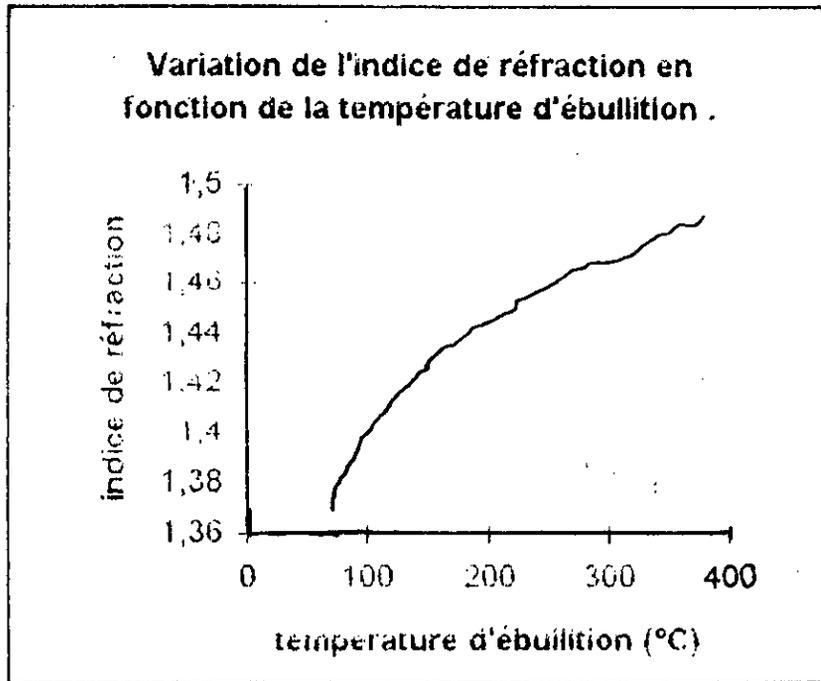


Figure 5 : Variation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières .

Tableau 11: Valeurs de la densité des fractions pétrolières issues du brut RA1K.

FP	$d_{(exp)}$	$d_1$	$E_1 \%$	$d_2$	$E_2 \%$	$d_3$	$E_3 \%$	$d_4$	$E_4 \%$
2	0,6719	0,7399	10,12	0,6422	4,42	0,6914	2,91	0,6995	4,10
4	0,6864	0,7478	8,94	0,6550	4,57	0,7062	2,89	0,7136	3,96
6	0,7049	0,7547	7,06	0,6747	4,29	0,7202	2,17	0,7262	3,03
12	0,737	0,7862	6,68	0,7064	4,15	0,7503	1,80	0,7539	2,30
14	0,7466	0,8031	7,56	0,7161	4,08	0,7594	1,72	0,7622	2,09
16	0,7529	0,8232	9,34	0,7235	3,91	0,7679	1,99	0,7698	2,25
21	0,7694	0,8835	14,83	0,7440	3,31	0,7838	1,88	0,7836	1,85
22	0,7732	0,8962	15,91	0,7482	3,23	0,7875	1,85	0,7869	1,77
24	0,7793	0,9207	18,14	0,7539	3,26	0,7938	1,86	0,7924	1,69
27	0,7887	0,9517	20,67	0,7625	3,32	0,8333	5,65	0,7986	1,26
29	0,7926	0,9655	21,81	0,7639	3,62	0,8312	4,87	0,8027	1,27
30	0,7955	1,2959	62,91	0,7687	3,37	0,8315	4,52	0,8051	1,21
33	0,8107	1,2336	52,16	0,7830	3,42	0,8269	1,99	0,8117	0,13
34	0,8156	1,1809	44,79	0,7897	3,18	0,8182	0,32	0,8096	0,73
35	0,8204	1,0687	30,27	0,7957	3,01	0,8169	0,43	0,8119	1,04
36	0,8275	1,0434	26,09	0,8027	2,99	0,8164	1,34	0,8144	1,59
37	0,8282	1,0229	23,50	0,8051	2,79	0,7803	5,78	0,7771	6,17
38	0,8327	0,9884	18,69	0,8096	2,77	0,7826	6,02	0,7795	6,39
39	0,8347	0,9839	17,87	0,8109	2,85	0,7844	6,02	0,7816	6,37
40	0,8364	0,9769	16,80	0,8131	2,78	0,7863	5,99	0,7835	6,32
41	0,847	0,9708	14,62	0,8175	3,49	0,7892	6,82	0,7860	7,20
42	0,8484	0,9693	14,24	0,8254	2,71	0,7911	6,76	0,7879	7,13
43	0,8522	0,9691	13,72	0,8306	2,53	0,7932	6,93	0,7898	7,32
44	0,8567	0,9722	13,48	0,8352	2,51	0,7953	7,17	0,7917	7,59
45	0,8613	0,9756	13,27	0,8411	2,35	0,7973	7,43	0,7935	7,87
46	0,8634	0,9800	13,50	0,8423	2,45	0,7991	7,45	0,7949	7,93
47	0,8647	0,9853	13,94	0,8447	2,32	0,8008	7,39	0,7964	7,90
48	0,8667	0,9913	14,38	0,8501	1,91	0,8018	7,49	0,7972	8,02
49	0,8689	0,9980	14,86	0,8511	2,05	0,8027	7,62	0,7979	8,17
<b>Emoy</b>			<b>19,31</b>		<b>3,16</b>		<b>4,38</b>		<b>4,29</b>

$d_1$  : corrélation de HOLDER ;

$d_2$  : corrélation de RIAZI-DAUBERT 2 ;

$d_3$  : corrélation de KITOUS-CHITOUR et BOUAMRA-CHITOUR ;

$d_4$  : corrélation de SKANDER-CHITOUR et coll.

### 1-2- L'indice de réfraction :

Les résultats expérimentaux à 20 °C et les valeurs calculées par les différentes corrélations sont donnés dans le tableau 12 où l'écart est calculé par rapport à la valeur expérimentale .

**TABLEAU 12 : Valeurs de l'indice de réfraction des fractions pétrolières issues du pétrole brut RAIK.**

FP	n (exp)	n <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> %	n <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> %	n <sub>3</sub>	E <sub>3</sub> %	n <sub>4</sub>	E <sub>4</sub> %
2	1,3796	1,3988	1,39	1,4590	5,75	1,3987	1,39	1,3770	0,19
4	1,3867	1,4064	1,42	1,4679	5,85	1,4062	1,41	1,3747	0,86
6	1,3978	1,4129	1,08	1,4793	5,83	1,4127	1,06	1,3679	2,14
12	1,4152	1,4273	0,86	1,4991	5,93	1,4268	0,82	1,3504	4,58
14	1,4205	1,4318	0,79	1,5050	5,95	1,4312	0,75	1,3418	5,54
16	1,4244	1,4361	0,82	1,5089	5,93	1,4355	0,78	1,3337	6,37
21	1,4354	1,4432	0,54	1,5191	5,83	1,4422	0,48	1,3033	9,20
22	1,4377	1,4451	0,51	1,5215	5,83	1,4440	0,44	1,2952	9,91
24	1,4406	1,4481	0,52	1,5253	5,88	1,4469	0,44	1,2808	11,09
27	1,445	1,4511	0,42	1,5311	5,96	1,4495	0,31	1,2548	13,16
29	1,4454	1,4532	0,54	1,5335	6,10	1,4513	0,41	1,2416	14,10
30	1,448	1,4547	0,46	1,5353	6,03	1,4526	0,32	1,2274	15,24
33	1,4555	1,4578	0,16	1,5448	6,14	1,4550	0,03	1,1680	19,75
34	1,459	1,4553	0,26	1,5479	6,09	1,4528	0,43	1,1331	22,34
35	1,4621	1,4563	0,39	1,5509	6,07	1,4536	0,58	1,0949	25,12
36	1,4658	1,4575	0,57	1,5553	6,10	1,4546	0,76	1,3448	8,25
37	1,4667	1,4356	2,12	1,5557	6,07	1,4358	2,11	1,3450	8,30
38	1,4689	1,4369	2,18	1,5585	6,10	1,4372	2,16	1,3378	8,93
39	1,4692	1,4380	2,12	1,5598	6,16	1,4385	2,09	1,3365	9,03
40	1,47	1,4390	2,11	1,5608	6,18	1,4397	2,06	1,3349	9,19
41	1,4721	1,4403	2,16	1,5674	6,48	1,4412	2,10	1,3145	10,71
42	1,4763	1,4414	2,36	1,5683	6,23	1,4424	2,30	1,3056	11,56
43	1,4789	1,4424	2,47	1,5707	6,21	1,4436	2,39	1,2937	12,52
44	1,4811	1,4434	2,55	1,5735	6,24	1,4448	2,45	1,2797	13,60
45	1,4841	1,4444	2,68	1,5764	6,22	1,4459	2,57	1,2620	14,97
46	1,4843	1,4451	2,64	1,5777	6,29	1,4470	2,51	1,2558	15,39
47	1,4852	1,4459	2,65	1,5785	6,28	1,4480	2,51	1,2498	15,85
48	1,4882	1,4464	2,81	1,5798	6,15	1,4485	2,67	1,2353	16,99
49	1,4885	1,4468	2,80	1,5812	6,22	1,4490	2,65	1,2274	17,54
Emoy			1,46		6,07		1,41		11,46

- $n_1$  : corrélation de SKANDER-CHITOUR et coll;
- $n_2$  : corrélation de LIPKIN .MARTIN ;
- $n_3$  : corrélation de KITOUS-CHITOUR .
- $n_4$  : corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR.

#### Commentaire :

Les écarts enregistrés pour chacune des corrélations proposées permettent de conclure que la corrélation de KITOUS-CHITOUR avec un écart moyen de 1.41% et celle de CHITOUR-SKANDER et coll (écart moyen de 1.46%) sont les plus recommandées pour le calcul de l' indice de réfraction .

La figure 6 montre la variation de l'indice de réfraction des trois familles d' hydrocarbures ainsi que celle des fractions pétrolières en fonction de la température d'ébullition . Nous remarquons que la tendance des fractions pétrolières est purement paraffinique pour des températures inférieures à 180°C, naphténiqne pour des températures allant de 180°C jusqu'à 300°C, et au delà de cette température, la composition s'approche de plus en plus des aromatiques .

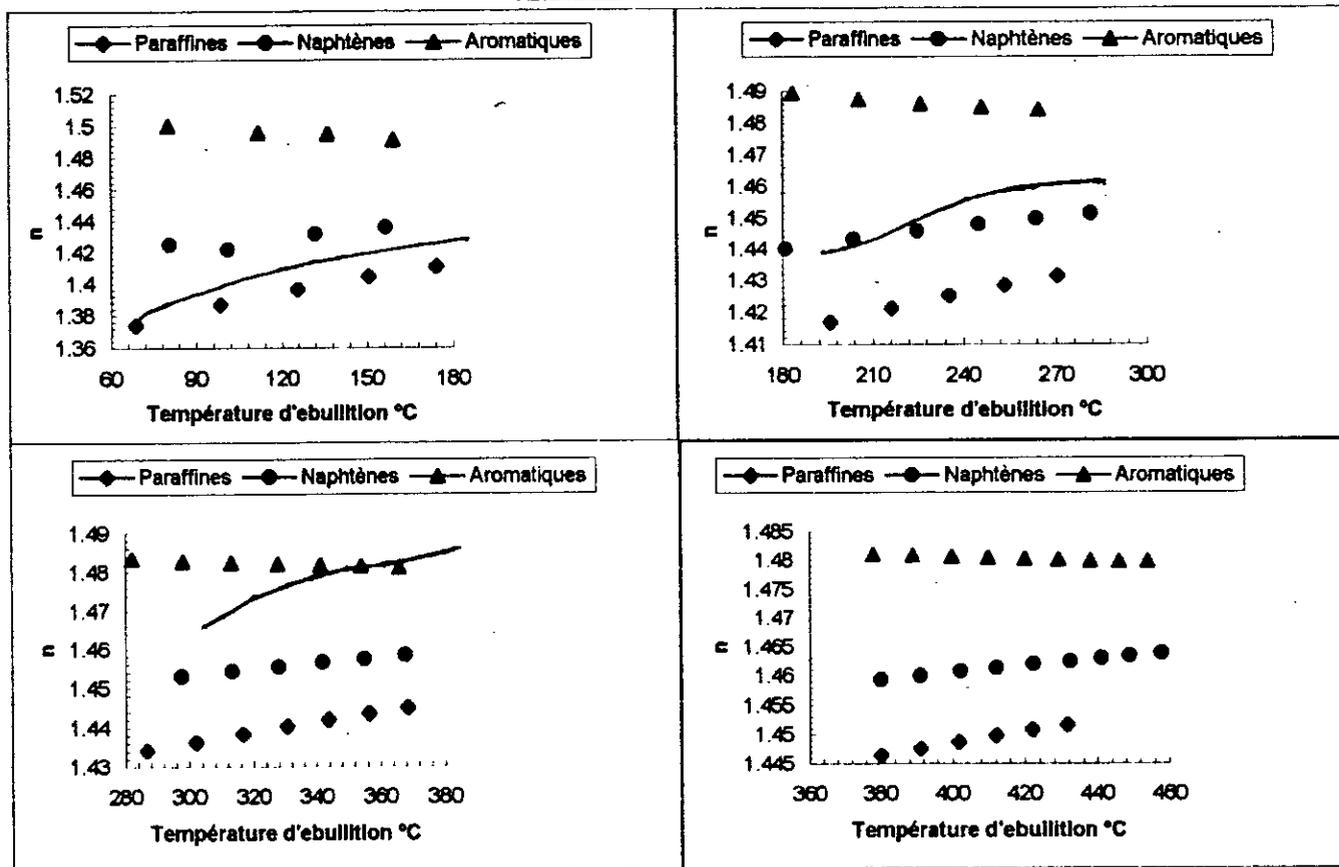
La variation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K en fonction de la température d'ébullition et la spécifique gravity est représentée sur la figure 5 .

Les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction suivent la relation suivante :

$$n = 0.426399 \ln d + 1.54656 .$$

d : densité .

Figure: 6. Variation de l'indice de réfraction des corps purs et des fractions petrolieres.



### 1-3-La viscosité cinématique à 37.8 et 98.9 °C:

Les tableaux 13 et 14 donnent les valeurs de la viscosité des fractions pétrolières issues du pétrole brut RAIK obtenues par expérience (Viscosimètre Cannon-Fenske norme NF T60-100) et par différentes méthodes de calcul (corrélations) à 37.8 et 98.9 °C respectivement.

**Tableau 13 : Valeurs de viscosité cinématique à 37.8 °C des fractions pétrolières issues du pétrole brut RAIK .**

	$S_{exp}$	$S_1$	$E_1 \%$	$S_2$	$E_2 \%$	$S_3$	$E_3 \%$	$S_4$	$E_4$
22	0,93	1,17	26,29	0,90	3,52	1,03	11,14	1,37	48,12
24	1,00	1,28	27,36	0,98	2,12	1,13	12,52	1,50	49,99
27	1,17	1,46	24,34	1,13	3,38	1,30	10,94	1,73	47,36
30	1,39	1,68	20,71	1,30	6,19	1,51	8,50	2,00	44,08
33	1,78	2,00	12,24	1,61	9,32	1,87	5,03	2,41	35,39
35	2,21	2,42	9,22	1,99	10,08	2,35	6,41	2,96	33,65
39	3,80	3,34	12,10	3,04	19,86	3,95	3,95	4,27	12,31
43	7,18	4,93	31,34	4,81	32,92	7,37	2,61	6,55	8,71
44	8,33	5,43	34,83	5,41	35,13	8,79	5,46	7,30	12,42
47	11,64	7,38	36,64	7,13	38,80	15,59	33,92	10,28	11,74
Emoy			23,5		16,13		10,4		30,3

**TABLEAU 14 : Valeurs de la viscosité cinématique à 98.9°C des fractions pétrolières issues du pétrole brut RAIK .**

FP	$S_{exp}$	$S_1$	$E_1 \%$	$S_2$	$E_2 \%$	$S_3$	$E_3 \%$
22	0,53	0,587	11,29	0,51	4,06	0,68	28,90
24	0,55	0,624	14,01	0,54	0,65	0,72	30,83
27	0,62	0,684	10,71	0,61	1,68	0,78	25,63
30	0,70	0,756	8,48	0,68	2,77	0,85	21,40
33	0,83	0,853	3,37	0,80	2,95	0,96	15,88
35	0,96	0,974	1,40	0,94	2,32	1,09	13,40
39	1,34	1,216	9,24	1,29	4,04	1,46	9,05
43	2,07	1,613	21,87	1,79	13,17	2,07	0,40
44	2,36	1,732	26,48	1,94	17,45	2,29	2,93
47	2,836	2,176	23,29	2,30	19,05	3,15	11,08
Emoy			12,90		9,16		15,90

- $\vartheta_1$  : corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll;  
 $\vartheta_2$  : corrélation de AMIN.HUSSEIN ;  
 $\vartheta_3$  : relation de l' API ;  
 $\vartheta_4$  : corrélation de ZIDELKHEIR- CHITOUR .

**Commentaire :**

Les valeurs basses et moyenne de viscosité des fractions pétrolières, mènent à penser qu' il s'agit d' un pétrole brut léger .

Les résultats expérimentaux de la viscosité à 37.8 et 98.9 °C augmente en fonction de la température d'ébullition et de la spécifique gravity, ceci est bien élucidé par la figure 7

Pour la viscosité à 37.8°C , il est recommandé d'utiliser la relation donnée par l' API qui présente un écart moyen de 10,4 % et de AMIN HUSSEIN avec un écart moyen de 16.13% .

BEG

Les écarts enregistrés sont relativement élevés, et cela peut être due à l'expérience elle même .

Pour la viscosité cinématique à 98.9°C, nous recommandons d'utiliser la corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll et ceci pour des températures allant de 210°C jusqu'à 340°C; et la corrélation de AMIN HUSSEIN pour des températures comprises entre 170°C et 210°C .

D'autre part, les résultats expérimentaux nous ont permis de corréler la viscosité en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity. Les résultats obtenus sont donnés ci dessous :

$$\vartheta_{37.8^{\circ}\text{C}} = -2.19851 + 0.058149T_{eb} - 0.000383069T_{eb}^2 + 8.85992 \cdot 10^{-7}T_{eb}^3$$

cf=0.999

$$\vartheta_{98.9^{\circ}\text{C}} = -1661.66 + 6341.08 \cdot \text{SpGr} - 8071.21 \cdot \text{SpGr}^2 + 3427.89 \text{SpGr}^3$$

cf = 0.999

Les deux corrélations établies pour ce pétrole sont utilisées pour estimer la viscosité que nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement pour le reste des fractions pétrolières .Le tableau 15 donne les résultats obtenus et sont comparés aux valeurs expérimentales .

**Tableau 15 :valeurs des viscosités à 37.8 et 98.9 °C par corrélations empiriques proposées.**

$\vartheta_{37.8^{\circ}\text{C}}$ (exp)	$\vartheta_{37.8^{\circ}\text{C}}$ (calculé)	Erreur %	$\vartheta_{98.9^{\circ}\text{C}}$ (exp)	$\vartheta_{98.9^{\circ}\text{C}}$ (calculé)	Erreur %
0.928	0.969	4.42	0.527	0.522	0.91
1.003	1.024	2.09	0.547	0.565	3.41
1.172	1.144	2.40	0.618	0.626	1.29
1.781	1.691	5.03	0.825	0.824	0.08
2.213	2.240	1.23	0.961	0.980	2.02
3.798	4.057	6.81	1.340	1.341	0.10
8.332	8.112	2.63	2.360	2.327	1.37
11.644	11.753	0.93	2.836	2.852	0.55

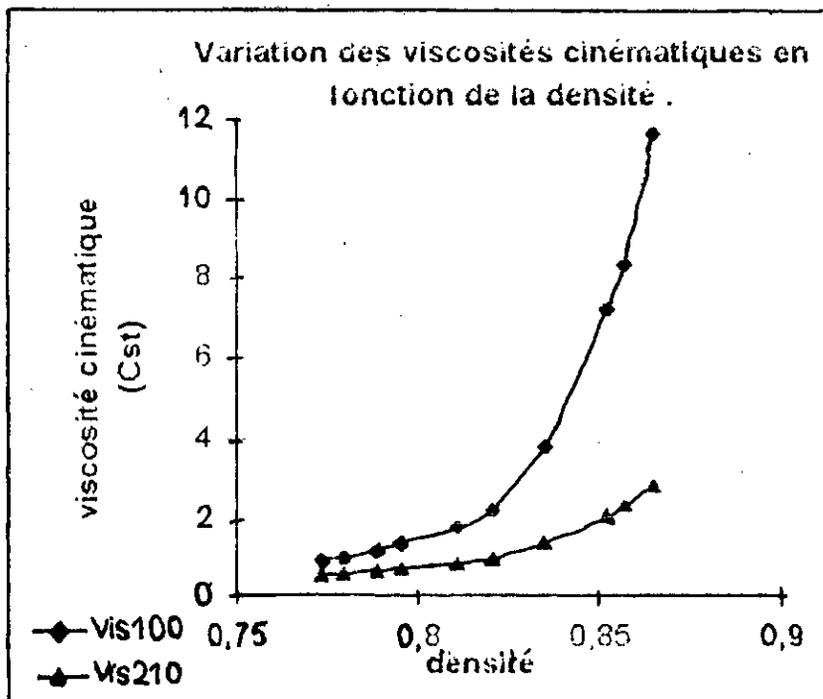
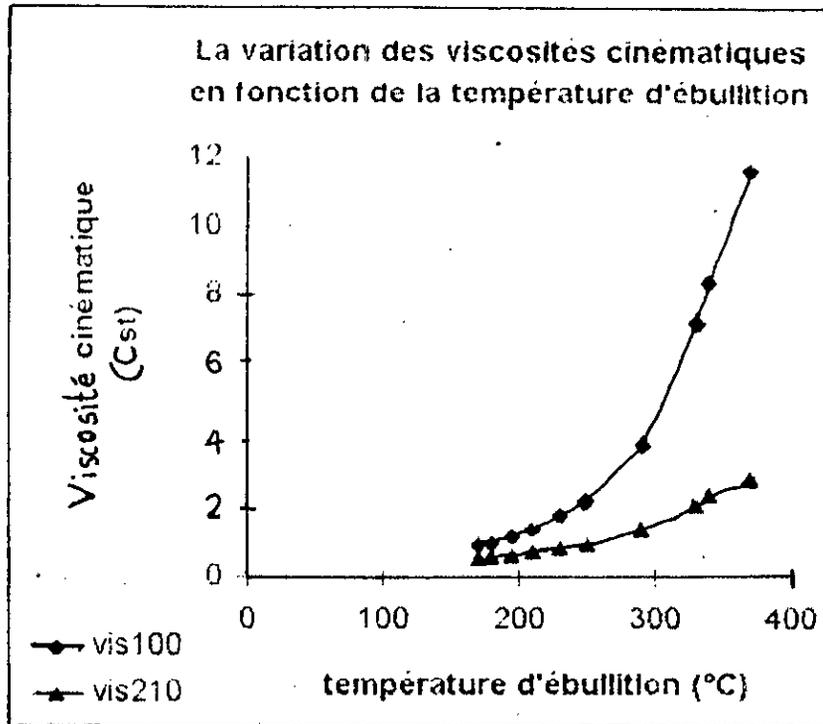


Figure 7 :Variation des viscosités cinématiques à 100°F et 210°F des fractio

Les écarts obtenus par rapport à l'expérience sont acceptables avec un écart moyen de 3.1 % pour la viscosité à 37.8 °C et 1.3 % pour la viscosité à 98.9°C. Le tableau 16 donne les valeurs de viscosité à 37.8 et 98.9 °C à partir des relations empiriques proposées pour toutes les fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K.

**TABEAU 16 : Valeurs des viscosités corrélées des fractions pétrolières .**

FP	$\eta_{37.8^\circ\text{C}}$	$\eta_{98.9^\circ\text{C}}$	FP	$\eta_{37.8^\circ\text{C}}$	$\eta_{98.9^\circ\text{C}}$
1	0,206	-8,583	26	1,098	0,613
2	0,299	-5,055	27	1,144	0,626
3	0,382	-4,308	28	1,196	0,636
4	0,455	-3,294	29	1,256	0,652
5	0,521	-2,220	30	1,325	0,673
6	0,578	-1,657	31	1,401	0,691
7	0,628	-1,229	32	1,488	0,822
8	0,672	-0,954	33	1,691	0,824
9	0,709	-0,710	34	1,940	0,896
10	0,742	-0,445	35	2,241	0,981
11	0,770	-0,236	36	2,597	1,137
12	0,794	-0,077	37	3,015	1,155
13	0,815	0,065	38	3,500	1,280
14	0,834	0,167	39	4,057	1,342
15	0,850	0,259	40	4,692	1,397
16	0,865	0,287	41	5,409	1,818
17	0,880	0,412	42	6,215	1,883
18	0,895	0,456	43	7,114	2,075
19	0,911	0,489	44	8,112	2,328
20	0,928	0,505	45	9,215	2,617
21	0,947	0,491	46	10,426	2,760
22	0,969	0,522	47	11,753	2,852
23	0,994	0,544	48	12,461	2,999
24	1,024	0,566	49	13,199	3,169

#### 1-4- La tension superficielle :

Le tableau 17 donne les valeurs de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K obtenues par expérience ( tensiomètre de NOUY) et par calcul (corrélations ).

**Tableau 17 : valeurs de la tension superficielle des fractions pétrolières issues du pétrole RA1K par expérience et par calcul .**

FP	Ts <sub>exp</sub>	Ts <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> %	Ts <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> %	Ts <sub>3</sub>	E <sub>3</sub> %
7	23,6	22,23	5,81	21,52	8,83	23,8	0,85
10	23,9	23,1	3,35	22,20	7,13	24,5	2,51
13	24,2	23,76	1,82	22,96	5,13	25,9	7,02
15	24,8	24,42	1,53	23,30	6,07	26,5	6,85
20	25,4	25,24	0,63	23,75	6,50	27,89	9,80
22	25,7	25,93	0,89	23,13	9,99	28,33	10,23
25	26,7	26,82	0,45	23,20	13,10	28,93	8,35
32	27,5	27,35	0,55	24,01	12,68	30,96	12,58
34	28	27,81	0,68	23,08	17,56	31,73	13,32
40	29	27,45	5,34	21,47	25,97	30,6	5,52
<b>Emoy</b>			<b>2,1</b>		<b>11,3</b>		<b>7,7</b>

Ts<sub>1</sub> : corrélation de GOMEZ ;

Ts<sub>2</sub> : corrélation de CHITOUR - SKANDER et coll ;

Ts<sub>3</sub> : corrélation de CHITOUR - ZIDELKHEIR .

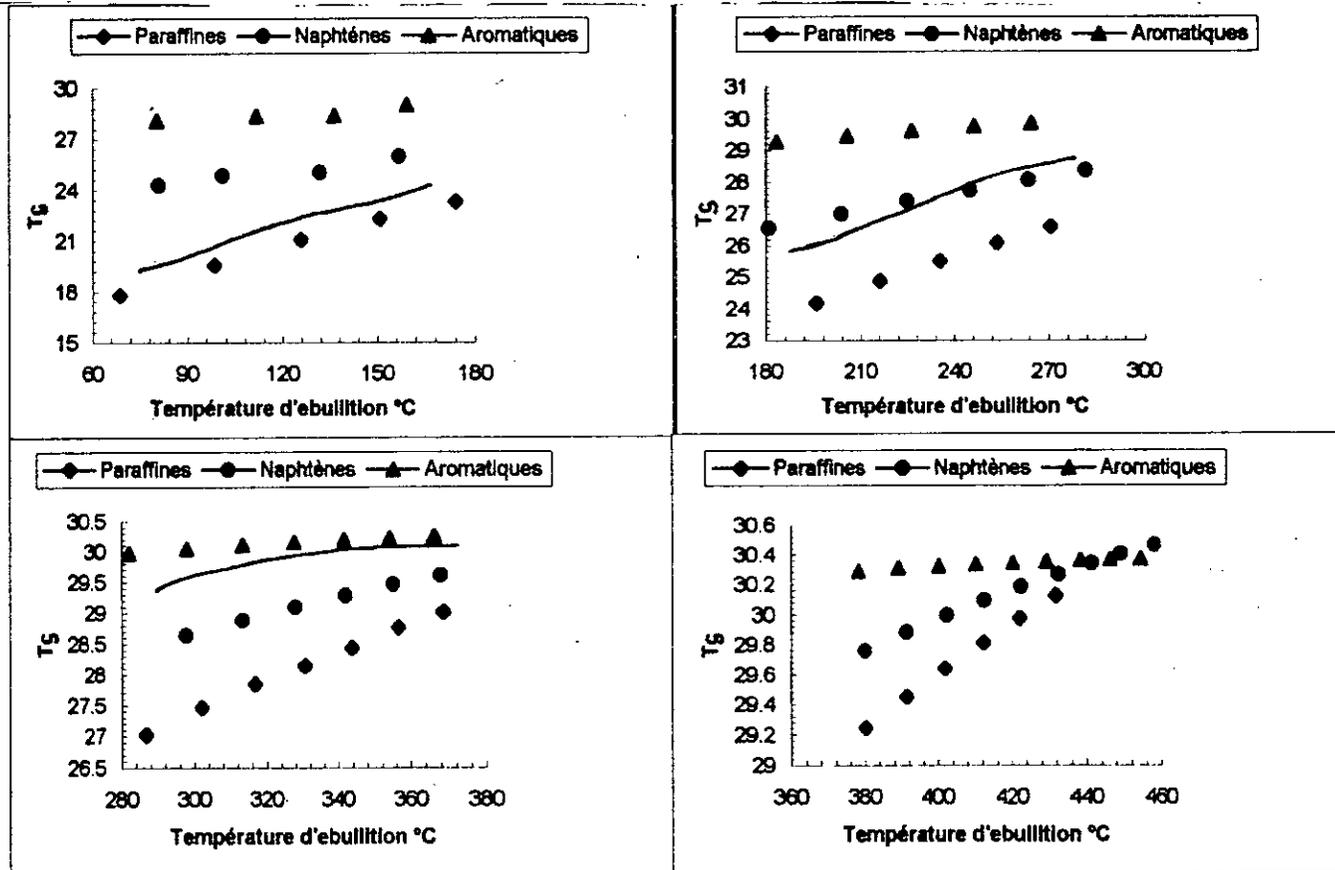
#### Commentaire :

Les valeurs de la tension superficielle à 20 °C sont comparées à celles calculées en utilisant différentes corrélations proposées par plusieurs auteurs. Les écarts obtenus nous permettent de dire que la corrélation de GOMEZ peut être utilisée pour les fractions pétrolières puisqu'elle donne un écart moyen de 2.1%, de même nous recommandons l'utilisation de la corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR (ecart moyen 7.7%).

La figure 8 donne la variation de la tension superficielle des trois familles d'hydrocarbure ainsi de celle des fractions pétrolières issues du brut RA1K en fonction de la température d'ébullition .

Pour la tension superficielle, nous avons représenté la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition et de la spécifique gravity sur la figure 9 et nous avons pensé à corréler les résultats expérimentaux en fonction de la spécifique gravity . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 18 .

Fig:8 - Variation de la tension superficielle des corps purs et des fractions pétrolières.



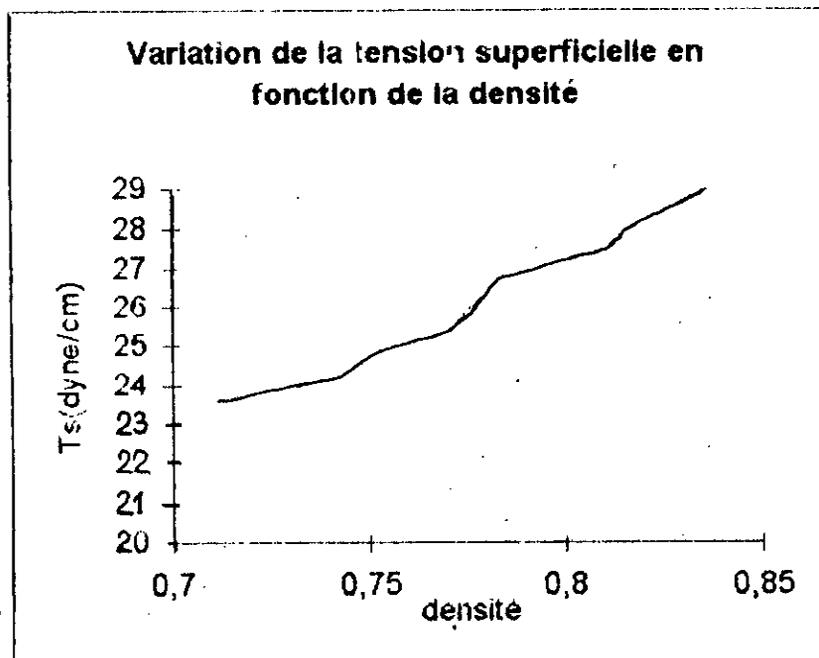
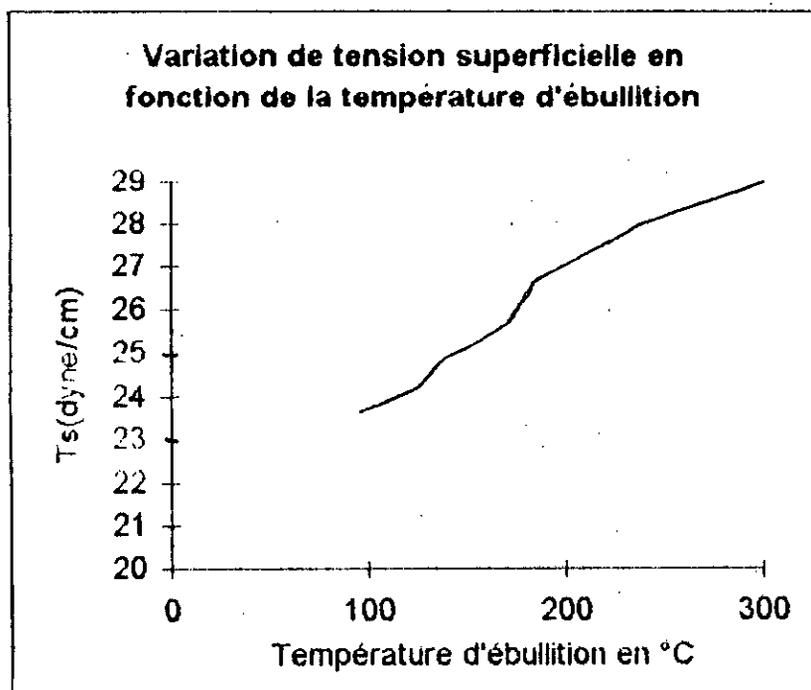


Figure 9 : Variation de la tension superficielle des fractions pétrolières .

$$Ts(\text{dyne/cm}) = -2252.5 SpGr^3 + 5354.8 SpGr^2 - 4189.3 SpGr + 1104.8$$

cf = 0.99

**Tableau 18: Valeurs de la tension superficielle obtenues par la corrélation proposée .**

FP	Ts <sub>exp</sub>	Ts(corrélée)	Erreur %
7	23,6	23,56	0,13
15	24,8	24,68	0,47
20	25,4	25,61	0,82
22	25,7	25,72	0,08
32	27,5	27,70	0,75
34	28	27,96	0,11
40	29	28,92	0,25

Les écarts enregistrés sont assez faibles par rapport à l'expérience, pour cela nous avons calculé la tension superficielle pour toutes les fractions pétrolières à partir de la relation proposée . Les résultats sont donnés dans le tableau 19 .

**Tableau 19 : Valeurs de la tension superficielle de toutes les fractions pétrolières calculées à partir de la corrélation proposée .**

FP	Ts(dyne/cm)	FP	Ts(dyne/cm)
1	25,53	26	26,43
2	24,18	27	26,54
3	23,96	28	26,62
4	23,71	29	26,75
5	23,55	30	26,91
6	23,53	31	27,03
7	23,57	32	27,71
8	23,63	33	27,72
9	23,70	34	27,97
10	23,83	35	28,20
11	23,98	36	28,54
12	24,14	37	28,57
13	24,32	38	28,77
14	24,49	39	28,86
15	24,68	40	28,93
16	24,75	41	29,32
17	25,15	42	29,37
18	25,34	43	29,49
19	25,52	44	29,61
21	25,53	46	29,77
22	25,72	47	29,79
23	25,88	48	29,83
24	26,04	49	29,86

### III-2- Propriétés critiques :

#### 2-1- Température critique :

La température critique des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K est calculée en utilisant plusieurs corrélations et par lecture sur abaque. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Valeurs de la température critique des fractions pétrolières .

FP	Tc <sub>1</sub>	Tc <sub>2</sub>	Tc <sub>3</sub>	Tc <sub>4</sub>	Tc <sub>5</sub>	Tc <sub>6</sub>
2	999,90	918,22	923,51	907,94	911,1	906,30
4	1016,69	940,59	946,49	927,86	939,9	928,98
6	1033,85	964,54	971,42	949,99	959,7	952,04
12	1081,48	1027,23	1034,30	1007,79	1020,9	1016,02
14	1097,13	1047,50	1054,60	1026,77	1044,3	1036,60
16	1112,66	1066,18	1073,15	1044,02	1064,1	1056,29
21	1151,61	1112,60	1119,59	1087,27	1112,7	1104,34
22	1159,38	1122,04	1129,09	1096,17	1121,7	1113,83
24	1174,87	1140,09	1147,25	1113,01	1141,5	1132,32
27	1198,10	1167,09	1174,51	1138,28	1172,1	1159,58
29	1213,61	1183,70	1191,32	1153,42	1190,1	1176,95
30	1221,46	1192,46	1200,21	1161,59	1197,3	1185,71
33	1252,23	1229,30	1237,59	1196,59	1231,5	1220,92
34	1267,85	1246,11	1254,72	1212,08	1251,3	1237,56
35	1283,47	1262,77	1271,74	1227,39	1269,3	1253,93
36	1274,78	1280,69	1289,98	1244,35	1285,5	1262,74
37	1290,77	1294,78	1304,56	1256,31	1301,7	1277,67
38	1306,45	1311,00	1321,21	1271,06	1323,3	1293,30
39	1322,55	1325,63	1336,37	1283,70	1337,7	1308,10
40	1338,89	1339,96	1351,27	1295,92	1355,7	1322,61
41	1353,75	1359,73	1371,29	1315,52	1373,7	1339,13
42	1370,42	1373,73	1385,90	1327,32	1391,7	1353,14
43	1386,69	1389,16	1401,85	1341,08	1409,7	1367,56
44	1402,88	1404,98	1418,17	1355,40	1424,1	1381,97
45	1419,12	1420,81	1434,49	1369,78	1434,9	1396,22
46	1436,02	1434,96	1449,26	1381,84	1454,7	1409,62
47	1453,29	1448,49	1463,48	1393,08	1467,3	1422,61
48	1461,63	1456,13	1471,39	1399,93	1478,1	1429,40
49	1469,90	1463,89	1479,40	1406,97	1487,1	1436,21

Tc est exprimée en ° R .

Tc<sub>1</sub> : corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll ;

- Tc<sub>2</sub> : corrélation de LEE KESLER ;  
 Tc<sub>3</sub> : corrélation de RIAZI DAUBERT ;  
 Tc<sub>4</sub> : corrélation de CAVETT ;  
 Tc<sub>5</sub> : Abaque de MAXWELL ;  
 Tc<sub>6</sub> : corrélation de RIAZI -AL-SAHHAF .

### Commentaire :

D'après les résultats obtenus nous constatons que la corrélation de LEE KESLER et l'abaque de MAXWELL donnent des valeurs de la température critiques assez approchées pour les 35 premières fractions pétrolières, alors que pour le reste des fractions pétrolières c'est la corrélation de RIAZI DAUBERT et l'abaque de MAXWELL qui aboutissent à des valeurs de même ordre de grandeurs .

### 2-2-Pression critique :

Les valeurs de la pression critique des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K calculées à partir des corrélations et par lecture sur abaque sont données dans le tableau 21 .

### Commentaire :

Pour la pression critique , nous remarquons bien que les valeurs calculées par la corrélation de CAVETT et celles lues sur l'abaque de MAXWELL sont en bonne concordance .

**TABLEAU 21 : Valeurs de la pression critique des fractions pétrolières issues du brut RA1K . .**

FP	Pc <sub>1</sub>	Pc <sub>2</sub>	Pc <sub>3</sub>	Pc <sub>4</sub>	Pc <sub>5</sub>	Pc <sub>6</sub>
2	14,40	29,71	29,88	28,95	29,9	29,07
4	14,63	29,22	29,46	28,48	29,8	28,56
6	15,12	29,13	29,47	28,13	29	28,18
12	15,20	26,89	27,95	26,31	27,8	26,35
14	15,19	26,14	27,42	25,67	27,5	25,71
16	15,02	25,19	26,66	24,94	26,8	25,00
21	14,72	23,12	24,89	23,17	25	23,28
22	14,70	22,78	24,59	22,83	23,4	22,96
24	14,60	22,04	23,89	22,11	23,1	22,28
27	14,51	21,01	22,88	21,05	22,6	21,29
29	14,34	20,24	22,05	20,30	21,5	20,58
30	14,32	19,93	21,72	19,96	20,9	20,26
33	14,47	18,96	20,66	18,68	20,5	19,10
34	14,43	18,37	19,96	18,00	20	18,47
35	14,41	17,81	19,28	17,33	19	17,86
36	14,53	17,39	18,76	15,89	18,5	16,24

37	14,34	16,69	17,88	15,19	18	15,57
38	14,37	16,21	17,25	14,58	17,4	15,01
39	14,30	15,63	16,51	13,94	16,5	14,41
40	14,24	15,08	15,79	13,31	15,8	13,82
41	14,64	14,92	15,54	12,85	15,4	13,42
42	14,61	14,40	14,85	12,24	14,9	12,86
43	14,71	14,00	14,30	11,69	14,4	12,35
44	14,88	13,64	13,82	11,15	13,9	11,88
45	15,08	13,31	13,35	10,64	13,6	11,42
46	15,18	12,90	12,31	10,09	13	10,92
47	15,27	12,48	12,27	9,54	12,2	10,43
48	15,39	12,33	12,06	9,30	12	10,22
49	15,53	12,18	11,87	9,05	11,8	10,01

$Pc_1$  : corrélation de LEE KESLER ;

$Pc_2$  : corrélation de RIAZI DAUBERT ;

$Pc_3$  : corrélation de CAVETT ;

$Pc_4$  : corrélation de CHITOUR- SKANDER et coll ;

$Pc_5$  : abaque de MAXWELL ;

$Pc_6$  : corrélation de RIAZI - AL-SAHHAF .

$Pc$  est exprimée en bar .

### III-3-Propriétés thermiques :

#### 3-1-Température d'ébullition :

Le tableau 22 donne les valeurs de la température d'ébullition moyenne des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K obtenues par l'expérience ( distillation TBP ) et par calcul ( corrélations ).

Tableau 22 : valeurs de la température d'ébullition des fractions pétrolières .

Tnav(°C)	Teb1	Teb2	E1 %	E2 %
65	102,89	102,55	58,29	57,32
70	103,40	103,11	47,71	47,31
75	107,87	107,64	43,82	43,52
80	111,99	111,82	39,99	39,77
85	116,01	115,89	36,48	36,34
90	120,16	120,10	33,51	33,44
95	124,41	124,40	30,95	30,94
100	128,63	128,67	28,63	28,67
105	132,83	132,92	26,51	26,59
110	136,99	137,13	24,54	24,66
115	141,21	141,39	22,79	22,95
120	145,44	145,66	21,20	21,39

125	149,63	149,88	19,70	19,91
130	153,93	154,22	18,41	18,63
135	158,18	158,49	17,17	17,40
140	162,75	163,07	16,25	16,48
145	166,59	166,94	14,89	15,13
150	171,04	171,41	14,03	14,27
155	175,47	175,84	13,20	13,45
160	180,07	180,44	12,54	12,78
165	185,05	185,40	12,15	12,36
170	189,46	189,80	11,45	11,65
175	194,03	194,36	10,88	11,06
180	198,58	198,88	10,32	10,49
185	203,04	203,32	9,75	9,90
190	207,59	207,85	9,26	9,39
195	212,31	212,53	8,87	8,99
200	217,11	217,29	8,55	8,65
205	221,79	221,93	8,19	8,26
210	226,46	226,55	7,84	7,88
215	231,22	231,27	7,54	7,57
220	234,49	234,53	6,59	6,61
230	244,84	244,77	6,45	6,42
240	254,34	254,16	5,98	5,90
250	264,02	263,74	5,61	5,50
260	273,97	273,65	5,37	5,25
270	277,45	276,80	2,76	2,52
280	287,10	286,40	2,53	2,28
290	297,25	296,51	2,50	2,24
300	307,48	306,72	2,49	2,24
310	316,01	315,25	1,94	1,69
320	326,35	325,60	1,98	1,75
330	336,24	335,52	1,89	1,67
340	345,96	345,30	1,75	1,56
350	355,64	355,06	1,61	1,45
360	365,84	365,38	1,62	1,49
370	376,18	375,87	1,67	1,59
375	381,05	380,82	1,61	1,55
380	385,88	385,74	1,55	1,51

Teb1 : corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll ;

Teb2 : corrélation de RIAZI- AL-SAHHAF .

Teb est exprimée en °C.

## Commentaire :

Nous avons calculé les valeurs de la température d'ébullition des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K, à partir des deux corrélations et nous les avons comparé avec les valeurs de la température d'ébullition déterminées à partir de la TBP. Cette comparaison nous a mené à dire que les deux corrélations utilisées sont recommandées seulement pour les fractions pétrolières lourdes vu les écarts très élevés enregistrés pour les fractions légères et moyennes.

### 3-2-Chaleur spécifique:

Le tableau 23 donne les valeurs de la chaleur spécifique des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K calculées à partir des corrélations.

Tableau 23 : Valeurs de la chaleur spécifique des fractions pétrolières .

FP	cp <sub>1</sub>	cp <sub>2</sub>	FP	cp <sub>1</sub>	cp <sub>2</sub>
4	0,57	0,60	27	0,64	0,66
5	0,57	0,60	28	0,64	0,67
6	0,57	0,60	29	0,65	0,67
7	0,57	0,60	30	0,65	0,68
8	0,57	0,60	31	0,65	0,68
9	0,58	0,60	32	0,65	0,68
10	0,58	0,60	33	0,66	0,69
11	0,58	0,61	34	0,67	0,70
12	0,58	0,61	35	0,68	0,71
13	0,59	0,61	36	0,68	0,71
14	0,59	0,61	37	0,70	0,72
15	0,59	0,62	38	0,70	0,73
16	0,60	0,62	39	0,72	0,74
17	0,59	0,62	40	0,73	0,75
18	0,60	0,62	41	0,73	0,76
19	0,60	0,63	42	0,74	0,77
20	0,61	0,63	43	0,75	0,78
21	0,61	0,64	44	0,76	0,78
22	0,62	0,64	45	0,77	0,79
23	0,62	0,65	46	0,78	0,80
24	0,62	0,65	47	0,79	0,81
25	0,63	0,66	48	0,79	0,82
26	0,63	0,66	49	0,80	0,82

cp<sub>1</sub>: corrélation de FALLON ;

cp<sub>2</sub> : corrélation donnée par l'API ;

cp est exprimée en btu/lb.mol .

### Commentaire :

Les valeurs de la chaleur spécifique calculées à partir des corrélations de FALLON et celle de L'API convergent entre elles. Donc il est recommandé de calculer la chaleur spécifique des fractions pétrolières à partir de ces deux corrélations ou bien de prendre la moyenne entre les deux.

### 3-3- Facteur acentrique :

Les valeurs du facteur acentrique est calculées à partir des corrélations appropriées, et les valeurs obtenues sont données dans le tableau 24.

Tableau 24: Valeurs du facteur acentrique des fractions pétrolières.

w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	FP	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	FP
0,17	0,34	4	0,45	0,48	26
0,18	0,35	5	0,47	0,49	27
0,19	0,35	6	0,48	0,50	28
0,20	0,36	7	0,50	0,51	29
0,22	0,36	8	0,51	0,52	30
0,23	0,37	9	0,51	0,52	31
0,24	0,37	10	0,54	0,54	32
0,26	0,38	11	0,57	0,56	33
0,27	0,38	12	0,60	0,58	34
0,28	0,39	13	0,62	0,61	35
0,29	0,39	14	0,65	0,66	36
0,31	0,40	15	0,68	0,68	37
0,32	0,40	16	0,71	0,70	38
0,33	0,41	17	0,74	0,73	39
0,34	0,42	18	0,76	0,75	40
0,36	0,42	19	0,78	0,78	41
0,37	0,43	20	0,81	0,81	42
0,39	0,44	21	0,84	0,84	43
0,40	0,45	22	0,86	0,87	44
0,41	0,46	23	0,89	0,90	45
0,43	0,46	24	0,92	0,94	46
0,44	0,47	25	0,93	0,96	47

w<sub>1</sub> : corrélation de LEE-KESLER ;

w<sub>2</sub> : corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll .

Pour le facteur acentrique, les résultats obtenus montrent que pour les fractions légères, l'écart entre les deux valeurs du facteur acentrique est important, alors que pour les fractions moyennes et lourdes cet écart est faible.

### 3-4-Chaleur latente de vaporisation :

Nous avons calculé la valeur de la chaleur de vaporisation des fractions pétrolières issues de la distillation TBP à partir de la corrélation de RIAZI- DAUBERT et la corrélation proposée par ZIDELKHEIR et CHITOUR. Les résultats sont donnés dans le tableau 25

**Tableau 25: Valeur de la chaleur de vaporisation des fractions pétrolières .**

FP	Hv <sub>1</sub>	Hv <sub>2</sub>	FP	Hv <sub>1</sub>	Hv <sub>2</sub>
1	6,86	7,99	26	9,77	10,11
2	6,92	7,74	27	9,89	10,22
3	7,04	7,85	28	10,01	10,34
4	7,16	7,94	29	10,13	10,46
5	7,27	8,03	30	10,25	10,57
6	7,39	8,12	31	10,37	10,69
7	7,51	8,21	32	10,49	10,76
8	7,63	8,30	33	10,74	11,03
9	7,74	8,39	34	10,98	11,26
10	7,86	8,48	35	11,23	11,50
11	7,98	8,57	36	11,47	11,76
12	8,10	8,67	37	11,72	11,92
13	8,22	8,76	38	11,96	12,16
14	8,33	8,85	39	12,21	12,42
15	8,45	8,95	40	12,46	12,69
16	8,57	9,05	41	12,70	12,90
17	8,69	9,13	42	12,95	13,18
18	8,81	9,24	43	13,20	13,45
19	8,93	9,34	44	13,45	13,73
20	9,05	9,45	45	13,70	14,03
21	9,17	9,57	46	13,96	14,37
22	9,29	9,67	47	14,21	14,76
23	9,41	9,78	48	14,33	14,95
24	9,53	9,89	49	14,46	15,17
25	9,65	10,00			

Hv<sub>1</sub> : corrélation de RIAZI DAUBERT ;

Hv<sub>2</sub> : corrélation de ZIDELKEIR -CHITOUR .

Hv est exprimée en Kcal/mol

D'après les résultats obtenus dans le tableau 26, nous constatons que les valeurs de la chaleur de vaporisation calculée à partir des deux corrélations se rapprochent plus en allant des fractions légères vers les lourdes .

### III-4 - Propriétés spécifiques :

#### 4-1- Le point d'aniline :

Les valeurs du point d'aniline expérimentales sont données dans le tableau 26 et sont comparées à celles calculées à partir des corrélations proposées par des auteurs.

Tableau 26 : Valeurs du point d'aniline des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K .

FP	PA <sub>exp</sub>	PA <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> %	PA <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> %	PA <sub>3</sub>	E <sub>3</sub> %	PA <sub>4</sub>	E <sub>4</sub> %
12	53,5	90,19	68,58	51,87	3,04	53,44	0,11	55,84	4,38
14	53,6	83,43	55,65	51,29	4,31	52,74	1,61	-	-
16	54	81,49	50,90	51,41	4,80	52,64	2,51	59,28	9,77
21	55,4	76,09	37,35	51,49	7,05	52,13	5,91	-	-
24	56,3	73,43	30,43	51,96	7,70	52,08	7,49	57,96	2,95
29	61,7	71,09	15,22	54,41	11,82	53,34	13,56	60,62	1,75
30	61,4	69,98	13,98	54,44	11,33	53,14	13,46	66,36	8,08
34	66,8	64,67	3,18	55,75	16,54	52,74	21,05	65,36	2,15
38	73	61,36	15,94	89,77	22,97	85,50	17,12	75,26	3,09
42	80	59,60	25,51	96,92	21,15	90,67	13,33	78,58	1,77
43	80,8	58,96	27,03	98,81	22,29	91,97	13,83	81,32	0,65
44	82,4	58,37	29,16	101,22	22,84	93,24	13,16	83,57	1,42
46	85,4	58,13	31,93	103,67	21,40	96,31	12,78	84,78	0,72
48	87,8	57,76	34,21	104,59	19,12	98,78	12,50	-	-
49	88,8	57,83	34,87	105,63	18,95	99,56	12,12	89,58	0,88
	Emoy		33,85		15,38		11,47		3,13

PA<sub>1</sub> : corrélation de M.ROBERT ;

PA<sub>2</sub> : corrélation de SKANDER -CHITOUR et coll ;

PA<sub>3</sub> : corrélation de KITOUS-CHITOUR et BOUAMRA-CHITOUR ;

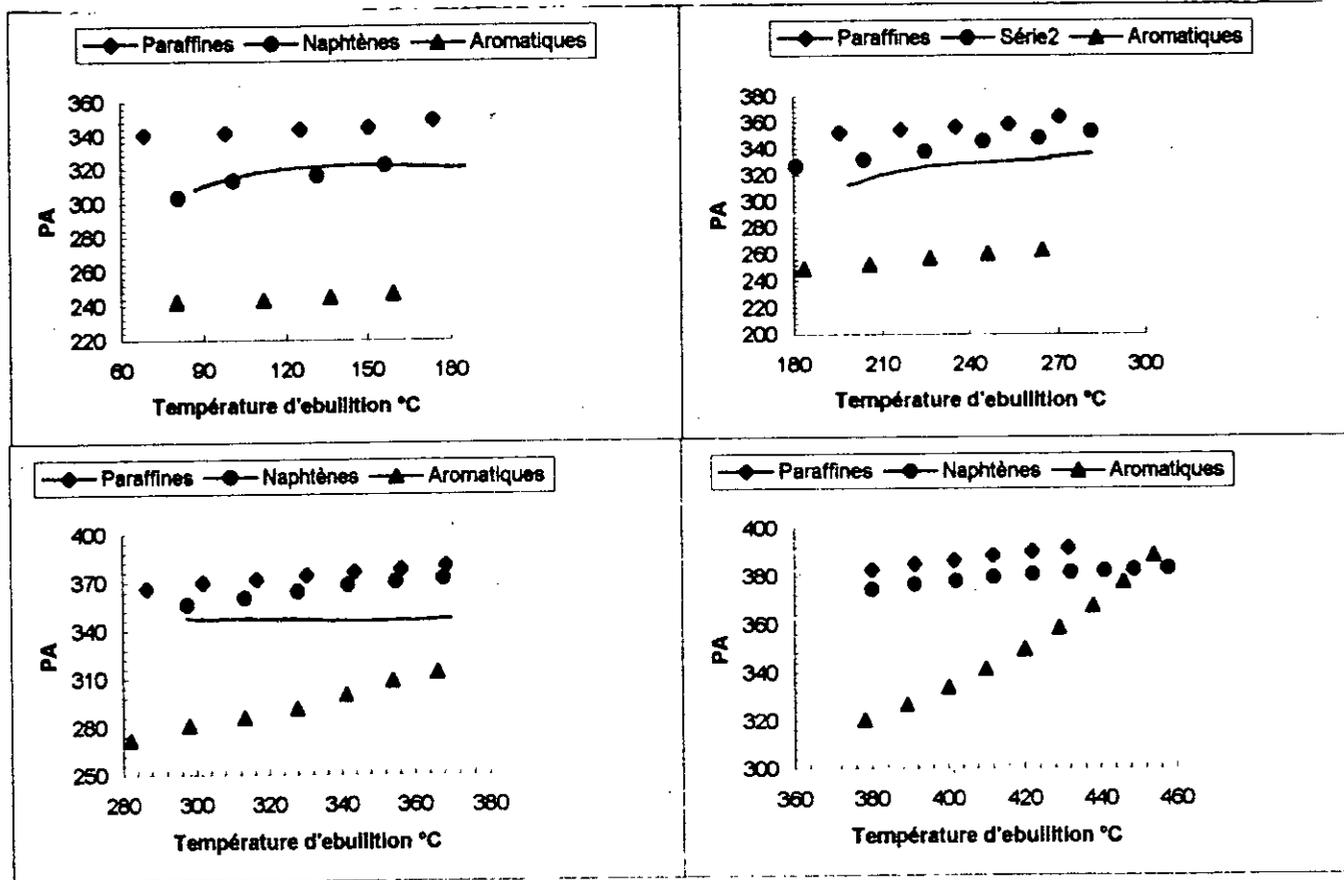
PA<sub>4</sub> : corrélation de WALSH-MORTIMER .

#### Commentaire :

Nous recommandons d'utiliser la corrélation de WALSH MORTIMER qui donne un écart moyen de 3.13 % .

Les courbes obtenues en traçant les points d'aniline des paraffines ,des naphtés et des aromatiques en fonction de la température d'ébullition donné sur la figure 10 ,elles reflètent l'allure de la famille d'hydrocarbure.

Figure:10. Variation du point d'aniline des corps purs et des fractions petrolieres.



Et étant donné que la plupart des fractions pétrolières possèdent des points d'aniline élevés, ce qui mène à dire que leurs teneurs en paraffines sont importantes. La variation du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition et de la specific gravity est représentée sur la figure 11.

Les points expérimentaux du point d'aniline suivent en fonction de la température la relation suivante :

$$PA = -1.93054 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^3 + 0,00162267 \cdot Teb^2 - 0.281562 \cdot Teb + 66.9018$$

$cf=0.998$  et  $120 \leq Teb \leq 380^{\circ}C$

A partir de cette relation, nous avons calculé le point d'aniline des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K, et nous avons comparé les résultats avec les valeurs expérimentales des 10 fractions pétrolières. Les résultats sont représentés dans le tableau 27.

**Tableau 27: Valeurs du point d'aniline calculées à partir de la corrélation proposée .**

FP	12	16	24	30	38	42	43	44	49
PA(exp)	53.5	54	56.3	61.4	73	80	80.8	82.4	88.8
PA(corrélé)	53.14	53.99	57.53	61.45	72.9	79.7	81.31	82.87	88.29
Erreur%	0.66	0.02	2.20	0.09	0.130	0.37	0.64	0.57	0.57

Nous remarquons que les résultats obtenus sont bonnes et donnent des écarts assez faibles par rapport à l'expérience.

Pour cela, nous avons calculé le point d'aniline de toutes les fractions pétrolières issues du brut RA1K à partir de la relation proposée. Les résultats sont donnés dans le tableau 28.

**Tableau 28: Valeurs du point d'aniline de toutes les fractions pétrolières .**

FP	PA(°C)	FP	PA(°C)
1	54,926	26	58,742
2	54,481	27	59,385
3	54,098	28	60,052
4	53,773	29	60,742
5	53,507	30	61,455
6	53,297	31	62,187
7	53,143	32	62,939
8	53,042	33	64,493
9	52,993	34	66,105
10	52,995	35	67,763
11	53,046	36	69,457
12	53,145	37	71,174
13	53,296	38	72,903

14	53,480	39	74,631
15	53,714	40	76,349
16	53,990	41	78,043
17	54,306	42	79,703
18	54,662	43	81,317
19	55,055	44	82,873
20	55,485	45	84,360
21	55,949	46	85,766
22	56,447	47	87,080
23	56,976	48	87,698
24	57,536	49	88,289
25	58,125		

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

Les valeurs du Kuop calculées sont données dans le tableau 29 avec les écarts par rapport au Kuop déterminé par la relation de WATSON.

Tableau 29 : valeurs du facteur de caractérisation Kuop des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K .

FP	Kuop <sub>1</sub>	kuop <sub>2</sub>	E2 %	Kuop <sub>3</sub>	E3 %
2	12,68	12,33	2,72	12,68	0,00
4	12,53	12,26	2,10	12,68	1,24
6	12,31	12,18	1,08	12,62	2,50
12	12,09	12,08	0,11	12,54	3,70
14	12,04	12,06	0,17	12,50	3,86
16	12,03	12,05	0,17	12,49	3,80
21	12,01	12,05	0,38	12,43	3,54
22	11,99	12,05	0,50	12,41	3,50
24	11,99	12,07	0,63	12,40	3,39
27	11,98	12,09	0,91	12,36	3,19
29	12,00	12,11	0,94	12,37	3,04
30	12,00	12,12	1,02	12,35	2,93
33	11,93	12,15	1,80	12,24	2,60
34	11,94	12,17	1,96	12,23	2,40
35	11,95	12,20	2,13	12,21	2,20
36	11,92	12,57	5,43	12,51	4,92
37	11,98	12,61	5,25	12,56	4,80
38	11,99	12,65	5,47	12,57	4,78
39	12,03	12,69	5,46	12,60	4,71
40	12,08	12,74	5,42	12,64	4,63
41	12,00	12,75	6,79	12,57	4,78

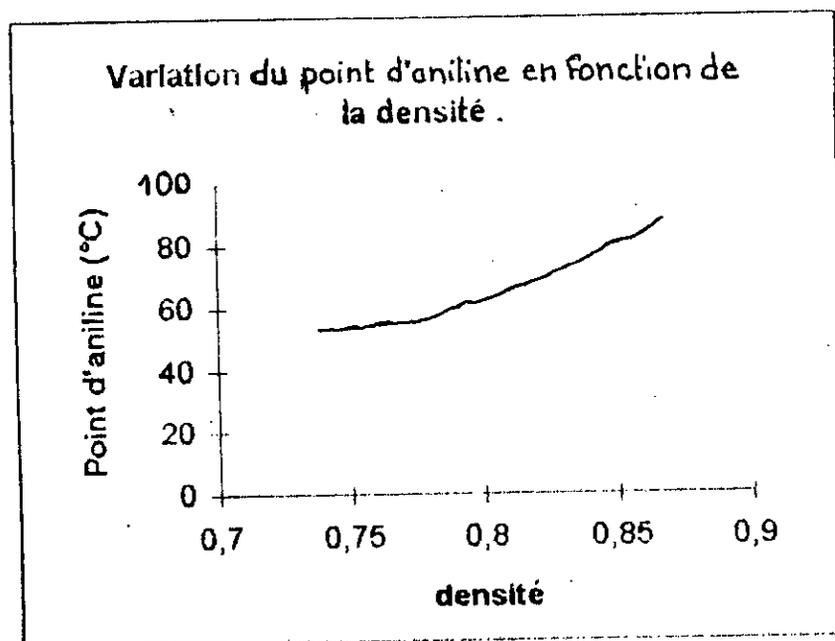
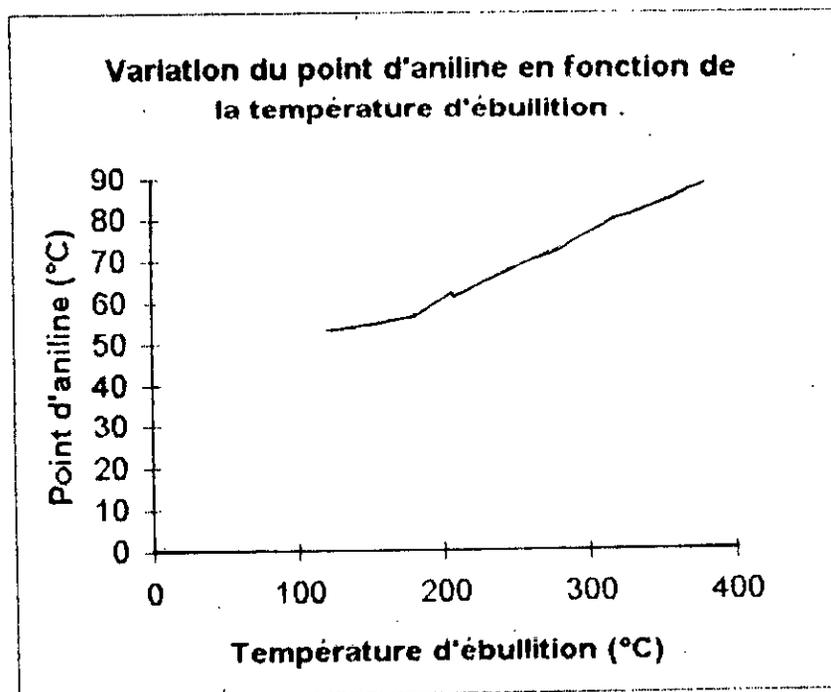


Figure 11 : Variation du point d'aniline des fractions pétrolières .

42	12,05	12,80	6,22	12,62	4,73
43	12,06	12,83	6,42	12,63	4,72
44	12,06	12,87	6,69	12,63	4,74
45	12,06	12,90	6,97	12,64	4,76
46	12,10	12,95	7,01	12,67	4,74
47	12,14	12,99	6,97	12,72	4,72
48	12,15	13,01	7,07	12,72	4,74
49	12,15	13,02	7,21	12,72	4,75
Emoy			3,73		3,87

Kuop<sub>1</sub> : définition de WATSON ;

Kuop<sub>2</sub> : corrélation de CHITOUR-SKANDER et coll ;

Kuop<sub>3</sub> : corrélation de BOUAMRA-CHITOUR .

### Commentaires :

Nous constatons que les deux corrélations de CHITOUR- SKANDER et collaborateurs ainsi que la corrélation de KITOUS-CHITOUR et BOUAMRA-CHITOUR donnent des écarts assez faibles et dont l'écart moyen tourne autour de 4% . Les valeurs du Kuop sont globalement de l'ordre de 12 ce qui incite à affirmer globalement que ces fractions sont à tendance naphthéno- paraffiniques .

La figure 12 représente le diagramme Kuop des fractions pétrolières issues du pétrole brut RA1K et des 3 familles d'hydrocarbures. Nous pouvons voir l'allure générale du comportement du pétrole brut . Nous remarquons que la courbe représentant la variation du Kuop des fractions pétrolières s'approche plus de celle des paraffines pour les fractions pétrolières ayant la température d'ébullition inférieure à 180°C , pour les températures d'ébullition comprises entre 180 et 300°C, les fractions deviennent naphthéniques , au-delà de 300°C elles tendent surtout vers les aromatiques .

La variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la température d'ébullition et de la spécifique gravity est représentée sur la figure 13 . Ces deux courbes suivent les relations suivantes:

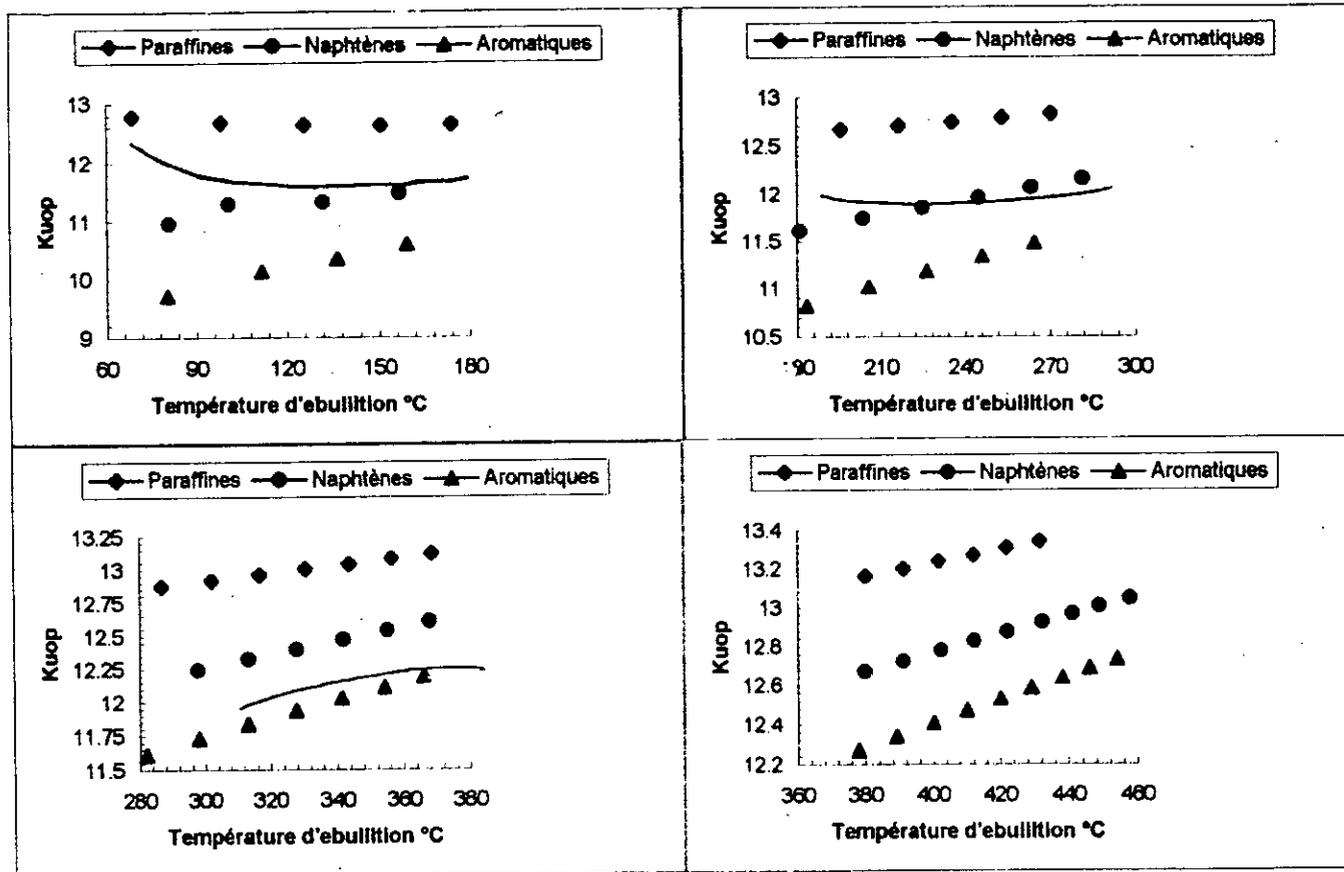
$$16.0949 - 0.0872774 \cdot T_{eb} + 0.000736139 \cdot T_{eb}^2 - 3.06657 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 + 6.25411 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^4 - 4.95203 \cdot 10^{-12} \cdot T_{eb}^5$$

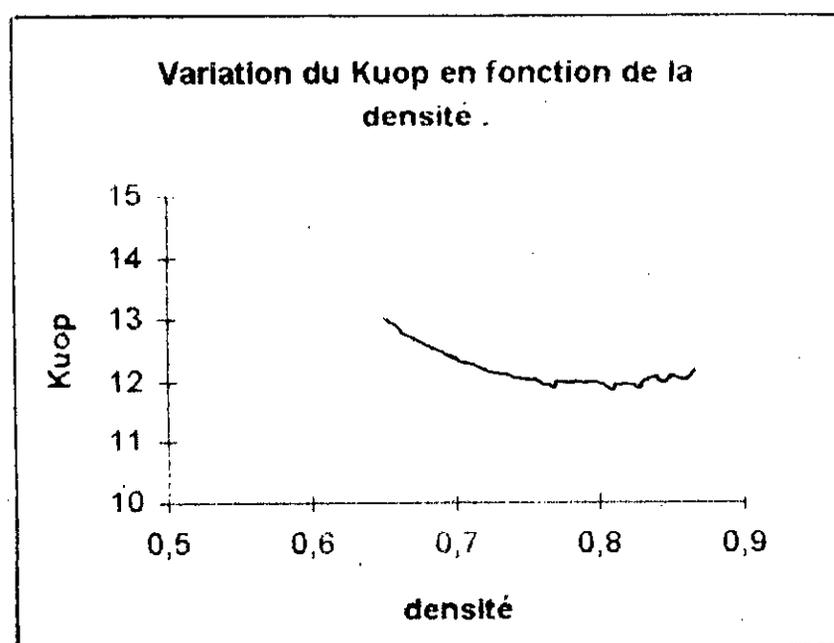
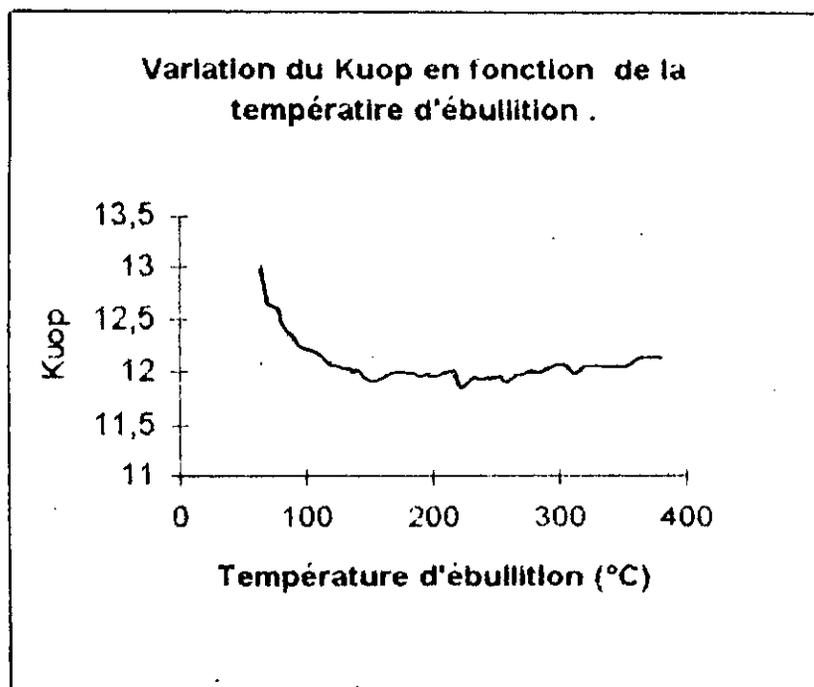
$$cf = 0.95$$

$$Kuop = -3134.35 + 21382.1d - 57715.6d^2 + 77454.6d^3 - 51734.6d^4 + 13770.6d^5$$

$$cf = 0.95$$

Figure:12: Variation du Kuop des corps purs et de fractions pétrolières.





**Figure 13: Variaton du Kuop des fractions pétrolières .**

### 4-3-L'indice de corrélation et le rapport massique C/H :

En plus du facteur de caractérisation Kuop et le point d'aniline, et pour avoir une idée plus précise sur la composition de la fraction pétrolière, nous avons tenu compte aussi de l'indice de corrélation BMCI et le rapport massique C/H. Les résultats sont donnés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Valeurs de BMCI, IC, et C/H des fractions pétrolières .

FP	Kuop	BMCI	IC	C/H
1	13,03	-4,80	32,24	4,89
2	12,68	3,29	31,72	5,11
3	12,63	3,95	32,75	5,15
4	12,53	6,14	33,38	5,23
7	12,26	12,32	34,97	5,48
8	12,23	12,77	35,80	5,51
11	12,12	15,36	37,78	5,65
15	12,01	18,31	40,10	5,82
16	12,03	17,62	41,06	5,81
17	11,94	20,38	40,90	5,92
23	11,99	19,46	45,22	5,97
27	11,98	20,74	47,16	6,05
32	11,86	25,80	47,81	6,26
33	11,93	23,93	49,61	6,21
39	12,03	24,99	54,62	6,31
40	12,08	24,29	55,82	6,31
41	12,00	27,85	54,74	6,39
42	12,05	27,11	55,91	6,38
43	12,06	27,55	56,42	6,40
44	12,06	28,37	56,69	6,42
45	12,06	29,27	56,87	6,44
46	12,10	29,03	57,70	6,44
47	12,14	28,45	58,73	6,44
48	12,15	28,82	58,84	6,44
49	12,15	29,28	58,89	6,45

#### Commentaire:

Les résultats obtenus confirment que le pétrole brut RAIK est à tendance paraffinique ( $C/H \leq 6$ ) pour les fractions pétrolières légères et moyennes, sans pour autant négliger les aromatiques présents dans les fractions lourdes ( élévation du rapport  $C/H > 6$  ), mais qui restent dominés par les paraffines ( élévation du point d'aniline ).

Comme l'indice de corrélation peut nous donner une idée approchée sur la composition globale de la fraction pétrolière : s'il est proche de 0, la fraction pétrolière a une tendance paraffinique, et s'il est proche de 100, la fraction pétrolière est à tendance aromatique .

Vue les valeurs du BMCI, nous concluons que les fractions pétrolières ont pratiquement une même composition globale dont la composition en paraffines est la plus importante .

#### 4-4-L'indice de cétane :

La coupe gas-oil d'un pétrole brut distille entre 220 et 400°C qui veut dire que la coupe gas-oil du pétrole brut RA1K est comptée à partir de la fraction 32 jusqu'à la fraction pétrolière 49.

Comme l'indice de cétane d'un gas-oil est compris entre 40 et 60 (expérience) , nous remarquons d'après les résultats donnés dans le tableau 30 , que les valeurs de l'indice de cétane obtenues par la l'équation d'éthyl sont incluses dans cette intervalle, donc nous pouvons dire que cette corrélation donne de bons résultats et nous recommandons son utilisation .

#### 4-5-La teneur en soufre :

L'évaluation expérimentale du pourcentage en soufre a été effectué en utilisant l'appareil « Sulfur- in oil Analyzer » selon la norme 4294 ASTM .Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 31.

**Tableau 31: Valeur de la teneur en soufre des fractions pétrolières .**

FP	% soufre en poids
35	0.0078
36	0.0144
37	0.0195
38	0.0218
39	0.0264
40	0.035
41	0.0749
42	0.0937
43	0.1174
44	0.1390
45	0.1507
46	0.1520

**Commentaire :**

Nous constatons une faible teneur en soufre pour la majorité des fractions pétrolières légères et moyennes . La teneur élevée en soufre des fractions pétrolières lourdes était prévisible en raison du haut point d'ébullition de la majorité des composés soufrés ( mercaptans,...). Nous avons déterminé aussi la teneur en soufre du résidu qui est de 0.1902 % .

La figure 14 montre la variation de la teneur en soufre des fractions pétrolières issues de la distillation TBP en fonction de la température d'ébullition et la spécifique gravity .

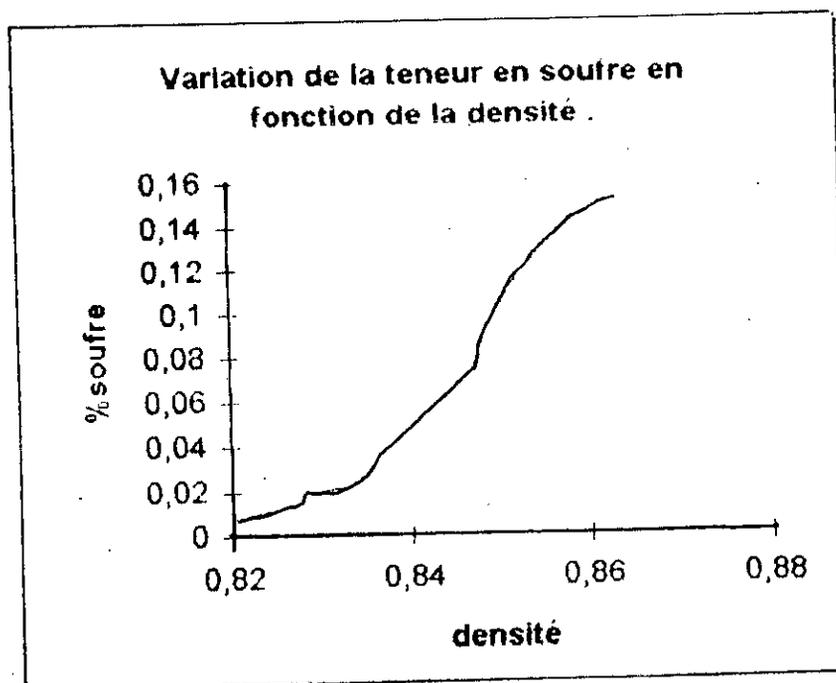
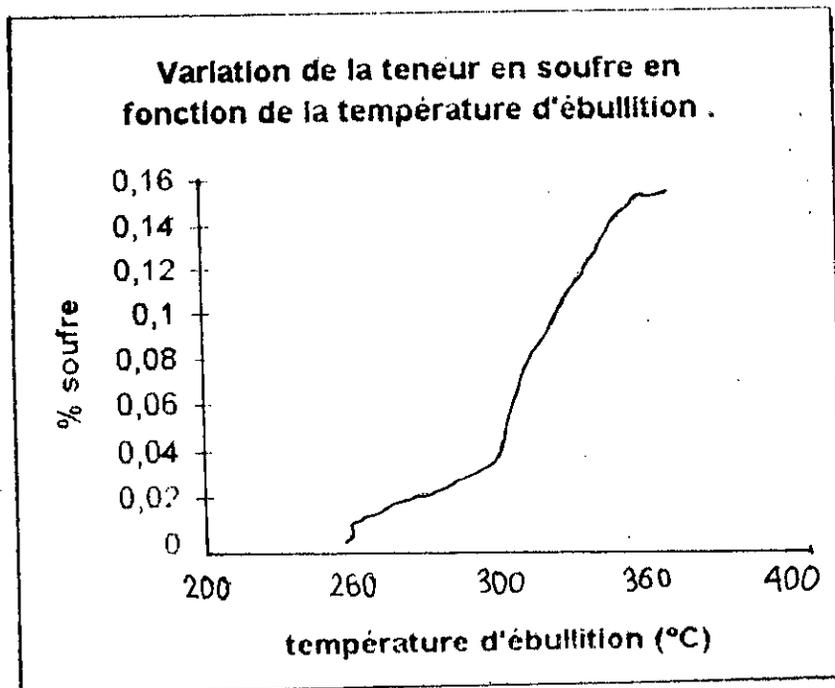


Figure 14 : Variation de la teneur en soufre des fractions pétrolières .

*CONCLUSION*

*GENERALE*

## Conclusion

Notre travail a comporté trois parties principales :

Dans la première partie, nous avons déterminé les principales caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut RA1K, ainsi que la distillation ASTM et TBP qui nous ont permis d'avoir une idée sur la nature du brut.

D'après les résultats obtenus, nous avons classé notre pétrole brut dans la catégorie des pétroles légers ( $d = 0.7984$ ) et riches en essences (40 % volume distillé à 200°C).

La distillation atmosphérique a permis de recueillir 32 fractions pétrolières avec un pont final de 220 °C et les distillations sous vide à 40 mmHg et 10 mmHg ont fourni quand à elles 17 fractions pétrolières au total.

Dans la seconde partie, nous avons procédé à la détermination de la composition de quelques fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons noté que le pourcentage en paraffines est toujours prédominant, conférant ainsi au pétrole brut une nature paraffinique.

Sur la base des résultats expérimentaux (CPG), nous avons proposé d'utiliser plusieurs méthodes de calcul de la composition des fractions pétrolières et comparé les résultats obtenus avec ceux de la CPG.

Nous avons montré qu'en définitive, une analyse plus fine nécessite l'utilisation d'une analyse plus rigoureuse : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Enfin, dans la dernière partie, dans le but d'éviter de procéder à des expériences nous avons proposé d'étudier quelques fractions pétrolières issues de la distillation TBP du pétrole brut RA1K. Pour cela nous avons départagé les propriétés en quatre familles :

- *Propriétés classiques* : masse molaire, densité, viscosité cinématique, indice de réfraction, et la tension superficielle.
- *Propriétés critiques* : température et pression critique.
- *Propriétés thermiques* : température d'ébullition, chaleur spécifique, facteur acentrique, et la chaleur latente de vaporisation.
- *Propriétés spécifiques* : point d'aniline, facteur de caractérisation Kuop, facteur de corrélation BMCI, le rapport massique C/H, l'indice de cétane et la teneur en soufre.

Et pour chaque propriété, nous avons essayé d'exposer les méthodes numériques de calcul déjà élaborées, et ce afin de comparer leurs résultats à l'expérience .

La corrélation qui donne les résultats les plus proches à ceux déterminés par l'expérience sera retenue pour la détermination de cette propriété pour les fractions pétrolières appartenant à ce domaine .

Nous avons corrélé la majorité de nos résultats expérimentaux en fonction de la température d'ébullition et de la specific gravity , en utilisant des logiciels de lissage tels que le GRAPHER . Nous avons montré que ces corrélations proposées, ne sont valables que pour le pétrole brut RA1K .

Ces corrélations ont été proposées dans le but d'estimer les propriétés des fractions pétrolières qui n'ont pas été étudiées expérimentalement .

# ***BIBLIGRAPHIE***

## BIBLIOGRAPHIE

- 1: X. NORMAND, A. TREIL;  
L'industrie du pétrole, tome 1, Edition Technip (1985).
- 2 : OPEC bulletin, Octobre (1996).
- 3: P.WUITHIER.  
Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique, Tome 1 Edition Technip, Paris (1972).
- 4: J-P WAUQUIER  
Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication, Tome 1, Edition Technip (1994).
- 5: C.E.CHITOUR.  
Raffinage du pétrole Tome 1, édition OPU, Alger (1982).
- 6: N.SKANDER et L.GOUAL .  
Etude analytique d'un nouveau pétrole brut Algérien de Hassi R'mel (HRS162) Projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1993).
- 7: Méthodes d'essais des produits pétroliers, édition Technip (1964).
- 8: J.P. GUIBET  
Carburants et moteurs, Tome 1, édition. Technip (1987).
- 9: S. MERGHACHE  
Contribution à l'étude analytique complète de pétrole brut à partir des corrélations. Application à un nouveau pétrole brut Algérien HRS162, Thèse de Magistère. Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1995).
- 10: R.SUOKHAL et S. BERRAHMOUNE .  
Contribution à l'étude des pétroles bruts et des opérations unitaires de raffinage, Projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1995).
- 11: Grand dictionnaire encyclopédique LAROUSSE, Librairie LAROUSSE (1985).
- 12: W.L. NELSON.  
Petroleum Refinery engineering, édition Mc Grow Hill (1958).
- 13: R.MOUSSAOUI  
Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières, Thèse de Magistère, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1985).
- 14: P.ARNAUD  
Cours de chimie organique, édition Gautier Villards.
- 15: K. DALI  
Détermination des propriétés des fractions pétrolières lourdes du pétrole brut, Projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1990).

**16: D. EL-HADI.**

Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières, Thèse de Magistère, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1995).

**17: M.BILLY**

Introduction à la chimie analytique: méthodes de séparation et d'analyse, édition Dunod University.

**18: M.KADI**

Contribution à l'étude de fractions pétrolières par chromatographie en phase liquide et par infrarouge.

Projet de fin d'étude, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique(1977).

**19: G.N. ZOUNOUN**

Séparation d'hydrocarbures aromatiques par chromatographie haute performance. Application à des fractions pétrolières, Projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique(1980).

**20: F. BOUAMRA**

Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes, Thèse de Magistère, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1991).

**21: M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT**

Ind. Eng. Chem process, des dev 25-1009 (1986).

**22: C.E. CHITOUR**

Thermodynamique du pétrole. Vol 2, édition DEHLEB sous presse.

**23: DERMOUN**

Contribution à la détermination des propriétés physique des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques, Projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1985).

24: Méthodes d'essais des produits pétroliers, édition AFNOR (1974).

**25: J.PERRET et P. WUITHIER**

Pétrole brut et fractions pétroliers, édition Technip IFP (1958).

**26: O.KITOUS**

Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétroliers, Thèse de Magistère, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1990).

**27: N. SKANDER**

Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières, Thèse de Magistère, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1997).

**28: M.R. RIAZI et T.A. AL-SAHHAF**

Ind. Eng. Chem. Res, pp 4145- 4148, 34 (1995).

**29: V.PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE**

La chimie du pétrole et du gaz. Edition Mir MOUSCOU (1981)

**30: CLAUDE STRAZEILLE**

Méthodes de caractérisation par la détermination des masses moléculaires. Technique de l'ingénieur P595 (1982)

**31: F.GAWER**

Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés physiques des fractions pétrolières. Projet de fin d'étude, Dpt Génie chimique, Ecole nationale Polytechnique (1992)

**32: M.C.GONZALEZ, A.R.RODRIGUEZ**

The analytical technics used for the determination of metallic elements in crud oil and by products vol 38, N° 2, IFP (1983)

**33: A.CROZIER**

Contribution aux méthodes d'analyse des fractions supérieures du pétrole. vol 11, N° 7, IFP (1956)

**34: F.ZEMMOURI**

Elaboration d'un logiciel permettant le calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières Thèse de Magistère, Dpt Génie chimique, école nationale polytechnique. (1995)

**35: C.E.CHITOUR**

Corrélations sur les pétroles, Tome 2, Edition OPU, (1983)

**36: R.C. REID, J.M.PRUASNTZ, T.K.SHERWOOD**

The properties of gazes and liquids, Edition Mc GRAW (1977)

**37: CLAUDE WOLFF**

Viscosité, technique de l'ingénieur, R2351 (1982)

**38: ARNAUD KLERK**

Estimation of the critical temperature of inorganic substance, the chiminal engineering journal, 54.147-153 (1994)

**39: WATANAZIRI, V.H.OWENS STARLING**

Ind. Eng. Chem. process. des. dev, n° 24 (1985)

**40: W.C.EDMISTER et B.K.LEE**

Applied hydrocarbon thermodynamics, vol 1, second edition by Gulf (1988)

**41: C.E.CHITOUR**

Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières. Tome 2, édition OPU (1983)

**42: Algerian Journal of Technology.**

Volume 11, n° 1, série D, ENP (1995)

S. MERGHACHE. pages 27-28.

**43: American Petroleum Institute (API) RP44 (1981)****44: J.B.MAXWELL**

Data book on hydrocarbone, edition Van Nostrand (1961)

**45: American Petroleum Institute, projet 44, selected values of physical and thermodynamic proprieties of hydrocarbons and related compounds (1970)****46: J.VIDAL**

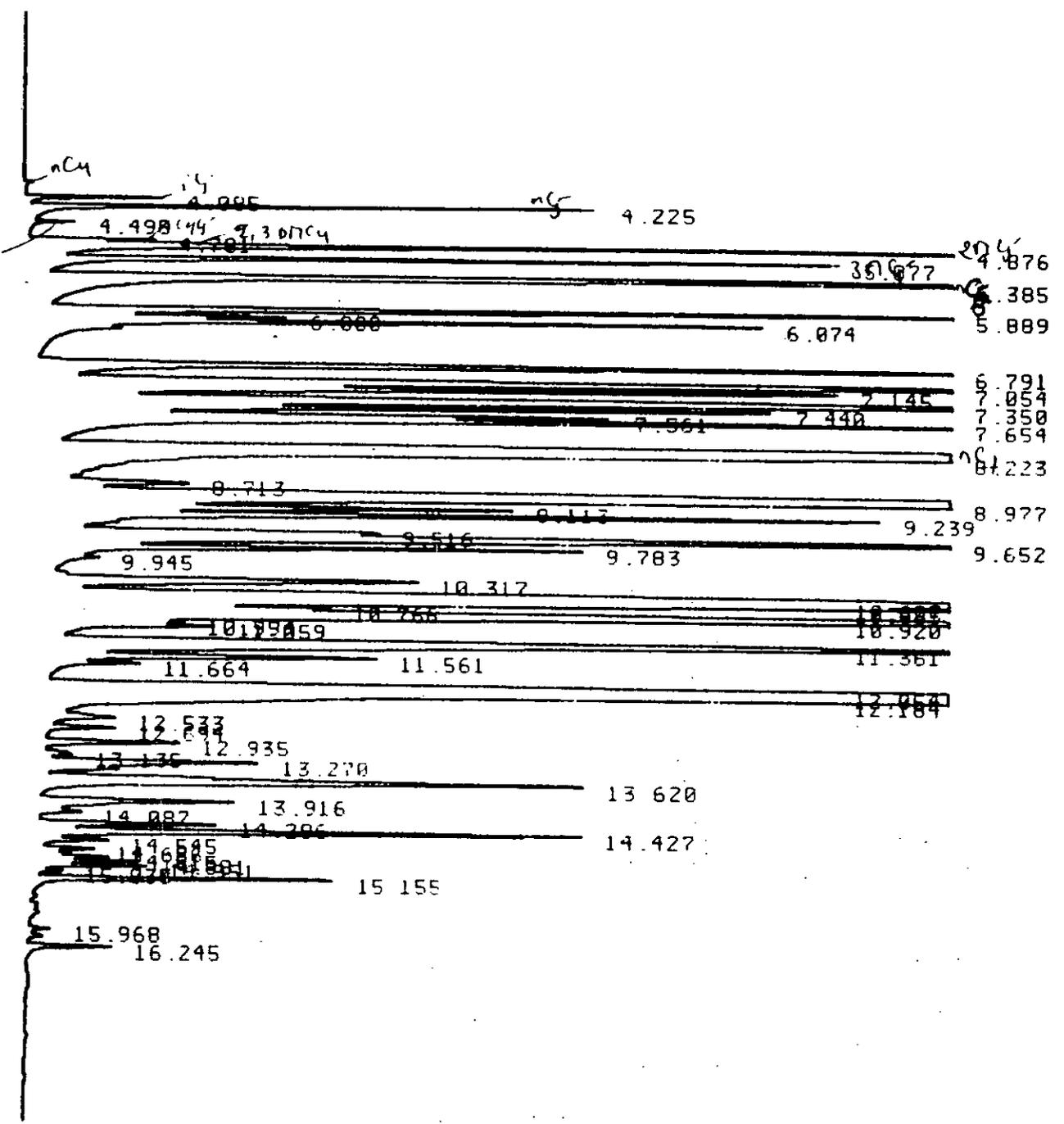
Thermodynamique : Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimiques. Tome 1,2 Edition technip (1973)

# ANNEXE

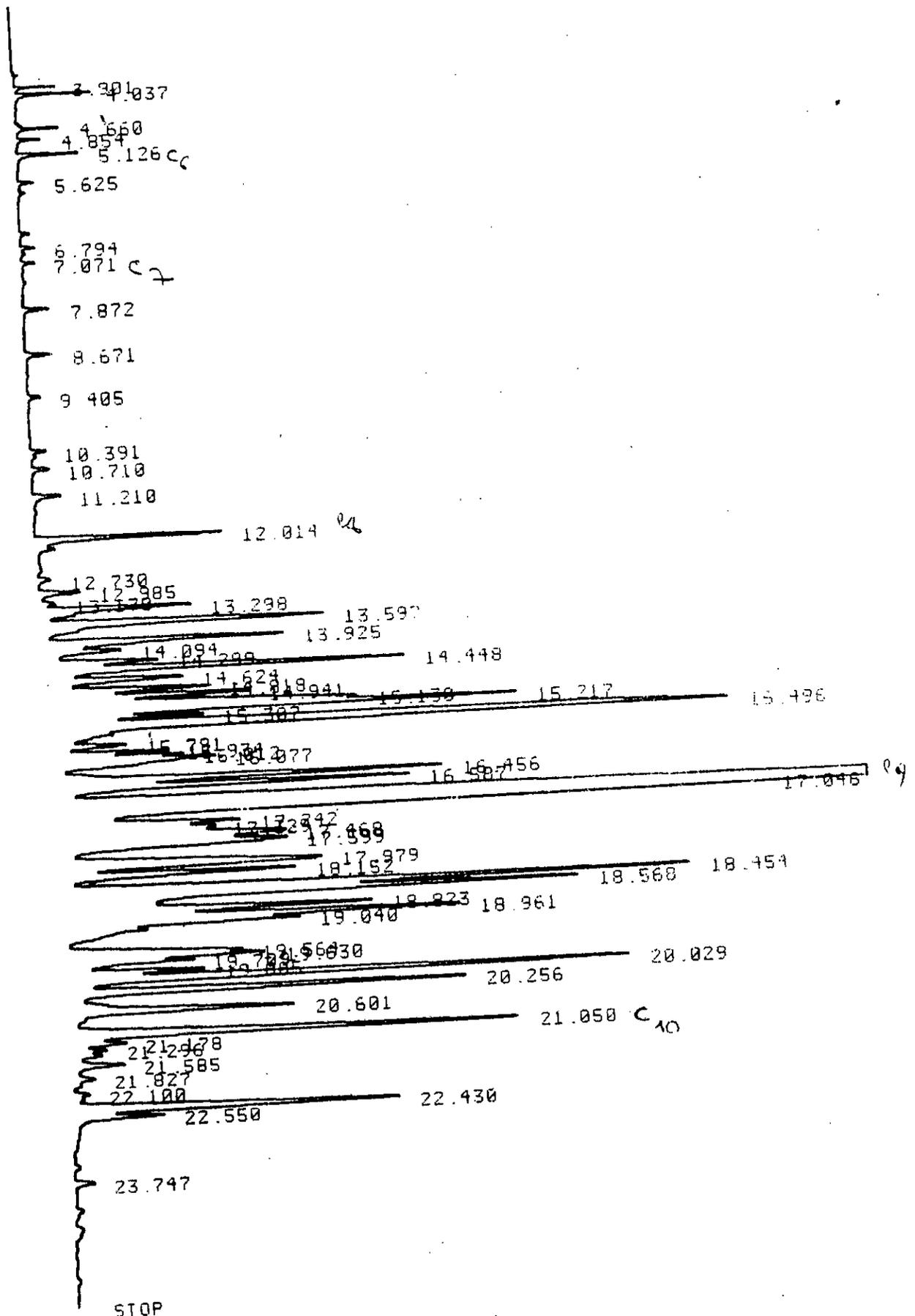
## Distillation TBP du pétrole brut:

La Distillation TBP du pétrole brut s'est faite dans un appareil de distillation Fisher-Autodest Model 800. Il comporte une colonne à garnissage équivalente à environ dix plateaux théoriques et fonctionne avec un taux de reflux de 5. Cette colonne est munie d'un système de réchauffage pour compenser les pertes thermiques et est associée à un bouilleur dont la capacité est d'environ 10l. Ce dernier est équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température. L'installation comprend aussi un condenseur et un système de reflux.

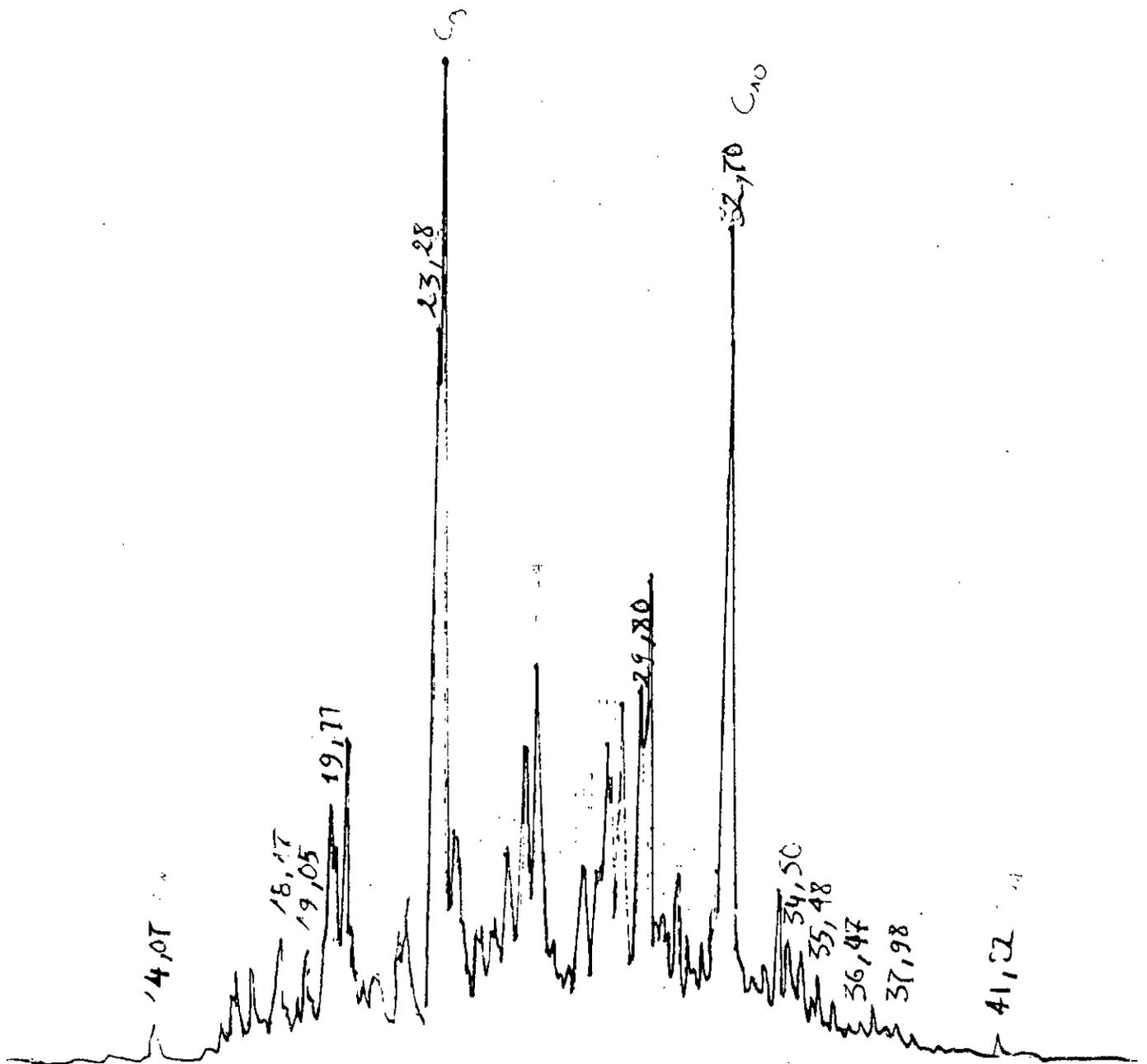
Chromatogramme de la Fraction 10  
du brut RAK.



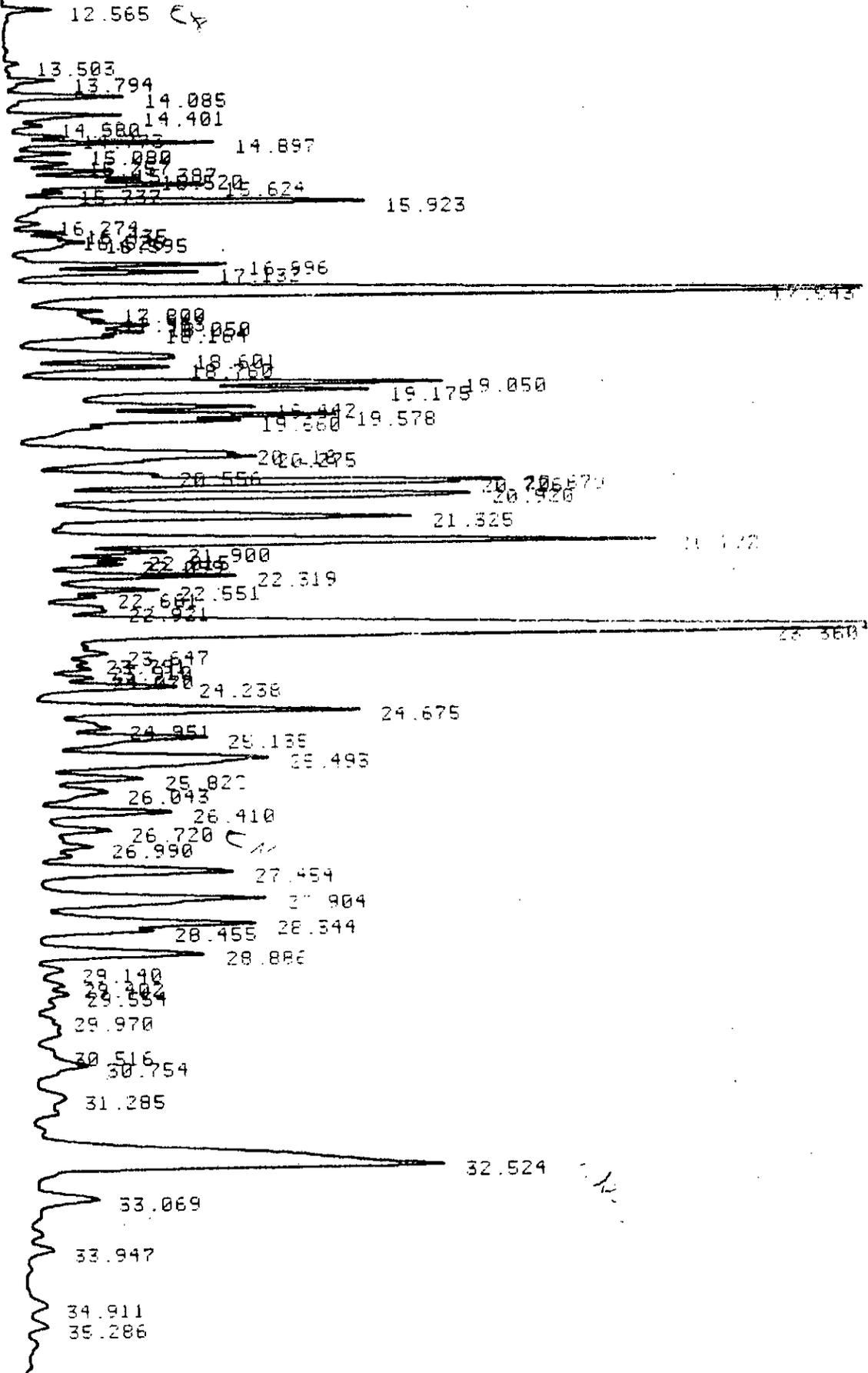
# CHROMATOGRAMME de La Fraction 18 du brut RAK.



# Chromatogramme de la Fraction 20 du brut RAMK.



# Chromatogramme de la Fraction pétrolière 23<sup>1</sup> du brut RAK.



# Chromatogramme de la Fraction 28 du brut RA1K.

