

5/96

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — المكنبة
Ecole Nationale Polytechnique

**DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES
DE DIFFERENTS PETROLES PAR LES
METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE**

Proposé par :
Pr.S.E.CHITOUR

Etudier par :
GRIBI Djamel

Dirigé par :
Pr.S.E. CHITOUR
F.SOUAHI
N.SKANDER

Promotion Juin 1996

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

- A tous ^{ceux} qui ne sont pas de ce monde.
- A ma mère que j'aime le plus au monde.
- A mon père à qui je souhaite une longue vie.
- A ma tante KHADIJA et à son mari.
- A mes sœurs, et mes frères.
- A tous mes amis.
- A tous ceux qui me sont chers.

Djamel

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département Génie Chimique, dans le laboratoire de valorisation des Energies Fossiles de l'école Nationale Polytechnique d'Alger.

Que Monsieur le professeur C.E.CHITOUR qui a accepté de diriger le sujet de mon mémoire, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame F.SOUAHI ainsi qu'à Mademoiselle N.SKANDER.

Comme je tiens à remercier MR.BENDJAMA d'avoir accepté de présider le Jury, ainsi que Mme F.MEZIANI ET MR.AHMED.ZAID d'y avoir participé.

Nous remercions également les responsables de la bibliothèque centrale et au niveau de notre département, MR.K.BENMAZA.

Nous n'oublierons pas de remercier vivement tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

على مشاركتها - الزمر البيجائية - المقترحة لتقدير
المصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروكربونية، والتي تموز من
سنة إلى ثلاثون ذرة كربون والمنحبة إلى العائل من الثالثة =
الألكانات، الألكانات العطرية، الألسانات، الحلقيات و
العطريات.

وجرت هذه المعادلات بغير تقدير للمصائص الفيزيائية الثلاثة
الهيدروكربونية والأجزاء البترولية على العموم، المصانغ المحسوبة
في اتفاق مقبول مع تلك الموجودة تجريبيا.

Resumé :

Des corrélations basées sur les méthodes de contribution de groupes sont proposées pour la prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbone et appartenant aux familles chimiques suivantes : n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques.

Ces corrélations sont appliquées pour l'estimation des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières. En général, les propriétés calculées se comparent favorablement avec les données expérimentales.

Abstract :

Corrélations based on the group contribution methods are proposed for the prediction of physical properties of 6 to 30 carbon atoms hydrocarbons which belong to the following chemical families : normal alkanes, iso-alkanes, naphthenics and aromatics. these correlations are applied to estimate the physical properties of hydrocarbon mixtures and petroleum fractions. In général, calculated properties compared favourably with experimental data.

NOTATION PRINCIPALE

- API : densité en degrés API
 CH : rapport massique C/H
 d : densité
 I : facteur de corrélation de HAUANG
 IC : indice de cétane
 Kuop : facteur de corrélation de WATSON
 M : masse molaire
 N : nombre d'atomes de carbone
 n_d^{20} : l'indice de réfraction
 P : pression
 [P] : parachor
 PA : point d'aniline
 PCI : pouvoir calorifique inférieur
 PCS : pouvoir calorifique supérieur
 RI : réfractivité intercepte
 Rm : réfraction molaire
 SpGr : spécifique gravity 60°/60° F
 T : température
 Teb : température d'ébullition
 Tmav : température mean average
 TS : tension superficielle
 V : volume
 Vm : volume molaire
 XA : composition molaire en aromatiques
 XN : composition molaire en naphènes
 XP : composition molaire en paraffines
 Z : facteur de compressibilité
 Greek :
- ϑ : viscosité cinématique
 η : viscosité dynamique
 ΔH_f : enthalpie molaire de fusion.
- Indices :
- | | |
|--------------------------|--|
| A : aromatique | N : naphène |
| C : paramètres critiques | p : paraffine |
| F : fraction | r : paramètres réduits |
| m : mélange | xvi : fraction volumique du constituant. |

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Partie théorique	
CHAPITRE 1 : Généralités sur le pétrole brut	
I - Historique	2
II - Origine du pétrole	2
III- Prospection	2
IV- Reserves et production du pétrole	3
V- Consommation	3
CHAPITRE 2 : Composition chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières	
I- Introduction	4
II- La composition chimique	4
A - Constituants hydrocarboniques	4
B- Constituants non hydrocarboniques	5
CHAPITRE 3 : Analyse préliminaire des pétroles bruts:	
I - Introduction	6
II- Courbe de distillation TBP	6
III- Courbe de distillation ASTM	7
IV - Distillation simulée	8
CHAPITRE 4 : Les propriétés physico-chimiques	
I / La masse moléculaire	9
II/ La température d'ébullition	13
III / La densité	17
IV/ Le k_{top}	24
V/ La réfractivité intercepte	27
IV/ Le pouvoir calorifique supérieur	30
VII /Le point d'aniline	34
VIII/ La viscosité	38
IX / La tension superficielle	45

INTRODUCTION :

Le pétrole a pris une place considérable dans notre civilisation non seulement parce qu'il est une source d'énergie (fournissant avec le gaz naturel en moyenne depuis plus de cinquante ans, plus de la moitié des besoins énergétiques mondiaux), mais en plus les hydrocarbures qui le composent, permettent aussi la fabrication de produits non énergétiques, tels que les lubrifiants, les bitumes et les produits pétrochimiques dont la variété ne cesse d'augmenter(caoutchouc synthétique, matières plastiques, solvants, détergents ...). Avant d'être un produit consommable, le pétrole doit passer par les raffineries.

Dans l'industrie du raffinage, il devient de plus en plus nécessaire , de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques des pétroles bruts et de leurs fractions, surtout pour un nouveau pétrole. Ces caractéristiques, une fois acquises, permettent d'évaluer la nature du pétrole et de procéder à une mise en oeuvre optimale.

Leur connaissance nécessite de nombreuses expériences qui demandent un temps important et un appareillage spécifique certaine fois complexe et onéreux.

C'est dans le but d'éviter ces expériences que nous avons élaboré des corrélations simples pour estimer les propriétés nécessaires à l'identification des fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes d'hydrocarbures.

Les équations proposées font intervenir l'influence du groupement $-CH_2-$ et permettant ainsi de relier les propriétés avec le nombre d'atomes de carbones variant de 6 à 30 et ceci pour les hydrocarbures appartenant aux différentes familles chimiques suivantes: normales-paraffines, iso-paraffines, naphthenes, normales-oléfines et aromatiques.

Les propriétés étudiées sont la température d'ébullition, la densité, le K_{UDOP} , la réfractivité intercepte, le pouvoir calorifique supérieur, la viscosité, la tension superficielle et le point d'aniline.
Ce travail fait suite à une étude antérieure [1].

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I:

Généralités sur le pétrole brut.

I) Historique.

II) Origine du pétrole.

III) Prospection.

IV) Réserves et production du pétrole.

V) Consommation.

I. HISTORIQUE :

Il ya certainement beaucoup plus de cinquante siècles que le pétrole est connu dans le monde. certains gisements du moyen orient étaient presque à fleur du sol, et dégageaient en abondance des gaz inflammables bienfaits pour les signaler (feux éternels).

D'après l'ancien testament, c'est avec l'asphalte que la mère de MOISE enduisit le berceau de son enfant avant de le livrer aux flots du NIL, et que NOE calfeutra son arche.

L'asphalte fût également utilisé par les anciens égyptiens pour conserver leur momies, dont le nom tire son origine du mot Iranien « Mum » qui signifie bitume.

Les savants de l'Islam appelaient le pétrole « Naphte noir » et d'excellentes descriptions des procédés de distillation sont données dans « KITAB SIR ASRAR » le livre du secret des secrets, d'EL-RAZI, probablement écrit aux deuxième siècle de l'Hégire.

Les champs de Bakou (Azerbaïdjan) furent assez tôt exploités par les musulmans, c'était aussi l'époque ou les rues de Bagdad étaient illuminées par des lampes à pétrole, alors que les capitales européennes actuelles n'étaient que de gros bourgs.

La maîtrise de la distillation par les musulmans les conduisit à développer, pour temps de guerre, des techniques de plus en plus puissantes, ce qui permit à SALAH-EDDINE EL AYOUBI de prendre Acres.

Après la décadence de la civilisation musulmane, l'Europe découvre le pétrole, mais n'en fait qu'un usage très limité, il a fallu attendre 1859 pour qu'aux USA (à Titusville en Pennsylvanie) un génial aventurier fore un puits à 31 mètres, c'est la première exploitation industrielle de l'aire moderne [2].

II. ORIGINE DU PETROLE :

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées, celle de l'origine minérale et celle de l'origine organique.

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microflore et de la microfaune que serait formé le pétrole.

La matière organique se serait ainsi accumulée au fond de la mer, mélangée de sédiments fins et formant avec eux le « Sapropel » qui est un limon pétrifié.

La pression développée au fur et à mesure, par l'accumulation des sédiments au cours des temps géologiques, la température, l'action des bactéries en milieu inducteur, c'est à dire en absence d'oxygène auraient, petit à petit, facilité la transformation de ce « Sapropel » en pétrole.

La présence de bactéries dans certains gisements de pétrole, la présence d'azote, de soufre et parfois de phosphore dans les pétroles naturels, la présence presque générale d'eau salée en bordure des gisements de pétrole sont d'autant d'arguments pour la théorie organique de l'origine du pétrole [3].

III. PROSPECTION :

Les méthodes des prospections détaillées du pétrole définissent les procédés d'investigation de l'architecture du sous-sol et de dégagement, et d'étude des gisements de pétrole.

Le rôle essentiel dans la prospection du pétrole est jouée par l'étude de la composition minéralogique des dépôts, de l'architecture tectonique des territoires pétroliers, le dégagement et l'investigation détaillée des formes structurales favorables des terrains de couverture, contrôlant la localisation des accumulations commerciales du pétrole [4].

IV. RESERVES ET PRODUCTION DU PETROLE :

La production mondiale du pétrole qui débuta en 1859 avec la découverte du colonel DRAKE à Titusville, atteignait 70000 tonnes en 1860. Elle a dépassée deux milliards de tonnes depuis 1970[4].

Le tableau 1, donne les réserves du pétrole brut pendant l'année 1990 et sa production en 1993.

	Pétrole (Réserves en milliards de barils)	Production (en milliers de b/j)
Emarats arabes unis	98105	2265
Irak	100000	450
Qatar	4500	380
Koweit	94525	1400
Arabie saoudite	255000	8350
Syrie	1730	535
Algerie	9200	764
Libye	22800	1425
Egypte	1750	110
Bahreïn	111,7	40

Tableau 1: Réserves de pétrole brut en 1990 et sa production en 1993[5].

V. CONSOMMATION :

Les consommations des pétroles bruts des divers pays n'ont généralement pas de rapport avec leur production, sauf pour les Etats unies qui consomme tout .

CHAPITRE II :

Composition chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières

I) Introduction.

II) La composition chimique.

1) Les constituants hydrocarbiniques.

2) Les constituants non hydrocarboniques.

I. INTRODUCTION :

Le pétrole brut est un liquide noir, quelque fois avec des reflets verdâtres, généralement plus léger que l'eau, il est plus au moins fluide suivant son origine et son odeur est habituellement forte et caractéristique.

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui sont issues sont essentiellement composées de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents, appelées Hydrocarbures.

Toutefois, dans le pétrole brut n'existent que certains types de structures moléculaires, d'autres, telles que les formes oléfiniques instables, si elles ont pu se former à l'origine du pétrole brut, se sont lentement et totalement transformées en molécules stables au cours des siècles dans les gisements [6].

II. LA COMPOSITION CHIMIQUE :

1- LES CONSTITUANTS HYDROCARBONNIQUES :

On trouve surtout les trois familles ci-après d'hydrocarbures dans le pétrole brut:

A. HYDROCARBURES ALIPHATIQUES :

A.1. SATURES:

A.1.1. LES NORMALES PARAFFINES :

Tous les hydrocarbures normales paraffiniques de C1 à C33 ont été isolés du pétrole. On peut avoir une grande proportion de C10 à C14 dans un kérosène et de C14-C18 dans un gas-oil.

Ces hydrocarbures sont des corps gazeux, liquides ou solides. La teneur totale en (Paraffines normales et ramifiées) des pétroles est généralement comprise entre 25 % et 30 % volumique.

Si l'on tient compte des hydrocarbures dissous, cette teneur atteint 40 % à 50 %. Les pétroles paraffiniques échappent à cette règle [6], [3].

A.1.2. LES ISO-PARAFFINES ET LES PARAFFINES RAMIFIÉES :

Ces hydrocarbures (du C4 au C33) ont été isolés du pétrole. Les iso-paraffines sont celles qui ont un groupe méthyle sur le deuxième atome de carbone.

Les chaînes ramifiées ont un ou plusieurs groupes alkyl (souvent un méthyle). Les iso-paraffines sont les plus abondantes suivies, en ordre par les 3-méthyle et 4-méthyle monosubstitués.

Les paraffines di et trisubstituées sont moins abondantes et sont présentes essentiellement dans les fractions pétrolières à haut point « d'ébullition ».

Dans les kérosènes, les n-paraffines sont plus importantes et plus abondantes que les iso-paraffines [6].

A.2. NON SATURES:

Selon le type des liaisons et leurs nombres, on peut avoir des hydrocarbures oléfiniques ou acétyléniques ou encore un mélange des deux.

Les carbones sont disposés en chaîne droite ou ramifiée. On ne trouve jamais ces hydrocarbures dans les pétroles bruts.

Ils peuvent être présents en plus ou moins grande quantité dans leurs dérivés.

B. HYDROCARBURES CYCLIQUES :

Le cycle ou noyau peut être réalisé avec un nombre quelconque d'atomes de carbone, mais le cycle à six carbones est le plus fréquent, car il correspond à l'angle normal de raccordement de 109° des atomes de carbone.

On a isolé cependant des cycles à 3,4,5,7 et 8 atomes de carbone surtout dans les séries cycliques saturées. De plus, deux ou plusieurs cycles peuvent se condenser entre eux pour donner des hydrocarbures polycycliques[6].

B.1. SATURES :

Les naphthènes de formule générale C_nH_{2n} , les fractions pétrolières à bas point d'ébullition contiennent des quantités appréciables de cyclopentanes et cyclohexanes [6].

B.2. NON SATURES :

En ne considérant que le cycle à six atomes de carbone, la non saturation ne pourra se présenter que sous trois formes: Simple, Double, Triple, car dans ce noyau deux doubles liaisons consécutives sont impossibles. Cette dernière structure (benzénique ou aromatique) correspond à une forme stable de la molécule.

Les aromatiques mononucléaires sont présents essentiellement dans la coupe naphtha et dans celles ayant un point d'ébullition supérieur à 190°C .

Les aromatiques binucléaires sont présents, dans les distillats moyens. On trouve les aromatiques polynucléaires dans les fractions lourdes.

Ces noyaux aromatiques condensés et les composés hétérocycliques sont les constituants essentiels dans les asphaltées. Ceci a été confirmé par les techniques de spectroscopie [6].

C. HYDROCARBURES MIXTES :

Les hydrocarbures aliphatiques et cycliques peuvent être qualifiés de race pure. Les réactions de substitution permettent leur union pour donner naissance à une molécule mixte présentant des propriétés communes aux deux types d'hydrocarbures. Plusieurs types d'hydrocarbures cycliques saturés ont été déjà séparés du pétrole brut, dont plusieurs portent des groupements méthyles.

Les pétroles en contiennent entre 25 % et 75 % (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C5.

Les 1,2 dialkylbenzenes sont moins abondants que les 1,3 dialcool et 1,3,4 trialkylbenzenes stables thermodynamiquement. Le 1 méthyle naphthalène appartient à cette classe et ils sont les plus abondants [6].

2. CONSTITUANTS NON HYDROCARBONIQUES:

Il existe divers types de composés non hydrocarbonés dans les pétroles bruts. Les plus importants sont les sulfurés organiques, les composés azotés puis les oxygénés.

A. LES COMPOSÉS SULFURES:

La teneur en soufre varie d'un brut à un autre. Les pétroles bruts sont classés comme « Acides » s'ils enferment plus de $0,05 \text{ ft}^3$ de H_2S dissous dans 100 gallons.

Il est estimé qu'un pétrole brut ayant seulement 5 % en poids de soufre peut avoir la moitié de ses composants contenant du soufre.

On a remarqué que la densité d'un pétrole brut est d'autant plus élevée que la teneur en soufre est importante.

Les composés sulfurés dans les pétroles bruts sont complexes et généralement instables thermiquement pendant les procédés de raffinage pour former H_2S et des composés sulfurés simples.

Il existe plusieurs types de composés sulfurés dans les pétroles bruts et leurs distillats on peut citer par exemple:

Les Mercaptans (Aliphatiques et Aromatiques), Les Sulfures (Aliphatiques et cycliques), Les Désulfures (Aliphatiques et Aromatiques) et les polysulfures [6].

B. LES COMPOSES OXYGENES:

Comme les produits azotés du pétrole, les composés oxygénés sont, en générale plus complexes que les sulfures. Ils sont généralement des acides carboxyliques, phénols et crésols avec de faibles quantités d'espèces non acides tel que les esters, amides, cétones et benzofuranes.

Les asphaltes contiennent plusieurs composés formement oxygénés. La totalité de l'acide contenue dans le pétrole varie de 0,03 % (Pétrole égyptien) à 3 % (Quelques pétroles californiens). [6]

C. COMPOSES METALLIQUES:

Les composés métalliques dans le pétrole brut sont aussi bien sous forme de sels dissous dans l'eau en suspension que sous forme de composés organo-métalliques et savons métalliques.

Les savons métalliques de calcium et de magnésium sont des tensioactifs et agissent comme stabilisant d'émulsion [6].

CHAPITRE III :

Analyse préliminaire des pétroles bruts

I) Introduction.

II) La courbe de distillation T.B.P.

III) La courbe de distillation A.S.T.M.

IV) La distillation simulée.

I. INTRODUCTION:

Le pétrole brut se trouve toujours en présence de gaz et d'une certaine quantité d'eau salée, il faut donc procéder à une séparation.

Les techniques classiques utilisées sur le chantier font intervenir la séparation spontanée par gravité, l'injection des tensioactifs et le chauffage.

Le gaz s'il est produit en quantités suffisantes, peut être débarrassé des hydrocarbures légers liquides, il peut être utilisé soit pour la réinsertion, soit pour brûler aux torches [3].

Les essais préliminaires sur le pétrole sont la détermination de la densité, la viscosité, la teneur en soufre, la tension de vapeur, et la courbe de distillation ASTM et TBP, qui permet la détermination de la température moyenne pondérée d'ébullition [4].

II. LA COUBE DE DISTILLATION TBP(True boiling point):

La distillation TBP est faite dans un appareillage représentant un nombre important d'étages, c'est à dire un appareillage à très bonne sélectivité, équivalent à la succession d'un très grand nombre de distillations simples élémentaires.

On obtient en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite « TBP », signifie que les corps pur passent successivement en phase vapeur en tête de colonne à distiller, à leur température d'ébullition, et à la pression de marche de la colonne.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange (Figure 1).

Si le mélange est très complexe (pétrole brut), la succession de paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux avec des points d'ébullition voisins, et la courbe est en fait une courbe continue (Figure 2).

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, nous avons alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède alors à une autre distillation, cette fois-ci sous un vide poussé [3].

III. LA COURBE DE DISTILLATION : ASTM

la distillation dite ASTM (American Standard for Testing and Material) fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition du pétrole brut.

L'appareillage présente un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 centimètres cubes de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée et sont recueillies dans une éprouvette graduée.

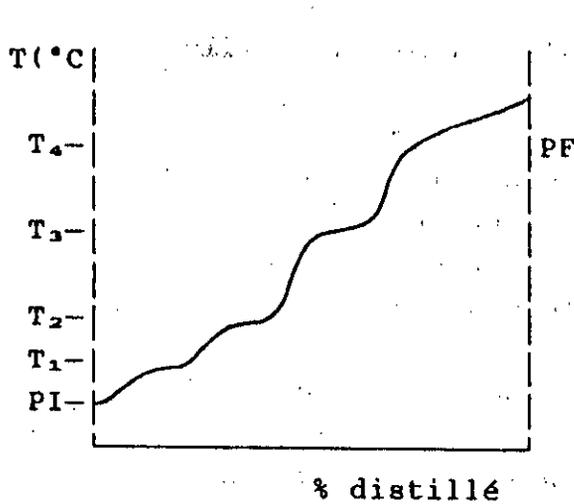
L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube c'est le point initial de la distillation, ensuite la température est enregistrée régulièrement lorsque 5, 10, 20, ..., 90 et 95 % du produit sont distillés. Le maximum de température est le point final de distillation [3].

IV. DISTILLATION SIMULEE :

La distillation simulée du pétrole brut est une distillation réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Elle nécessite une colonne capillaire courte et conduit à une distribution de points d'ébullition qui sont souvent en bon accord avec des points d'ébullition obtenus par la distillation fractionnée.

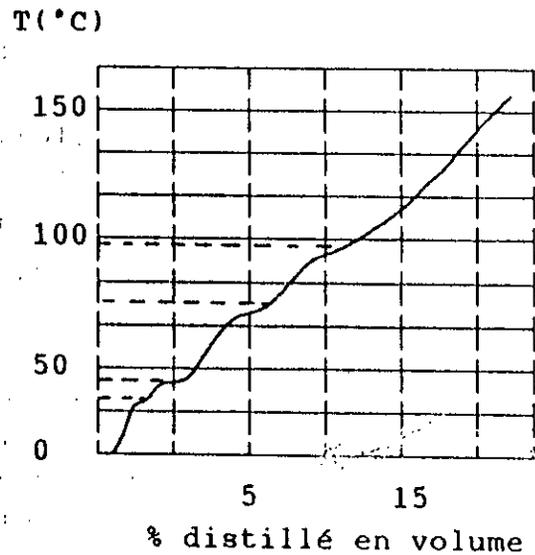
La distillation simulée d'un pétrole brut par chromatographie en phase gazeuse s'avère intéressante dans la mesure où grâce à cette méthode, nous pouvons établir une courbe de distillation donnant le pourcentage poids en fonction de la température pour tous les produits pétroliers, pétrole brut ou distillats, et ceci par l'injection de quelques microlitres seulement.

Elle présente plusieurs avantages en terme de gains de temps et d'énergie mais avec l'inconvénient de ne pas permettre l'analyse des fractions pétrolières issues de cette distillation [7].



Courbe TBP d'un mélange de (04) constituants

Figure N°1



Courbe de distillation TBP d'un pétrole brut.

Figure N°2

CHAPITRE IV :

Les propriétés physico-chimiques

I) La masse moléculaire.

II) La température d'ébullition.

III) La densité.

IV) Le K_{UOP} .

V) La réfraction intercepte.

VI) Le pouvoir calorifique supérieur.

VII) Le point d'aniline.

VIII) La viscosité dynamique.

IX) La tension superficielle.

I- LA MASSE MOLECULAIRE

La masse d'une mole de molécules d'une substance est définie comme étant la masse molaire de cette substance.

La masse molaire est une importante caractéristique physico-chimique des substances, car elle entre dans le calcul de plusieurs propriétés.

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. Nous en tenant largement compte dans les calculs des appareils pour les raffineries, car c'est un indice important de la composition des produits pétroliers.

II- METHODES DE MESURE DE LA MASSE MOLAIRE.

Nous disposons de méthodes diverses pour déterminer la masse molaire des substances purs, de leurs mélanges et même des fractions pétrolières.

II-A- EXPERIMENTALEMENT.

On peut déterminer la masse molaire d'un produit donnée par diverses méthodes, elles sont la cryoscopie (cryométrie), l'ébullioscopie (ébulliométrie) et tonométrie.

Ces dernières méthodes sont délicates à mettre en oeuvre, et elles sont utilisées pour un domaine de molaire restreint, sachant que pour la cryométrie et ébulliométrie, la masse molaire de la substance utilisée doit être inférieure ou égale à $5 \cdot 10^3$ g/mole et pour la tonométrie la masse molaire doit être inférieure ou égale à $2 \cdot 10^4$ g/mole, elle est surtout utilisée pour la détermination de la masse molaire des macro-molécules.

La cryométrie est la mesure de l'abaissement du point de congélation d'une solution par rapport au point de congélation du solvant pur.

L'ébulliométrie est la mesure de la différence entre le point d'ébullition d'une solution par rapport au point d'ébullition du solvant pur.

Selon la loi de RAOULT, nous pouvons écrire:

$$\Delta t = K m \quad (1)$$

Δt : La différence entre les températures de la solution et du solvant pur (ébullition ou de congélation).

m : La molalité de la solution

K : Constante cryoscopique d'après le fondement thermodynamique, il existe une expression donnant K en fonction de l'enthalpie molaire de fusion du solvant; Cette expression est la suivante:

$$K = \left(\frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \right) \cdot \left(\frac{M_s}{1000} \right) \quad (2)$$

M_s : Masse molaire du solvant.

R : Constante molaire des gaz (8,31441 j/mole K).

T_f : Température de fusion du solvant en kelvin.

ΔH_f : Enthalpie molaire de fusion du solvant.

II-B- PAR CORRELATION:1- CORPS PUR

La détermination de la masse molaire d'un corps pur peut se faire par un simple calcul connaissant sa formule.

2- MELANGE DES CORPS PURS: [8]

Pour les mélanges de corps pur, nous utilisons la loi d'additivité suivante:

$$M = \sum X_i.M_i \quad (3)$$

M_i : Masse molaire du constituant i

X_i : Fraction molaire du constituant i

3- FRACTIONS PETROLIERES:

Il existe plusieurs corrélations qui nous permettent d'estimer la masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière, nous citons les plus importantes:

A CORRELATION DE M.ROBERT [4]

Cette corrélation est une relation linéaire entre l'indice de réfraction n_d^{20} , la densité d_4^{20} et le point d'aniline PA

$$M = 1705.45n_d^{20} + 792.93d_4^{20} - 4.553PA - 3287 \quad (4)$$

B.METHODE DE HERSH: [4]

$$\log M = 0.001976T_{eb} + 1.9394 + \log(2.15 - n_d^{20}) \quad (5)$$

ou:

T_{eb} : Température (°C)

C. METHODE DE HUANG: (1977) [4]:

HUANG a corrélié en 1977 la masse molaire à la température d'ébullition, l'indice de réfraction ainsi que la densité.

$$M = 7,776 \cdot 10^{-6} T_{eb}(\text{°R}) (I)^{-2,089} (d_4^{20}) \quad (6)$$

ou:

T_{eb} : température d'ébullition en degré Rankine .

I : Facteur de caractérisation défini par: $I = [(n_d^{20})^2 - 1] / [(n_d^{20})^2 + 2]$ (7)

D.METHODE DE RIAZI - DAUBERT(1987): [4]

$$M = 581.96 \exp(5.4307610^{-3} T_{eb}(\text{°R}) - 9.53384 \text{ SpGr} + 1.1105610^{-3} T_{eb}(\text{°R}) \text{ SpGr}^{0,97476} \text{ SpGr}^{6,51274}) \quad (8)$$

L'utilisation de cette corrélation donne une erreur de 2,1%.

E- RELATION DE PENN-STATE (1978): [4]

$$M = 1,435 \cdot 10^{-5} \frac{Teb^{2,3776}}{SpGr^{0,9371}} \quad (9)$$

Teb: Point d'ébullition normale en degré Rankine.

F- RELATION DE KATZ - NOKAY : [4]

$$M = ([P] - 57,0)/2,3 \quad (10)$$

$$\log [P] = - 4,20895 + (2,29319) \log [Teb/SpGr 0,5878] \quad (11)$$

Teb: Point d'ébullition normale en degré Rankine

G- RELATION PROPOSEE DANS LE PROJET ASPEN [4]

Cette relation fait intervenir la température d'ébullition normale

$$M = \exp (0,001423 Teb + 3,6444) \quad (12)$$

H - CORRELATION DE WATSON [4]

$$M = (Teb / A)^B \quad (13)$$

Teb: Température d'ébullition en Kelvin

$$A = 22,31 + 1,68 Kuop. \quad (14)$$

$$B = 1,27 + 0,071 Kuop \quad (15)$$

I- CORRELATION DE RIAZI - DAUBERT (1980): [4]

$$M = 4,567320^5 Teb^{2,1962} (^{\circ}R) SpGr^{-1,0164} \quad (16)$$

J. EQUATION DE L 'API:[4]

L'équation qui est utilisée dans l'API technical Data Book est la suivante:

$$M = 204,38 (Teb)^{0,118} SpGr^{1,88} \exp [0,00218 (Teb)] \exp (- 3,07 SpGr) \quad (17)$$

Teb: Point d'ébullition normale en degré Rankine.

K- FORMULE DE GRAY-WILSON (1983): [4]

$$\ln M = - 8,7409 + 2,2022 \ln (Teb) - 0,9800 \ln (SpGr) \quad (18)$$

Teb: Point d'ébullition en Kelvin.

L. FORMULE DE SIM-DAUBERT (1980) [4]:

$$M = 5.805 \cdot 10^{-5} [Teb^{2.3776} / SpGr^{0.9371}] \tag{19}$$

II.C GRAPHIQUEMENT :

Nous pouvons estimer la masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière à partir d'un diagramme donné dans la figure 3 (courbes iso-propriétés de diagramme K_{UOP})

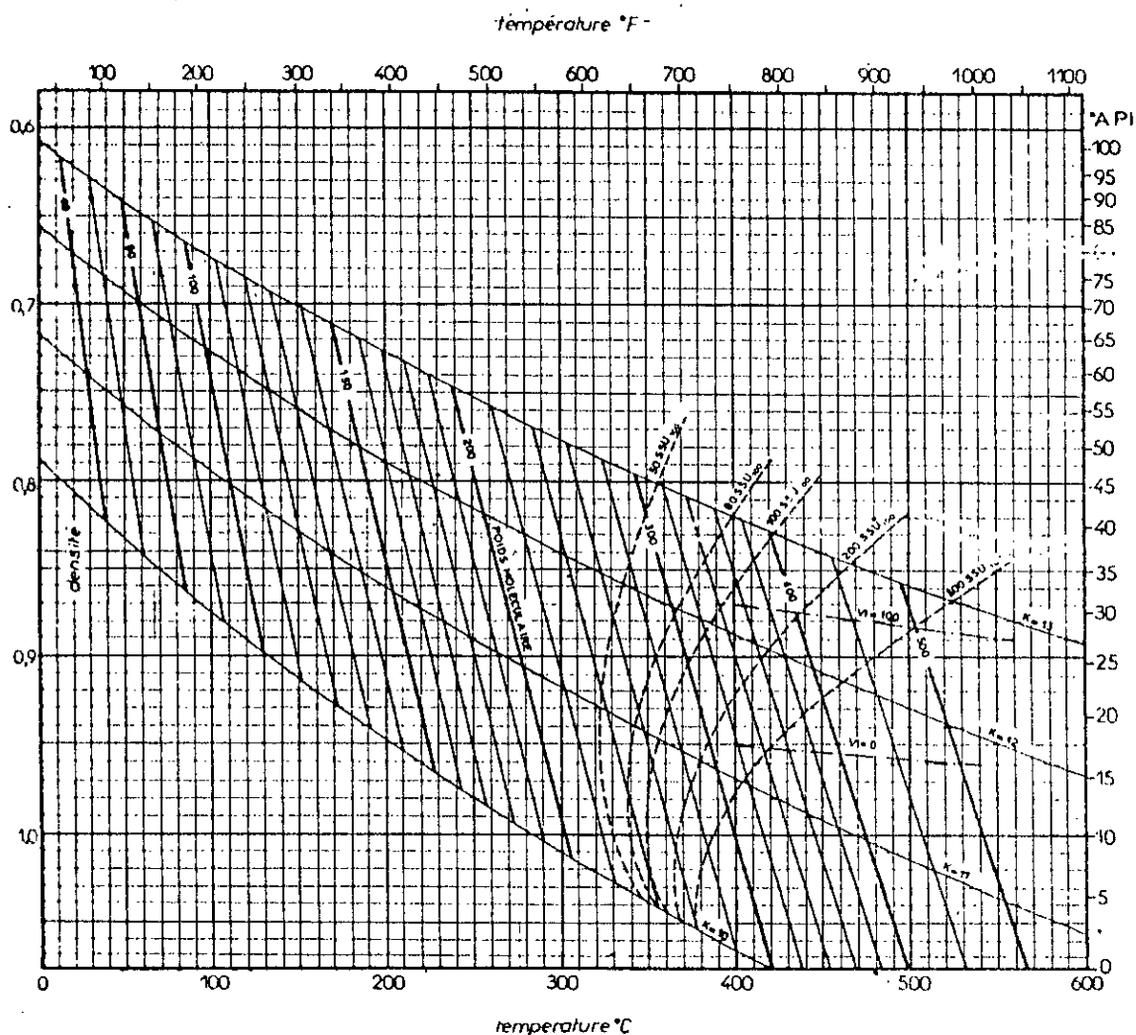


Figure.3.- Courbes iso-propriétés du diagramme K_{UOP} .

II. LA TEMPERATURE D'EBULLITION :

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un liquide, elle se produit au sein même du liquide et à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition à une pression donnée. Sous une pression constante, la température d'ébullition d'un corps pur reste constante pendant toute la durée de cette opération. Elle est donc caractéristique du corps pur.

Pour un mélange défini de corps purs, la température d'ébullition n'a pas de signification, nous parlons plutôt de température moyenne d'ébullition, correspondant à la température du point 50% de la distillation [3], [9].

II.METHODES DE MESURE DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION :A.EXPERIMENTALEMENT [7]:

La température d'ébullition est mesurée au laboratoire par deux types d'appareils, nous distinguons les thermomètres et les couples thermoélectriques

Les principaux thermomètres sont:

- Les thermomètres à alcool ou toluène pour les basses températures.
- Les thermomètres à mercure gradués généralement de -10°C à 400°C maximum, quelques thermomètres spéciaux jusqu'à 600°C.

La mesure des hautes températures (supérieures à 500°C) s'effectue à l'aide des couples :

Fer - Constantin (60 % Cu- 40 % Ni), jusqu'à 800 °C platine, platine rhodium, jusqu'à 1700°C .

B.PAR CORRELATIONS:1. CORPS PURS:

Plusieurs méthodes numériques ont été développées pour déterminer cette grandeur [4,10,1,11], nous donnons dans ce qui suit les corrélations les plus récentes et basées sur la méthode de contribution de groupe.

1.1. CORRELATION DE STIEL et THODOS :[4]

Une équation empirique a été développée par STIEL et THODOS pour le calcul de cette propriété pour les alcanes uniquement.

$$T_{eb} = 1209.0 - \frac{1163.0}{1 + 0.0742 \cdot N^{0.85}} \quad (20)$$

T_{eb}: Température d'ébullition normale en Kelvin
N: Nombre d'atomes de carbone.

1.2. CORRELATION DE KREGLEWSKI et ZWOLINSKI : [4]

Cette équation est donnée pour les normales alcanes ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à trois.

$$\text{Log} (1078 - \text{Teb}) = 3,0391 - 0,0499901 N \quad (21)$$

Teb: Température d'ébullition en Kelvin

N: Nombre d'atomes de carbone

1.3 CORRELATION D'AMBROSE et SPAKE: [4]

Ces auteurs ont proposé, une corrélation uniquement pour les alcanes.

$$\text{Teb} = 306,83 + 21,732 N - 0,1591 N^2 - 0,00406 N^3 \quad (22)$$

1.4. CORRELATION DE R. RIAZI et TAHER. A. AL-SAHHAF : [11]

Ces auteurs ont donné, une corrélation pour quatre familles d'hydrocarbures.

n- Alcanes de C₅ à C₄₀

$$\text{Ln} (1070 - \text{Teb}) = 6,98291 - 0,02013 M^{2/3} \quad (23)$$

Emoy = 0,04 %

n- Alkylcyclopentane de C₆ à C₄₁:

$$\text{Ln} (1028 - \text{Teb}) = 6,95649 - 0,02239 M^{2/3} \quad (24)$$

Emoy = 0,05 %.

n - alkylcyclohexane de C₆ à C₂₀:

$$\text{Ln} (1100 - \text{Teb}) = 7,00275 - 0,01977 M^{2/3} \quad (25)$$

Emoy = 0,29 %.

n - alkylbenzenes de C₆ à C₄₂:

$$\text{Ln} (1015 - \text{Teb}) = 6,91062 - 0,02247 M^{2/3} \quad (26)$$

Emoy = 0,14 %

2. MELANGES DE CORPS PURS:

La température d'ébullition est considérée comme une propriété additive. Pour un mélange de composition connue nous pouvons appliquer la formule suivante:

$$\text{Teb } m = \sum X_{vi} \text{ Teb } i \quad (27)$$

Teb m: Température d'ébullition du mélange.

Teb i: Température d'ébullition du constituant *i*.

3. LA MOYENNE ARITHMETIQUE : [4]

Dans le cas d'un découpage fin, c'est à dire lorsqu'il s'agit des fractions pétrolières étroites (La différence entre le point initial et final est de dix degrés maximum).

Nous prenons comme une température « mean-average » (Température moyenne pondérée pour les fractions pétrolières), la moyenne arithmétique des températures initiales *T_i* et finale *T_F* de la distillation TBP de chacune des coupes pétrolières.

$$T_{\text{mav}} = \frac{T_i + T_F}{2} \quad (28)$$

B. PAR LA LOI D'ADDITIVITE :

Si nous connaissons la composition (X_P , X_N , X_A) des fractions pétrolières en paraffines, naphtés et aromatiques respectivement nous pouvons utiliser la loi suivante:

$$Teb F = XVP Teb p + XVN Teb N + XVA Teb A. \quad (29)$$

Teb P, Teb N, Teb A: Température d'ébullition des paraffines, naphtés et aromatiques respectivement

Teb F: Température d'ébullition de la fraction pétrolière.

XVP, XVN, et XVA: Fraction volumique de la paraffine, la naphténe et l'aromatique respectivement

II.C. GRAPHIQUEMENT:

En comptant les pourcentages distillés en volume, en poids ou en moles, on obtient respectivement les températures:

Température volumetique moyenne TV, Température pondérale moyenne TP, Température moléculaire moyenne TM. Cependant, aucune de ces températures moyennes ne rend compte de la vraie valeur de la température d'ébullition.

On convient alors de définir la température moyenne pondérée ou température « meau-average » (T_{mav}) qui peut être calculée a partir des températures en y ajoutant un incrément qui dependra de la pente de la distillation TBP ou ASTM.

Cette pente est donnée par divers abaques [9], [12]. Ces abaques sont représentés dans les figures 4 et 5 ..

III. LA DENSITE

La densité est définie comme étant le rapport de la masse d'un certain volume l'échantillon à une température T à la masse du même volume d'eau à une température standard (généralement nous prenons l'eau à une température de 4°C) [14]

Le choix de l'état standard à 4°C permet d'avoir la densité et la masse volumique en même temps puisque la densité de l'eau à cette température est égale à 0,9999 ≈ 1

En France, la densité normalisée se mesure à 20°C et à pour symbole d_4^{20} .

Dans les pays anglo-saxons, on définit la «specific-gravity» pour deux températures standards identiques, soit 60°F. On la note SpGr 60/60°F.

Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, on pourra toujours confondre SpGr 60/60°F et d_4^{15} .

En réalité $d_4^{15} = 0.99904 \text{ SpGr } 60/60^\circ\text{F}$

Pour les anglo-saxons: SpGr correspond à la densité et la «density» correspond à la masse volumique.

Les Américains utilisent également le degré API défini par «Américain Pétroleum Institute» comme une fonction hyperbolique de la specific gravity.

$$\text{API} = \frac{141,5}{\text{SpGr } 60/60^\circ\text{F}} - 131,5$$

Cette unité correspond à l'américain «degré baumé» encore utilisé pour caractériser la concentration en acide de solution aqueuse.

$$^\circ\text{Baume} = (140/\text{densité}) - 130$$

Les coefficients 141.5 et 131.5 de la formule de degré API ont été introduits pour compenser l'erreur d'étalonnage des premiers hydromètres mis en service et gradués en échelle Baume.

La mesure de la densité d'un hydromètre implique la lecture simultanée de la température de l'échantillon. La valeur trouvée est ensuite corrigée par des tables. Des formules ou des abaques pour obtenir la densité d_4^{20} ou SpGr 60/60°F [14].

La douane admet la formule de correction suivante:

$$d_4^{15} = d_4^t \pm K (T-20)$$

Où K est un coefficient dépendant de la densité du produit

d_4^{20}	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.80	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90
K	0.0009	0.00085	0.0008	0.00075	0.00065	0.00062

Tableau 2: Les valeurs des coefficients K en fonction de la densité.

A pression constante, la densité varie en fonction de la température en effet quand la température augmente, le volume augmente et la masse reste constante donc on aura une diminution de la densité et au contraire quand la température diminue la densité augmente.

A une température modérée on peut négliger l'influence de la pression sur les liquides.

A température élevée, l'influence de la pression ne peut pas être négligable, on définit ainsi un coefficient d'expansion que constitue la fraction de volume développée par un liquide lorsque sa température est augmentée d'un degré.

Ce coefficient d'expansion (α) est défini de la façon suivante :

$$\frac{d_1 - d_2}{d_1} = \alpha (T_1 - T_2) \quad (34)$$

Ainsi, connaissant la densité d_1 dans les conditions T_1 et P_1 qui définissent la valeur de d_1 , nous pouvons calculer la densité d_2 dans d'autres conditions de température et de pression. [4]

II. METHODES DE MESURE DE LA DENSITE :

Nous disposons de plusieurs méthodes diverses pour déterminer la densité des produits pétroliers (fraction, mélange de corps purs et corps purs).

II.A EXPERIMENTALEMENT : [2,12]

Généralement, nous utilisons pour sa détermination expérimentale, un aéromètre, un pycnomètre, un densimètre électronique ou la balance à plongeur.

1. METHODE DU DENSIMETRE :

Elle consiste à mettre le produit liquide dans un petit réservoir surmonté d'une tige en verre graduée. Celle-ci flotte au-dessous du liquide. La lecture se fait à la première graduation visible au-dessous du liquide, à une température donnée.

La valeur trouvée est corrigée par des équations, des tables ou des abaques pour obtenir la valeur de d_4^{20} ou ρ_{pGr} .

2. METHODE DU PICNOMETRE :

C'est une méthode qui consiste à mesurer la masse d'un volume précis de liquide. Elle est précise et peut donner la valeur de la densité avec quatre décimales.

3. LA METHODE DU PLONGEUR :

C'est une méthode utilisant une balance de précision équipée d'un « plongeur ». c'est aussi une méthode précise donnant la densité avec quatre décimales près.

Ces essais font l'objet des normes suivantes :

NF M41 - 008 (détermination de la masse volumique en phase liquide des gaz de pétrole liquifiés) T66-007 pour les produits bitumeux et NFT60-101 pour les produits courants.

Les normes Américaines ASTM correspondantes sont :

D941-55 (Test for density and specific gravity of liquids by LIPKIN BICAPILLARY pycnometer) ;
 D1217-54 (Test for density and specific gravity of viscous materials by BINGHAM pycnometer) ;
 D1418-62 (Test for density and specific gravity of viscous materials by LIPKIN BICAPILLAY pycnometer).

II.B. PAR CORRELATION :

Plusieurs auteurs ont proposé un certain nombre de correlations permettant de calculer cette grandeur .

1.CORPS PURS :

A. CORRELATION DE GOLDHAMMER : [4]

GOLDHAMMER a relié la masse volumique du liquide , la masse volumique de la vapeur et la temperature .

$$\rho_L - \rho_v = \Delta\rho_L \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right)^n \quad (35)$$

ρ_L : masse volumique du liquide en $\text{cm}^3 / \text{g mole}$ ou $\text{ft}^3 / \text{lb mole}$;

ρ_v : masse volumique de vapeur ;

T_1 : temperature à laquelle la différence $\Delta\rho$ est mesurée ;

T : température à laquelle la densité est donnée ;

T_c : Température critique en Kelvin ;

n : parametre dependant de la nature chimique du composé.

B. CORRELATION DE FISHTIME : [4]

FISHTIME a modifié l'équation de GOLDHAMMER pour obtenir des valeurs de masses volumiques plus précises , il propose les valeurs suivantes pour l'exposant n

$n = 0.20$ pour tous les hydrocarbures (paraffiniques , oléfiniques et aromatiques)

$n = 0.25$ pour les alcools ;

$n = 0.31$ pour les autres composés organiques ;

$n = 0.33$ pour les composés inorganiques non polaires ou légèrement polaires .

C. CORRELATION DE RACKETT: [4]

$$\rho_r = z_c (1 - T_r)^{2/7} \quad (36)$$

$$\rho = \rho_r \rho_c \quad (37)$$

μ_c : masse volumique critique , elle est définie comme suit :

$$\mu_c = (MP_c) / (z_c RT_c) \quad (38)$$

z_c : facteur critique de compressibilité

cette équation est utilisée pour calculer la masse volumique des corps purs saturés .

D. EQUATION DE RACKETT MODIFIEE : [4]

$$1/\rho_s = V_c Z_c (1 - T_r)^{2/7} = (RT/P_c) Z_c [1 + (1 - T_r)^{2/7}] \quad (39)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé g/cm³.

E. CORRELATION DE BRADFORD - RHODOE : [4]

$$\rho_s / \rho_c = 1.0 + (2.924 - 7.34Z_c)(1 - T_r) - (1.139 - 3.796Z_c)(1 - T_r)^2 + (2.785 - 3.544Z_c)(1 - T_r) \\ (0.16 + 0.586Z_c) \quad (40)$$

F. CORRELATION DE RIEDEL : [4]

Pour les liquides non polaires et polaires non dissociés et pour des températures comprises entre les points triple et critique:

$$\rho_s / \rho_c = 1 + (1.69 + 0.984w)(1 - T_r)^{1/3} + 0.85(1 - T_c) \quad (41)$$

G. CORRELATION DE NARSIMHAM : [4]

$$\rho_s/\rho_c = 1 + \frac{0.422 \log \rho_c + 0.981}{(1 - T_{eb}/T_c)^{0.4}} (1 - T_r)^{0.4} \quad (42)$$

Les températures sont prises en Kelvin .

H. CORRELATION DE BOUAMRA-CHITOUR : [3]

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant la densité d_4^{20} pour chaque famille de C_{20} à C_{30}

Paraffines :

$$d = -14.30 \cdot 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.73 \cdot 10^{-8} T_{eb}^2 + 494410 T_{eb} + 54.66 \quad (43)$$

Naphtènes :

$$d = 29.36 \cdot 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.72 \cdot 10^{-7} T_{eb}^2 + 72.6510 T_{eb} + 59.95 \cdot 10^{-2} \quad (44)$$

Aromatiques :

$$d = -1.45710^{-8} T_{eb}^3 + 2.8610^{-5} T_{eb}^2 - 1.87 \cdot 10^{-2} + 4.9; \quad (45)$$

Oléfines :

$$d = 76.60 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 - 1.80 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 15.5310^{-4} T_{eb} + 34.10 \cdot 10^{-2} \quad (46)$$

T_{eb} : température d'ébullition normale en Kelvin .

I. CORRELATION DE R. RIAZI-THAHER -AL - SAHHAF (septembre 1995): [11]

Ces auteurs ont donné la densité en fonction de la masse molaire pour différentes familles :

$$\text{paraffines de } (C_5 \text{ à } C_{40}) : \ln(0.859 - d_4^{20}) = 88.01379 - 85.7446 M^{0.01} \quad (47)$$

Emoy = 0.04%

$$\text{n-Alkylcyclopentanes (} C_5 \text{ à } C_{41} \text{) : } \ln (0.857 - d4^{20}) = 85.1824 - 83.65758M^{0.01} \quad (48)$$

$$\text{Emoy} = 0.04\%$$

$$\text{n-Alkylcyclohexanes (} C_6 \text{ - } C_{21} \text{) : } \ln (0.84 - d4^{20}) = -1.58489 - 0.05096M^{0.7} \quad (49)$$

$$\text{Emoy} = 0.07\%$$

$$\text{n-alkylbenzenes (} C_6 \text{ - } C_{42} \text{) : } \ln (-0.854 + d4^{20}) = 238.791 - 238.31M^{0.01} \quad (50)$$

$$\text{Emoy} = 0.037.$$

AUTRES CORRELATIONS :

Corrélation de KITOUS-CHITOUR [13] Ces auteurs ont proposé une corrélation de C_5 à C_{10} pour chaque famille:

$$d4^{20} = a + bTeb + cTeb^2 + dTeb^3 + eTeb^4 + fTeb^5 \quad (51)$$

Corrélation de ZIDELKHIER-CHITOUR [10]: Ces auteurs ont proposé une corrélation de C_6 à C_{30} pour chaque famille

$$d4^{20} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (52)$$

La densité est prise a 25°C contrairement aux autres corrélations .

2. MELANGES DE CORPS PURS :

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

$$dm = \sum x_{vi} di \quad (53)$$

dm : densité du mélange.

x_{vi} : fraction volumique de constituant i .

di : densité du constituant i .

3 - FRACTIONS PETROLIERES: [4]A. CORRELATION DE RIAZI - DAUBERT

Riazi et Daubert proposent les corrélations suivantes:

$$SpGr = 0,7717 v_{100}^{0,1157} v_{210}^{-0,1016} \quad (54)$$

$$d = 0,982554 (Teb)^{0,002016} SpGr^{1,0055} \quad (55)$$

Pour $100^{\circ}F < Teb < 850^{\circ}F$

$$d = 2,83086 M^{0,03975} I^{1,13643} \quad (57)$$

B- CORRELATION DE HOLDER:

D: HOLDER propose une corrélation donnant la SpGr pour les fractions pétrolières à des températures comprises entre 320 et 810K.

$$SpGr = - 34,135 (T^{\circ})^4 + 177,5359 (T^{\circ})^2 - 251,30503 T^{\circ} - 24,67102/T^{\circ} + 133,14142. \quad 322 < T < 476,7K \quad (58)$$

Quand $476,7 \leq T < 794K$ nous avons:

$$SpGr = 0,572794T^{\circ} - 4,486665/T^{\circ} + 1,759976 (T^{\circ})^2 + 4,2929 \quad (59)$$

$$T^{\circ} = T/555,6 \text{ en kelvin} \quad (60)$$

C- LA LOI D'ADDITIVE:

Nous supposons que notre fraction pétrolière et un mélange de paraffines, naphènes et aromatiques de composition volumique XV_P, XV_N, XV_A respectivement

Nous pouvons écrire:

$$d_F = XV_P d_P + XV_N d_N + XV_A d_A \quad (61)$$

d_F : Densité de la fraction pétrolière

d_P, d_N, d_A :

Densité de la paraffine, naphène et l'aromatique respectivement

IV. FACTEUR DE CARACTERISATION K_{UOP} :

NELSON, WATSON et MURPHY de la société UOP(Universal oil products), ont proposé en 1937 la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation K_{UOP} [4].

$$K_{UOP} = \frac{T_{eb}(\text{°R})^{1/3}}{S_p G_r 60^{\circ} F} \quad (62)$$

T_{eb} (°R): La température d'ébullition en degré Rankine.

Ce facteur présente un intérêt particulier, car il permet le calcul de plusieurs propriétés. Nous l'utilisons aussi pour déterminer la composition des fractions pétrolières et leur masse molaire moyenne.

La connaissance du K_{UOP} peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts.

$K_{UOP} \approx 13$: Paraffines normales et les iso-paraffines.

$K_{UOP} \approx 12$: Hydrocarbures mixtes ou le cycle et la chaîne sont équivalents.

$K_{UOP} \approx 11$: Naphtènes purs ou aromatiques légèrement substitués.

$K_{UOP} \approx 10$ Aromatiques purs.

Ces valeurs du K_{UOP} permettent de situer les tendances des différentes fractions.

II. METHODES DE MESURE DE K_{UOP} :II.A. EXPERIMENTALEMENT :

Il n'existent pas des dispositifs ou des appareils qui donnent directement la valeur de K_{UOP} , mais on peut déterminer expérimentalement la température d'ébullition et la densité puis le calculer par l'équation 62 .

II.B. PAR CORRELATIONS :1. CORPS PURS:

Il existent quelques corrélations du K_{UOP} en fonction d'autre paramètres tels que la température d'ébullition et la densité.

A. CORRELATIONS DE KITOUS-CHITOUR : [13]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour différentes familles d'hydrocarbures de C_5 à C_{10} .
N-paraffines

$$K_{UOP} = 2,4260137175 E - 11 T_{eb}^5 - 1,21846890315 E - 8 T_{eb}^4 + 2,15019659343 E - 6 T_{eb}^3 - 0,000119912635601 T_{eb}^2 - 0,00646445552237 T_{eb} + 13,5373346842. \quad (63)$$

Naphténes:

$$K_{UOP} = -1,46342390492 \text{ E-}09 \text{ Teb}^5 + 8,90359434991 \text{ E-}7 \text{ Teb}^4 - 0,000208788629793 \text{ Teb}^3 + 0,023427596214 \text{ Teb}^2 - 1,24158196238 \text{ Teb} + 35,7102193211 \quad (64).$$

Aromatiques:

$$K_{UOP} = -2,7176475926 \text{ E-}8 \text{ Teb}^4 + 1,48816796841 \text{ E-}5 \text{ Teb}^3 - 0,00299324196403 \text{ Teb}^2 + 0,271527551837 \text{ Teb} + 0,766235472432. \quad (65)$$

B. CORRELATIONS DE BOUAMRA: [3]

n-paraffines:

$$K_{UOP} = 11,07003 + 3,335759 \text{ E-}3 \text{ Teb} + 2,159892 \text{ E-}6 \text{ d}. \quad (66)$$

Naphténes:

$$K_{UOP} = 36,35006 + 0,0080817 \text{ Teb} - 34,95683 \text{ d}. \quad (67)$$

Aromatiques:

$$K_{UOP} = 13,54416 + 6,185766 \text{ E-}3 \text{ Teb} - 6,127023 \text{ d}. \quad (68)$$

d : Densité (d_4^{20}).

Teb: La température d'ébullition en Kelvin.

2. MELANGE DE CORPS PURS :

A. LA RELATION DE WATSON:

On calcule la température d'ébullition du mélange et sa specificgravity, puis on utilise cette relation.

B. LA LOI D'ADDITIVITE :

Si on connaît la composition du mélange, nous pouvons déterminer son K_{UOP} par cette loi:

$$K_{UOPm} = \sum x_{vi} K_{UOPi} \quad (69)$$

K_{UOPm} : Le K_{UOP} du mélange.

K_{UOPi} : Le K_{UOP} du constituant i.

3- Fraction pétroliers

a Relation de WATSON

Si on connaît la température d'ébullition moyenne des fractions pétrolières et la specific-gravity, on les substitue dans la relation précédente et on obtient le K_{UOP} .

b La loi d'additivite :

Si on connaît sa composition en paraffines, naphthenes et aromatiques, nous pouvons le calculer par cette règle :

$$K_{UOP} = XVP K_{UOP} P + XVN K_{UOP} N + XVA K_{UOP} A. \quad (70)$$

$K_{UOP} F$: Le K_{UOP} de la fraction pétrolière.

$K_{UOP} P, K_{UOP} N, K_{UOP} A$: Le K_{UOP} Respectivement de la paraffines, naphtene et aromatique.

II. GRAPHIQUEMENT :

Il existe une abaque dans l'ouvrage [12] qui donne les valeurs de K_{UOP} pour différentes familles d'hydrocarbures, en fonction de leur températures d'ébullition (voir figure 6).

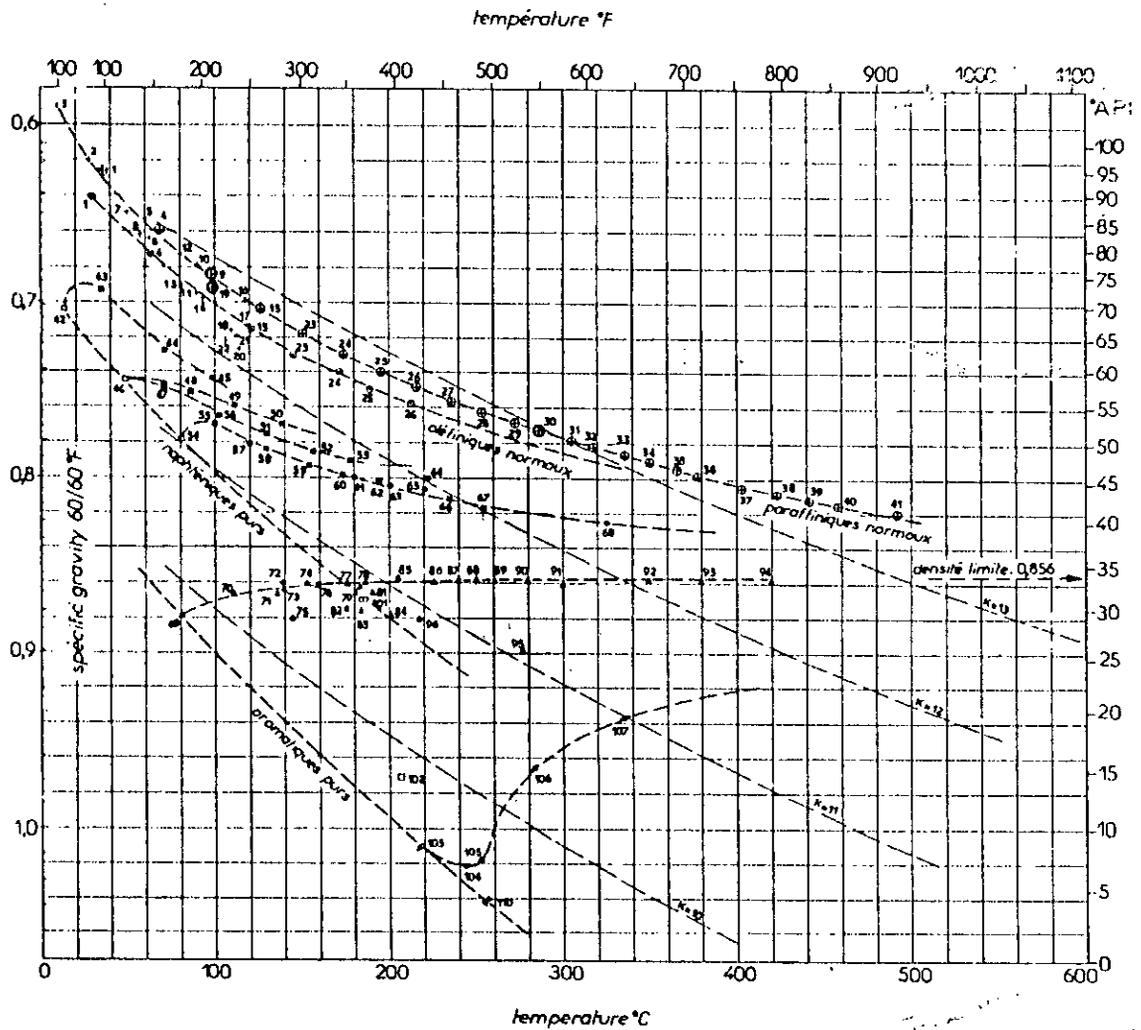


figure.6 : Diagramme du facteur de caractérisation K_{UOP}

V. LA REFRACTIVITE INTERCEPTE :

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

$$R_i = n_D^2 - \frac{d^2}{2} \quad (71)$$

Ou n_{20}^{20} : L'indice de réfraction à 20° C [4].

A. DEFINITION DE L'INDICE DE REFRACTION : [4]

Les rayons lumineux, en passant d'un milieu à un autre de nature différente, changent de vitesse et direction. Ce phénomène est appelé la réfraction. Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et de sinus de l'angle de réfraction, nous donne ce qu'on appelle l'indice de réfraction noté n:

$$n = \frac{\sin r}{\sin i} \quad (72)$$

ou:

r: L'angle de réfraction.
i: L'angle d'incidence.

D'habitude la détermination de l'indice de réfraction est faite par rapport aux raies de FRAUNHOFER les plus lumineuses, le plus souvent par rapport à la raie jaune de sodium D.

C'est la raison pour laquelle l'indice de réfraction est désigné par n_D^t .

ou t: Température de l'expérience.

La réfractivité intercepte est utilisé pour déterminer la composition des fractions pétrolières.

II. METHODES DE MESURE DE REFRACTIVITE INTERCEPTE :II.A) EXPERIMENTALEMENT :

Il n'existe pas d'appareil qui peut mesurer le « Ri », mais on peut le calculer, on mesurant n_D^{20} et d_4^{20} expérimentalement.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un appareil que nous appelons réfractomètre. Cet essai fait l'objet de norme ASTM D 1218 (réfractomètre d'ABBE). [2]

II.B. PAR CORRELATIONS : [4]I. CORPS PURS :A. CORRELATIONS DE KITOUS-CHITOUR: [4]

Ces auteurs ont proposés des corrélations donnant le « Ri » en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille de C₅ à C₁₀.

Paraffines:
$$R_i = -1,92484258744 * 10^{-14} T_{eb}^5 + 5,75318698613 * 10^{-12} T_{eb}^4 + 2,04540794633 * 10^{-10} T_{eb}^3 - 2,4132765671 * 10^{-7} T_{eb}^2 + 4,52523533839 * 10^{-5} T_{eb} + 1,0426836058.$$
 (73)

Naphtenes:

$$R_i = 1,05131114595 * 10^{-11} T_{eb}^5 - 6,36899635863 * 10^{-9} T_{eb}^4 + 1,48423360226 * 10^{-6} T_{eb}^3 - 0,000165154549791 T_{eb}^2 + 0,0087481176385 T_{eb} + 0,860263239372$$
 (74)

Aromatiques:

$$R_i = -1,5523687298 * 10^{-10} T_{eb}^4 + 9,60933013937 * 10^{-8} T_{eb}^3 - 2,21128227536 * 10^{-5} T_{eb}^2 + 0,0021882774812 T_{eb} + 0,984672683401.$$
 (75)

B. PAR DEFINITION:

$$R_i = n_D^{20} - \frac{d^{20}_4}{2}$$

On peut avoir l'indice de réfraction à partir de différentes corrélations.

C. CORRELATIONS DE LIPKIN et MARTIN: [4]

$$n_D^{20} = \frac{68,878 d - 0,4044 A \cdot d - 0,797 A + 136,566}{5,543 d - 0,746 A + 126,683}$$
 (76)

d: densité d_4^{20} .

$$A = 55,3 + \frac{3516}{M + 12}$$
 (77)

M : La masse Molaire

D. CORRELATIONS DE AIT-LOUDIA-CHITOUR: [1]

Ces auteurs ont proposé des corrélations pour différentes familles de C_6 à C_{30}

Paraffines:

$$n_D^{20} = 1,0361255 + \frac{0,437843}{1 + \left(\frac{N}{1,961035} \right)^{-1,1026077}}$$
 (78)

Naphtène:

$$n_D^{20} = 1,4075848 + \frac{0,06221951}{1 + \left(\frac{N}{9,400957} \right)^{-1,9369075}} \quad (79)$$

Aromatiques:

$$n_D^{20} = 1,4786883 + \frac{0,095152109}{1 + \left(\frac{N}{3,5683176} \right)^{-1,9813498}} \quad (80)$$

2. POUR LES MELANGES :

Cette grandeur est une propriété additive, on peut la calculer en utilisant la relation suivante:

$$R_{im} = \sum X_i R_i \quad (81)$$

R_i : La réfractivité intercepte du constituant *i*.

R_m : La réfractivité intercepte du mélange.

3. LES FRACTIONS PETROLIERES :

A. LA LOI D'ADDITIVITE :

On peut avoir cette propriété, en utilisant la loi d'additivité

$$R_i F = X_P R_i P + X_N R_i N + X_A R_i A \quad (82)$$

R_i P, *R_i N*, *R_i A*: Respectivement la réfractivité intercepte des paraffines naphténes et aromatiques

R_i F: La réfraction intercepte de la fraction pétrolière.

B. PAR DEFINITION :

On connaissant la valeur de l'indice de réfraction et la densité de la fraction pétrolière, soit par expérience soit par calcul, on peut estimer la réfractivité intercepte de cette fraction.

VI. LE POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR :

L'enthalpie de combustion, h_{RP} , est définie comme la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs, lorsqu'une combustion complète se produit à une température et une pression données. ainsi :

$$h_{RP} = H_P - H_R$$

H_P : Enthalpie des produits.

H_R : Enthalpie des réactifs.

Les valeurs des tables de l'enthalpie de combustion des combustibles sont habituellement fournies pour la température de 25°C et la pression 0,1 Mpa.

On utilise souvent les expressions « Pouvoir calorifique » ou « Chaleur de réaction » pour désigner la chaleur perdue par la chambre de combustion durant la combustion ou la réaction à température constante, dans le cas d'une évolution à pression constante avec écoulement en régime permanent, le premier principe nous permet de conclure que cette chaleur est égale à la valeur négative de l'enthalpie de combustion.

Pour cette raison, l'échange de chaleur est parfois appelé pouvoir calorifique à pression constante des évolutions de combustion.

Dans le cas d'une évolution à volume constant, la perte de chaleur est égale à la valeur de l'énergie interne de combustion. On l'appelle parfois pouvoir calorifique à volume constant de la combustion.

Lorsqu'on utilise l'expression « Pouvoir calorifique » on y ajoute aussi les mots « Supérieur » et « Inférieur ».

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) désigne la chaleur échangée lorsque de l'eau liquide se trouve dans les produits alors que le pouvoir calorifique inférieur (PCI) désigne la chaleur échangée lorsque la vapeur d'eau se trouve dans les produits. [15]

Le pouvoir calorifique supérieur est exprimé en Kcal/mole, KJ/mole ou Kcal/Kg.

II. METHODES DE MESURES DE POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR :II.A. EXPERIMENTALEMENT :

On peut mesurer cette grandeur pour un produit quelconque à l'aide d'un calorimètre, qui consiste à mettre une masse de l'échantillon à analyser comprise entre 0,7 et 1,1 g dans une capsule, dans laquelle on plonge un filament (en alliage de Nickel) et on introduit 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 thermodynamique atteint). La valeur de pouvoir calorifique s'affiche. Cette valeur doit être corrigée en retranchant les chaleurs de combustion du filament et de s acides formés lors de l'essai (HNO3).

Cette appareil avant chaque mesure doit être étalonné en utilisant de l'acide benzoïque (standarisation). Cet essai fait l'objet de la norme ASTM D240. [4]

II.B.PAR CORRELATIONS :I. CORPS PURS :A. PAR DEFINITION :

Si on connaît les enthalpies des produits et celle de réactifs, on peut avoir cette grandeur en utilisant la définition

B. LA METHODE DE CARDOZO: [8]

CARDOZO donne l'enthalpie de combustion en fonction de nombre d'atomes de carbone pour différentes structures et phases en (KJ/mole) à 298°K

$$PC = - \Delta H^{\circ}C. \quad (83)$$

$$\Delta H^{\circ}C(g) = -198,42 - 615,14 N \quad (84)$$

$$\Delta H^{\circ}C(l) = -196,98 - 610,13 N \quad (85)$$

$$\Delta H^{\circ}C(s) = -206,21 - 606,56 N. \quad (86)$$

$$\text{Ou: } N = NC + \sum Ni \quad (87)$$

NC : Le nombre totale des atomes de carbone dans le composé.

Ni : La correction pour les différentes structures.

n-paraffines: $N = NC$. $Ni = 0$.

	Ni (gaz)	Ni (liq.)	Ni (solide)
Paraffines ramifiées	-	$- 0,031 + 0,012 \text{ Ln } Nc$	-
1-Oléfines	- 0,189	- 0,189	- 0,189
Cyclohexane	- 0,311	- 0,311	- 0,278
Benzene ortho	- 1,167	- 1,173	- 1,173
Meta	- 0,006	- 0,006	- 0,006
Para	- 0,002	- 0,002	- 0,002

Tableau 3: Les différentes corrections pour les différentes structures et phases.

2. MELANGES DE CORPS PURS :

Le pouvoir calorifique supérieur est une propriété additive, on utilise la relation suivante:

$$PCS_m = \sum X_i PCS_i \quad (88)$$

PCS_m: Le pouvoir calorifique supérieur du mélange.

PCS_i: Le pouvoir calorifique du constituant i.

3. FRACTIONS PETROLIERES:

Pour les combustibles gazeux, le calcul du pouvoir calorifique supérieur peut s'effectuer connaissant leurs masse molaire moyenne.

A. POUR LES FRACTIONS PARAFFINIQUES: [4]

$$PCS = 0,5 M + 1,57. \quad (89)$$

PCS en th/m³

B. POUR LES FRACTIONS OLEFINIQUES: [4]

$$\text{PCS} = 0,496 M + 1,10 \quad (90)$$

PCS en th/m³.

Le pouvoir calorifique supérieur et inférieur sont reliés par la formule suivante:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (6 a + 54H). \quad (91)$$

a: Représente la composition en eau du combustible en % poids.

H: Représente la teneur en hydrogène du combustible en % poids. [4]

C. LA LOI D'ADDITIVITE :

Connaissant la composition en paraffines, naphtenes et aromatiques, nous pouvons estimer le pouvoir calorifique de la fraction par la loi suivante :

$$\text{PCSF} = X_P \text{PCS}_P + X_N \text{PCS}_N + X_A \text{PCS}_A. \quad (92)$$

PCS: Pouvoir calorifique supérieur de la paraffine, naphtene et aromatique respectivement.

II. GRAPHIQUEMENT :

Il existe une abaque dans l'ouvrage [12] qui donne cette propriété pour les combustibles liquides en fonction de leur densité et leur K_{UOP} (Figure 7)

L'abaque donne dans l'ouvrage [16], représente la variation des pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs avec la densité (en degrés API).

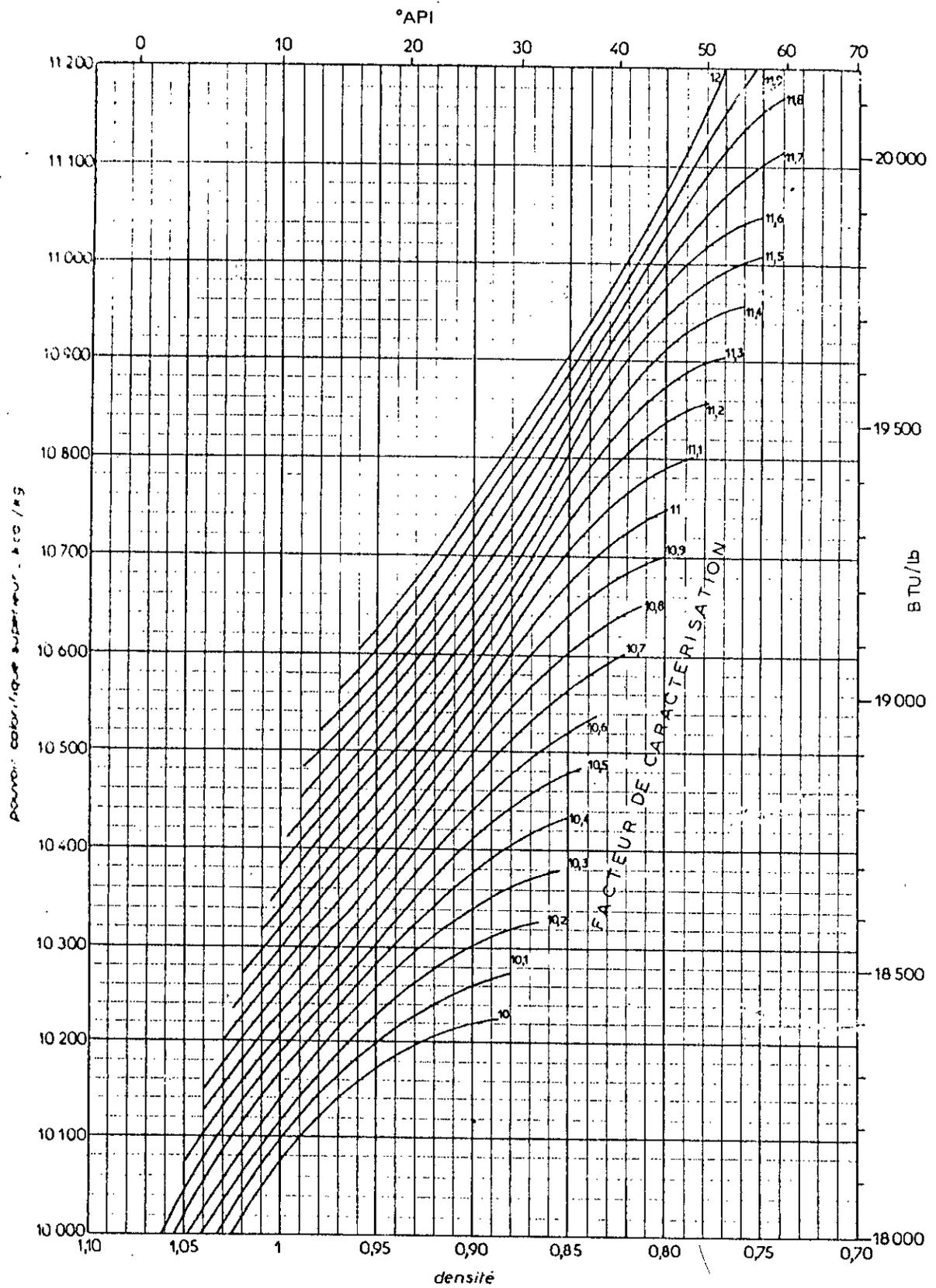


Fig 7 : Les pouvoirs calorifiques supérieurs pour les combustibles liquides .

VII. POINT D'ANILINE :

L'aniline est une amine de formule brut $C_6H_5-NH_2$. Elle a une faible coloration jaunâtre, sensible à la lumière, elle est une substance dangereuse et cancérigène.

La température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et du produit étudié sont complètement miscible est défini comme étant le point d'aniline.

Le point d'aniline « en mélange » est la température la plus basse à laquelle deux volumes d'aniline, un volume de produit à examiner et un volume d'heptane sont complètement miscibles. [9]. Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit étudié. En effet, plus la substance contient de noyaux benzéniques, plus elle a des affinités avec l'aniline, d'où une température de miscibilité basse.

Le point d'aniline entre dans les formules de caractérisation des différents propriétés (Comme l'indice de cetane, l'indice de diesel et l'indice de KBN) et la détermination des compositions des fractions pétrolières.

II. METHODES DE MESURE DU POINT D'ANILINE :

Nous disposons de méthodes divers pour la détermination de ce point.

II.A. EXPERIMENTALEMENT:

La détermination de ce point nécessite d'utiliser le dispositif représenté par la figure N°8 Cet essai, est régi par la norme américaine ASTM D 611-64 et la norme M.07.021 (pour les corps purs et mélangés). [9]

II.B. PAR CORRELATIONS :

Il existent peu de corrélations pour cette grandeur. Certains auteurs ont proposé des corrélations donnant le point d'aniline en fonction d'autres paramètres tels que la température d'ébullition, nombre d'atomes de carbones, la densité...

1. CORPS PURS :A. CORRELATION DE KITOUS-CHITOUR [4]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille de C_5 à C_{10} .

Normales-paraffines:

$$PA = -5,29054623844E -9 \text{ Teb}^5 + 2,89268479613 E-6 \text{ Teb}^4 - 0,000600789639554 \text{ Teb}^3 + 0,0594427801177 \text{ Teb}^2 - 2,77262583657 \text{ Teb} - 116,9886706. \quad (93)$$

Naphténes:

$$PA = -3,13913913596387 E-8 \text{ Teb}^5 + 1,85889852732 E-5 \text{ Teb}^4 - 0,00424060550941 \text{ Teb}^3 + 0,450993019136 \text{ Teb}^2 - 22,249927147 \text{ Teb} + 421,42192105. \quad (94)$$

Aromatiques:

$$PA = -2,28248909658 E-7 \text{ Teb}^4 + 0,000132767370641 \text{ Teb}^3 - 0,0285984706283 \text{ Teb}^2 + 2,74435945329 \text{ Teb} - 112,168843723. \quad (95)$$

PA: Point d'aniline en degré celcius.

Teb: Température d'ébullition en degré celcius.

B. CORRELATION DE BOUAMRA-CHITOUR:[3]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille de C₂₀ à C₃₀

n-paraffines: $E_{\text{max}} = 0,86 \%$.

$$PA = 31,13 E-8 \text{ Teb}^3 - 1,73 E-4 \text{ Teb}^2 + 23,45 E-4 \text{ Teb} + 95,30. \quad (96)$$

Naphtènes: $E_{\text{max}} = 0,2 \%$.

$$PA = -12,36 E-07 \text{ Teb}^3 + 1,87 E-03 \text{ Teb}^2 - 70,82 E-02 \text{ Teb} + 10,96 E + 1. \quad (97)$$

Aromatiques: $E_{\text{max}} = 3,5 \%$.

$$PA = -2,027696 E-05 \text{ Teb}^3 + 0,0443484 \text{ Teb}^2 - 31,3539 \text{ Teb} + 7257,813. \quad (98)$$

2. MELANGE DE CORPS PURS:

Si on connaît la composition quantitative et qualitative d'un mélange on peut déterminer son point d'aniline par la loi suivante:

$$PA_m = (\sum X_{vi} PA_i) (1 + \Pi X_{vi}) \quad (99)$$

PA_m : point d'aniline du mélange (K),

PA_i : point d'aniline du constituant i (K).

3. FRACTIONS PETROLIERES:A. CORRELATION DE R.P WALSH et J.V MORTIMER: [4]

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

ou:

NC₅₀ : Nombre d'atomes de carbones de la normale paraffine ayant pour point d'ébullition la température correspondante à 50 % de l'intervalle de

distillation de la fraction pétrolière (d₄²⁰).

B. CORRELATION DE M. ROBERT: [4]

$$PA = [M - (1705,45 n_D^{20} + 792,93 d_4^{20} - 3287,0)] / 4,553 \quad (101)$$

PA: Point d'aniline en degré celcius.

C. LA LOI D'ADDITIVITE :

$$PAF = (X_{vP} PA_P + X_{vN} PA_N + X_{vA} PA_A) (1 + X_{vP} X_{vN} X_{vA}) \quad (102)$$

PAF : point d'aniline de la fraction pétrolière en Kelvin ,

PA_P, PA_N, PA_A point d'aniline de la paraffine, naphtène et aromatique respectivement en Kelvin .

II.C GRAPHIQUEMENT:

Il existe un diagramme dans l'ouvrage [9] qui donne les valeurs de point d'aniline pour les quatre familles, paraffines, oléfines, naphtés et aromatiques en fonction de leur point d'ébullition. (Figure N°9).

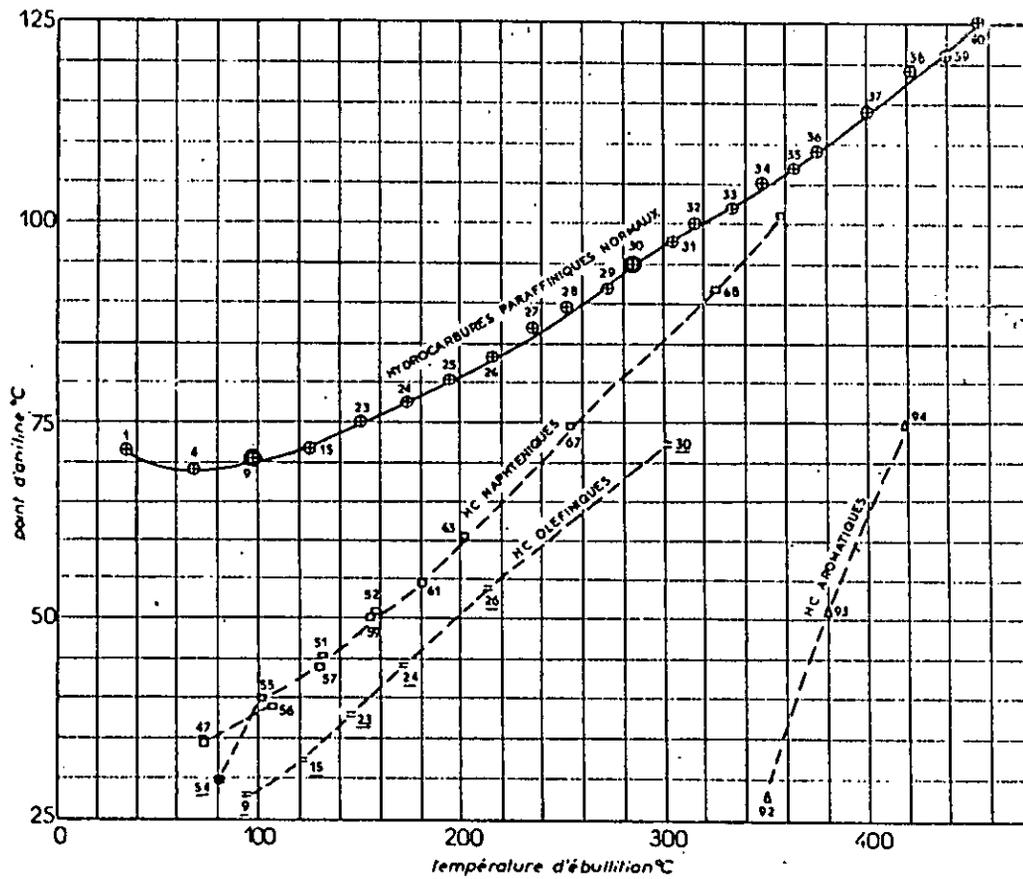
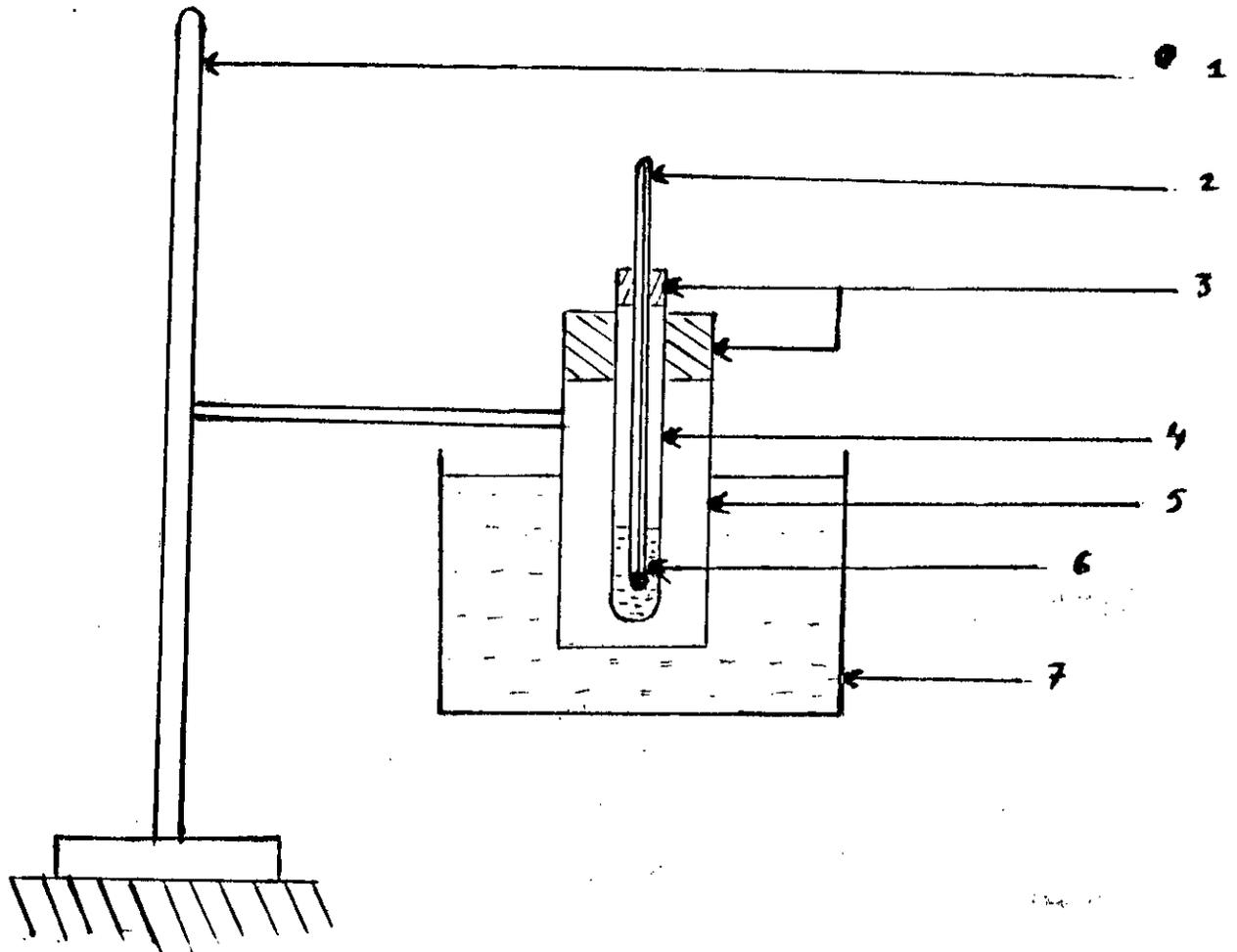


Figure.9.-Courbes des points d'aniline des familles chimiques d'hydrocarbures.



- 1: support
- 2: thermomètre
- 3: bouchon en liège
- 4: tube à essai
- 5: jackette
- 6: substance
- 7: bain thermostaté

Figure 8 : Schéma de principe de dispositif permettant de déterminer le point d'aniline

VIII. LA VISCOSITE :

La grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent les unes contre les autres est appelé « viscosité » [4]. On distingue trois types de viscosité :

A. LA VISCOSITE DYNAMIQUE OU ABSOLUE :

Deux couches contiguës de fluide en mouvement parallèle exercent l'une sur l'autre, par frottement intérieur, une force tangentielle. La viscosité dynamique est la force nécessaire par unité de surface, pour maintenir entre deux parallèles séparées par unité de distance, un gradient de vitesse égale à un.

D'après l'équation de NEWTON, nous avons:

$$\eta = \frac{dF}{dS} \frac{dZ}{dV} \quad (103)$$

η : Viscosité dynamique en poise ou en centipoise (cP) dans le système CGS et en poisenille dans la système SI (PI).

dF : Force tangentielle extérieure.

dS : Aire des couches de fluide.

dV : Variation de vitesse.

dZ : élément de longueur.

L'eau pure a une viscosité dynamique de 1 cP à 20°C.

B. LA VISCOSITE RELATIVE :

C'est le rapport de la viscosité du produit à celle de l'eau à 20°.

C. LA VISCOSITE CINEMATIQUE :

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

$$\nu = \eta/\rho \quad (104)$$

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

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

II. METHODES DE MESURE DE LA VISCOSITE :II.A. EXPERIMENTALEMENT :

La mesure de cette grandeur se fait à l'aide d'un viscosimètre, on mesure le temps d'écoulement d'une quantité de produits soit à travers un tube calibré, soit à travers un orifice calibré. Cet essai fait l'objet de norme française NFT 60-100 et américaine ASTM D 445-65.

Compte tenu des caractéristiques du viscosimètre, on a une relation entre le temps d'écoulement et la valeur de la viscosité.

$$v = Ct - \frac{B}{t} \quad (105)$$

v: Viscosité cinématique en centistokes.

B et *C*: Coefficient et constante de viscosimètre.

t: Temps d'écoulement observé en secondes.

Il existent plusieurs viscosimètres de ce type:

- Viscosimètre d'OSTWALD.
- Viscosimètre UBBELHODE.
- Viscosimètre CANNON-FENSKE
- Viscosimètre FITZSIMONS.
- Viscosimètre ZEITFUCHS et PINKEVITCH.

Ils répondent tous à la loi d'écoulement laminaire de poiseuille

Les anglais utilisent le viscosimètre REDWOOD et les allemands l'ENGLER. [4,12]

II.B. PAR CORRELATION :

Pour éviter les difficultés des expériences, certains auteurs ont proposé des corrélations permettant le calcul de cette grandeur pour les corps purs, les mélanges et les fractions pétrolières.

I. CORPS PURS :A. CORRELATION DE VAN-VELZEN, CARDOZO et LANGENKAMP[17]:

Ces auteurs ont proposé des corrélations pour différentes familles en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la température. Les corrélations ont la forme suivante:

$$\text{Log } \eta = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (106)$$

T: Température en Kelvin.

$$T_0 = \begin{cases} 28,86 + 37,439 N^* - 1,3547 N^{*2} + 0,02076 N^{*3} & N^* \leq 20 \\ 8,164 N^* + 238,59 & N^* > 20 \end{cases} \quad (107)$$

$$N^* = N + \sum \Delta N_i \quad (108)$$

$$B = B_a + \sum \Delta B_i \quad (109)$$

$$Ba = \begin{cases} 24,79 + 66,885 N^* - 1,3173 N^{*2} + 0,00377 N^{*3} & N^* < 20 \\ 530,59 + 13,74 N^* & N^* > 20 \end{cases} \quad (110)$$

n-paraffines: $\Delta Ni = 0$, $\Delta Bi = 0$.

normales-oléfines:

$$\Delta Ni = - 0,152 - 0,042 N. \quad (111)$$

$$\Delta Bi = - 44,94 + 5,410 N^* \quad (112)$$

n-Alkyl-cyclohexanes:

$$\Delta Ni = 1,48.$$

$$\Delta Bi = - 272,85 + 25,041 N^* \quad N < 17. \quad (113)$$

$$\Delta Ni = 6,517 - 0,311 N. \quad (114)$$

$$\Delta Bi = -272,85 + 25,041 N^* \quad N \geq 17. \quad (115)$$

n-alkylbenzenes:

$$N < 16.$$

$$\Delta Ni = 0,6$$

$$\Delta Bi = - 140,04 + 13,869 N^* \quad (116)$$

$$N \geq 16.$$

$$\Delta Ni = 3,055 - 0,161 N \quad (117)$$

$$\Delta Bi = - 140,04 + 13,869 N^* \quad (118)$$

b) Corrélation d'ORRICK et ERBAR: [17]

$$\ln \left(\frac{\eta}{\rho_L M} \right) = A + \frac{B}{T} \quad (119)$$

Cette corrélation est valable pour les liquides purs et à température modérée, elle a été testée sur 188 liquides organiques

$$A = - (6,95 + 0,21 n) + C G \quad (120)$$

$$B = (275 + 99 n) + C G \quad (121)$$

C G: Contribution de groupe (tableau 4)

M: Masse molaire.

T: Température en Kelvin.

ρ_L : Masse volumique du liquide en g/cm^3 à $20^\circ C$.

Groupe	A	B	Groupe	A	B
N ₁	-(6,95 + 0,21n)	275 + 99n	Aromatique	0	20
Double bande	0,24	-90	Ortho	-0,12	100
			Meta	0,05	-34
Cycle de 6	-0,45	250	Para	-0,01	-5

Tableau 4 : Contributions de groupes pour la corrélation (119)

C. CORRELATION DE THOMAS: [17]

THOMAS suggère l'expression suivante, pour l'estimation de cette grandeur au dessous de la température d'ébullition.

$$\text{Log} \left(8,569 \frac{\eta}{\sqrt{\rho L}} \right) = \theta \left(\frac{1}{\text{Tr}} - 1 \right) \quad (122)$$

Tr: Température réduite en Kelvin.

ρL : Masse volumique de liquide en g/cm³ à la température T.

$$\theta = \sum n_i \text{CG}_i$$

CG_i: Contribution du groupe i (voir le tableau 5)

C	-0,462	Double bande	0,478
H	0,249	C ₆ H ₅	0,385

Tableau 5 : Contributions de groupes pour la corrélation (122)

Cette méthode n'est pas recommandée pour les alcools, acides, naphtés, heterocycles, amines, aldéhydes ou composés multihalogénés.

D. LA METHODE DE MORRI'S: [17]

$$\text{Log} \frac{\eta L}{\eta^+} = J \left(\frac{1}{\text{Tr}} \right) \quad (123)$$

η^+ : Paramètre constant pour chaque classe hydrocarbures. Ce paramètre est la viscosité pseudocritique en centipoise.

$\eta^+ = 0,0875$ pour les hydrocarbures, $\eta^+ = 0,0895$ pour les dérivées de benzène.

Tr: Température réduite.

J: Fonction de la structure moléculaire, on peut la calculer par la relation suivante:

$$J = [0,0577 + \sum i (b_i n_i)]^{1/2} \quad (124)$$

ou

b_i : Contribution du groupe i (voir le tableau 6).

Groupe	bi	Groupe	bi
CH3, CH2, CH	0,0825	CH2 dans un cycle saturé	0,1707
CH3, CH2, CH	- 0,0742		
C6H4	0,3558	CH3, CH2, CH sur le cycle	0,0520
4 additionner	0,1446		

Tableau 6 : Contributions de groupe pour la corrélation (123)

MORRIS a testé cette méthode sur 70 composés organiques, l'erreur atteignait 12 % en moyenne.

e) Autre corrélation: [8]

Cette corrélation, nous a permis d'avoir la viscosité d'un corps à n'importe quelle température avec comme donnée sa viscosité à une température donnée.

$$\eta_L^{-0.2661} = \eta_K^{-0.2661} + \frac{T - T_K}{233} \quad (125)$$

L'erreur commise par cette corrélation est de l'ordre de 5 à 15 %

2. MELANGE DE CORPS PURS :

Différentes méthodes ont été proposées pour estimer cette grandeur

A. EQUATION D'ARRHENIUS: [3]

$$\ln \eta_m = \sum X_i \ln \eta_i \quad (126)$$

η_m : Viscosité dynamique du mélange.

η_i : Viscosité dynamique du constituant i.

B. CORRELATION DE KENDALL et MONROE: [3]

$$\eta_m = \frac{\sum X_i \eta_i^{1/3}}{\sum X_i} \quad (127)$$

L'erreur commise peut atteindre 8 %.

C. CORRELATION DE GRUNBERG et NISSAN: [8]

Cette méthode est donnée pour les mélanges binaires à température modérée.

$$\ln \eta_m = \sum X_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} X_i X_j G_{ij} \quad (128)$$

$$G_{ij} = \sum \Delta_i - \sum \Delta_j + W \frac{(N_i - N_j)^2}{N_i + N_j} \quad (129)$$

$$W = 0,3161 \frac{1}{N_i + N_j} - (0,1188)(N_i - N_j) \quad (130)$$

Δ_i, Δ_j : Contributions du groupe i et j.

G_i, G_j : Déterminé à 298 Kelkin.

Pour déterminer G_{ij} à une autre température, on utilise la relation suivante:

$$G_{ij}(T) = 1 - [1 - G_{ij}(298)] \frac{573 - T}{275} \quad (131)$$

3. FRACTION PETROLIERES :

A. CORRELATION D' AMIN et HUSSIN: [4]

$$v = A \text{ Exp} \left(-\frac{B}{T} \right) \quad (132)$$

v: Vitesse cinématique en centistokes.

T: Température absolue.

A et B: Deux constantes données par les relations suivantes:

$$B = \exp (5,471 + 0,00342 \text{ Teb}) \quad (133)$$

$$A = - 0,0339(\text{API})^{0,188} + 0,241 \left(\frac{\text{Teb}}{B} \right) \quad (134)$$

Teb: Température d'ébullition 50 % en Kelvin

L'enter commise est de 7,2 % en moyenne.

B. LA REPRESENTATION ANALYTIQUE DES DONNEES DE L'API:[4]

$$\text{Log } v_T = A(K_{UOP}) + \frac{B(K_{UOP})}{\text{API} + C(K_{UOP})} \quad (135)$$

v_T : Viscosité cinématique en centistokes à la température T(°F).

T = 100°F.

$$\text{Log } v_{100} = - 1,2926 + 9,461 \cdot 10^{-3} K_{UOP} + \frac{3,0522 K_{UOP} + 9,9538 \cdot 10^{-2} K_{UOP}^2}{\text{API} + 113,74 - 10,216 K_{UOP}} \quad (136)$$

T = 210° F

$$\text{Log } v_{210} = - 0,878 + \frac{3,0952 K_{UOP} - 5,8946}{\text{API} + 121,12 - 10,725 K_{UOP}} \quad (137)$$

La déviation moyenne est de 13 % pour v_{100} et de 14,8 % pour v_{210}

C. CORRELATION DE SINGH et AL. [4]

$$\text{Log } v = \frac{b}{\left(1 + \frac{T - 37,78}{310,93}\right)^S} + C \quad (138)$$

$$b = \text{Log } v \cdot 100 - C \quad (139)$$

$$C = -0,869 \quad (140)$$

$$S = 0,28008 b + 1,6180. \quad (141)$$

T: Température en degré celcius.

v: Viscosité cinématique en centistokes.

A. LOI D'ADDITIVITE :

Si nous connaissons la composition en paraffine, naphtene et aromatique d'une fraction, nous pouvons appliquer cette loi:

$$\eta F^{1/3} = X_P \eta_P^{1/3} + X_N \eta_N^{1/3} + X_A \eta_A^{1/3} \quad (142)$$

η_P, η_N, η_A : Viscosité dynamique des paraffines, naphtenes et aromatiques respectivement.

ηF : Viscosité cinématique de la fraction pétrolière.

LA TENSION SUPERFICIELLE:

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

La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée " tension superficielle " que nous avons notée TS et est exprimée en ergs/cm², ou en dyne/cm. Elle s'écrira alors:

$$TS = (\delta GS/\delta S)_{T,P}$$

où :

δGS : énergie libre de surface;

δS : surface correspondant à 1 cm²;

T : température;

P : pression.

A la température réduite comprise entre 0,45 et 0,65, la tension superficielle, pour beaucoup de liquides organiques a une valeur variant de 20 à 40 dynes/cm.

La valeur de la tension superficielle de l'eau est égale à 72,8 dynes/cm à 20° C. pour les métaux à l'état liquide, la tension superficielle est comprise entre 300 et 600 dynes/cm, elle est de 471.6 dynes/cm pour le mercure à 20 °C, et de 1819 dynes/cm pour le platine à l'état fondu (2000° C) [7].

La tension superficielle est une fonction de la température, c'est pourquoi qu'il est nécessaire d'indiquer toujours la température à laquelle la mesure a été effectuée.

Lorsque la température s'élève le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Aussi la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

La connaissance de cette grandeur est nécessaire car elle intervient dans les calculs d'hydrodynamique et dans l'entraînement des gouttelettes liquides par la vapeur circulant à grande vitesse.

II METHODES DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE:

On peut mesurer cette grandeur pour les corps purs, mélanges et fractions pétrolières, par différentes méthodes.

II.A.EXPERIMENTALEMENT:[7]

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire, l'essai fait l'objet de la norme ASTM D 971-50, de nombreuses méthodes existent pour sa détermination, nous citons:

II.1 METHODE DU TUBE CAPILLAIRE:

Lorsqu'on plonge un tube dans un liquide, ce dernier monte dans le tube et la hauteur d'élévation sera spécifique de chaque liquide, après étalonnage de ce tube, nous pourrions donc déterminer cette

grandeur pour n'importe quel autre liquide en mesurant que sa hauteur d'élévation dans le tube à une température donnée.

Les mesures sont d'autant plus précises que les hauteurs d'élèvements sont importantes et que la température est constante.

II.2 METHODE DE LA BULLE :

Le soufflage des bulles fournit un second procédé commode de mesure des tensions superficielles. La pression appliquée pour faire une bulle est équilibrée par la différence de pression entre les deux côtés de la surface courbée à laquelle s'ajoute la pression hydrostatique correspondant à la profondeur h de l'orifice du tube au dessous de la surface du liquide.

II.3 METHODE DE LA GOUTTE PENDANTE :

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte.

A l'aide de tables numériques, on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre d_e et du diamètre d_s mesuré à une distance du sommet égale à D_e .

II.4 METHODE STALAGMOMETRIQUE :

Cette méthode très utilisée consiste à former des gouttes de liquide au bout d'un capillaire, en recueillant le liquide dont on mesure le poids si l'on connaît le nombre de gouttes, on en déduit le poids ou le volume d'une goutte.

Ce poids est tel qu'il équilibre exactement la force superficielle qui s'exerce sur le périmètre du tube.

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot TS = m \cdot g \quad (144)$$

où :

m : poids d'une goutte en grammes ;

r : rayon extérieur du tube à section mouillante en cm.

Généralement, un terme correctif calculé d'après des tables est introduit, du fait que lorsque la goutte tombe, une partie du liquide reste fixée sous le tube.

II.5 METHODE DE L'ARRACHEMENT DE L'ANNEAU (tensiomètre de NOUÏ) :

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, car nous formons deux ménisques.

II. B. PAR DES CORRELATIONS :

Il existe plusieurs corrélations pour estimer la tension superficielle des corps purs, les mélanges de corps purs et fraction pétrolières.

On peut citer :

1. CORPS PURS : [4,7]A. CORRELATION DE MACLEOD SUGDEN (1923) :

MACLEOD en 1923 a suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du liquide et de la vapeur .

$$(TS)^{1/4} = [P] * (d_l - d_v) \quad (145)$$

où :

TS : tension superficielle en dyne/cm à une température donnée ;

d_l, d_v : masses volumiques en g.mole/cm³ du liquide et de la vapeur à une température donnée ;

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

Les contributions des groupements de la molécule pour le parachor sont données dans le tableau 7, (d'après QUALE).

B. CORRELATION DE FIROOZABADI :

FIROOZABADI (8) propose une équation donnant le parachor en fonction de la masse molaire pour les n-alcanes .

$$[P] = -11.4 + 3.23 * M - 0.0022 * M^2 \quad (146)$$

C. CORRELATION DE GOLDHAMMER :

$$TS = ([P] * d_{lb})^{4n} * (1 - Tr) / (1 - Tebr)^{4n} \quad (147)$$

où :

$4n$: varie entre 1.0 et 1.24 ;

d_{lb} : masse volumique du liquide à la température d'ébullition normale (g.mole/cm³) ;

Tr : température réduite égale à T/Tc ;

Tebr : température d'ébullition réduite égale à Teb/Tc ;

T: température en Kelvin;
 Tc : température critique en Kelvin;
 Teb: température d'ébullition normale en Kelvin.

D. RELATION D'OTHMER:

$$TS = TS_1 * [(Tc-T)/(Tc-T_1)]^n \quad (148)$$

où:

TS₁ : tension superficielle à la température T₁;
 TS : tension superficielle à la température T;
 T, T₁: températures en Kelvin;
 n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

E. CORRELATION DES ETATS CORRESPONDANTS:

BROCK et BIRD en utilisant la loi des états correspondants, proposent pour la tension superficielle des liquides non polaires l'équation suivante:

$$TS = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \phi (1-Tr)^{11/9} \quad (149)$$

$$\phi = 0.1207((1+(Tebr \ln P_c)/(1-Tebr))-0.281) \quad (150)$$

où:

P_c: pression critique (atm);
 T_c: température critique (K);
 Tr = T / T_c;
 Tebr = Teb / T_c;

Cette corrélation n'est pas applicable aux alcools et aux acides.

F. CORRELATION DE MEISSNER ET MICHAELS:

MEISSNER et MICHAELS ont corrélé la tension superficielle en fonction du parachor et de l'indice de réfraction .

$$TS = \{ ([p]/R_m) * ((n^2 - 1)/(n^2 + 2)) \}^4 \quad (151)$$

ou :

n: indice de réfraction ;
 R_m :réfraction molaire ;
 [P] :parachor .

G. CORRELATION DE BOUAMRA - CHITOUR: [3]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures : paraffine (P), naphthène (N), aromatiques (A), oléfines (O) pour des températures d'ébullition comprises entre 250 et 450 °C.

Paraffines :

$$TS = 18.38956 + 1.646502E-2Teb - 1.626602E-4d \quad (152)$$

$E_{max} = 0.3\% \quad E_{moy} = 0.1\%$

Naphtènes :

$$TS = 152.0268 + 2.95222E-002Teb - 168.2469d \quad (153)$$

$E_{max} = 0.2\% \quad E_{moy} = 0.1\%$

Oléfines :

$$TS = -186.2344 - 3.866004E-02Teb + 300.1949d \quad (154)$$

$E_{max} = 0.2\% \quad E_{moy} = 0.1\%$

Aromatiques :

$$TS = 62.02189 + 1.789429E-02Teb - 48.5929d \quad (155)$$

$E_{max} = 0\%$

$E_{moy} = 0\%$;

où :

Teb : température d'ébullition en Kelvin.

d : densité.

Ces données sont calculées par la corrélation de MACLEOD SUGDEN, les valeurs de d sont prises de l'API 1971. [21]

4. AUTRES CORRELATIONS :

D'autres corrélation ont été proposées par exemple celles de KITOUS-CHITOUR en fonction de la température d'ébullition pour les paraffines, naphthènes et aromatiques de C₅ à C₁₀.

$$Ts = a + bTeb + cTeb^2 + dTeb^3 + eTeb^4 + fTeb^5. \quad (156)$$

Ces données sont prises à 25°C

ZIDELKHEIR - CHITOUR proposent des corrélation en fonction du nombre d'atomes de carbone de la forme suivante :

$TS = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$. pour les quatre familles P, N, A et oléfiniques de C₆ à C₃₀, les données sont prises à 25°C.

2. MELANGES DE CORPS PURS : [4,7]

pour les mélanges, il existent plusieurs corrélation on cite :

A. CORRELATION DE MACLEOD-SUGDEN:

$$(TS)^{1/4} = \sum [P_i] * (d_{ml} * x_i - d_{mv} * y_i) \quad (158)$$

où :

$[P_i]$: parachor du constituant i ;

x_i, y_i : fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et la phase vapeur ;

d_{ml} : densité du mélange liquide en g.mole/cm³ ;

d_{mv} : densité du mélange vapeur en g.mole/cm³ .

A basse pression , le terme correspondant à la phase vapeur est négligeable et il est alors possible de simplifier l'équation .

B. CORRELATION DE MACLEOD-SUGDEN modifiée:

$$(TS)^{1/4} = d_{ml} * \sum (x_i * TS_i^{1/4}) / d_{li} \quad (159)$$

où :

TS : tension superficielle du mélange en dyne/cm;

TS_i : tension superficielle du constituant i ;

d_{ml} : densité du mélange liquide ;

d_{li} : densité du constituant i liquide .

Remarque :

En considérant P_{cm} , T_{cm} et ρ_m , il est possible d'estimer la tension superficielle d' un mélange en utilisant la corrélation des états correspondants donnée précédemment

On peut utiliser les autres corrélations données pour les corps purs en remplaçant le T_{eb} , d , MM par T_{ebm} , d_m , MM_m .

C. CORRELATION DE MORGAN et GRIGGS :

$$TS_m = \sum x_i * TS_i \quad (160)$$

x_i : fraction molaire .

3.FRACTIONS PETROLIERES :

Il existe plusieurs corrélations qui peuvent être appliquées aux mélanges complexes qui sont les fractions pétrolières. Les plus utilisées sont les suivantes :

A. CORRELATION DE MACLEOD-SUGDEN :[4,7]

A une température inférieure à celle de l'ébullition on peut négliger la densité de la vapeur de la fraction pétrolière .

Pour les cas des fractions pétrolières plusieurs auteurs ont proposé différentes corrélations pour calculer le parachor ,nous citons :

B. CORRELATION DE BAKER et SWERDLOFF :[4,7]

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

$$[p] = 40 + 2.38M \quad (161)$$

C. CORRELATION DE NOKAY :[4,7]

$$[p] = 10^{-4.20895 + 2.29319 \log(0.5937T_{eb}) / spgr} \quad (162)$$

D. CORRELATION DE FAMCHI :[4,7]

$$[p] = 69.9 + 2.3 M \quad (163)$$

E. CORRELATION DE AHMED: [4,7]

$$[p] = -4.614873 + 2.558855M + 3.400406510^{-4} M^2 + 3.76739610^3 / M \quad (164)$$

F. EQUATION DE SANBORN et EVANS [4,7]:

Pour les fractions pétrolières ces deux auteurs donnent la corrélation suivante :

$$TS = (673.7/K) * (1 - (T/T_c))^{1.232} \quad (165)$$

Cette corrélation peut être appliquée aussi pour des corps purs .

V.4 . UTILISATION DES METHODES D'ADDITIVITE :

Connaissant la composition du mélange complexe ou de la fraction pétrolière , il est possible de déduire la propriété moyenne en considérant l'additivité de la propriété :

$$\ln TS_m = \sum \ln TS_i * x_i \quad (44)$$

x_i et TS_i : composition molaire et tension superficielle du constituant i .

II.C GRAPHIQUEMENT :

prausnitz donne en fonction des valeurs x et y de chaque substance ,la tension superficielle à des températures différentes ,comprises dans le domaine de validité.

HADDEN propose un diagramme donnant la tension superficielle des fractions pétrolières, basé sur la connaissance de K_{UOP} et de la température réduite .

Groupements	La contribution de groupe pour le parachor
Carbone - hydrogène	
C	9.0
H	15.5
CH ₃ -	55.5
-CH ₂ -	40.0
-(CH ₂ -), n > 12	40.3
CH ₃ -CH(CH ₃)-	133.3
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-	171.9
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-	211.7
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	173.3
CH ₃ -CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-	209.5
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -	170.4
CH ₃ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	207.5
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-	207.9
CH ₃ -CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₂ -	243.5
C ₆ H ₅ -	189.6
Groupe spéciale	
-COO-	63.8
-COOH	73.8
-OH	29.8
-NH ₂	42.5
-O-	20.0
-NO ₂ (nitrite)	74.0
-NO ₃ (nitrate)	93.0
-CO (NH ₂)	91.7
= O(cétone)	
3 atomes de carbone	22.3
4 atomes de carbone	20.0
5 atomes de carbone	18.5
6 atomes de carbone	17.3
-CHO	66.0
O	20.0
N	17.5
S	49.1
P	40.5
F	26.1
Cl	55.2
Br	68.0
I	90.3
Ethylenic bond	
Terminal	19.1
2,3 position	17.7
3,4 position	16.3
Triple Bond	40.6
Cycle fermé (ring closure)	
Thréé -membered	12.5
Four - membered	6.0
Five - membered	3.0
Six -membered	0.8

TABLEAU 7: Contribution structural pour le calcul du parachor

Chapitre V:

Analyse qualitative et quantitative des fractions pétrolières

I. Méthodes expérimentales

1. Méthodes chimiques

2. Méthodes physico-chimiques

3. Méthodes physiques

a. Méthodes spectrographiques

b. Méthodes chromatographiques

II. Méthodes empiriques

III. Méthodes nomographiques

Plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser qualitativement et quantitativement les fractions pétrolières.

On peut les classer en deux grandes catégories:

1. METHODES EXPERIMENTALES:

Il est devenu possible depuis plus d'une trentaine d'années de séparer les fractions étroites d'hydrocarbures individuelles.

Souvent dans la pratique industrielle, une analyse aussi détaillée n'est pas nécessaire, il suffit de connaître la quantité totale d'hydrocarbures de chaque classe.

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes qui permet de déterminer la teneur en telles ou telles classes d'hydrocarbures

Ces méthodes peuvent être chimiques, physico-chimiques, ou physiques[9].

1. LES METHODES CHIMIQUES:

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

Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque le poids moléculaire augmente; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle, les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures; des méthodes chimiques telles que la sulfonation, la nitration, les sels de mercure... permettent de les séparer et même de les doser.

De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée et, pour la quelle plusieurs techniques ont été proposées. Qui diffèrent suivant la nature de l'acide employé, la température de la réaction, les volumes relatifs d'acide et de produit, le temps de contact et le mode opératoire.

2 LES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES :

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption: par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate diméthyle, par l'aniline... etc; l'adsorption de ces hydrocarbures sur le silicagel, elles font aussi l'objet de norme d'analyse, à titre d'exemple la norme Américaine ASTM : D936 - 55 (Aromatic Hydrocarbons in olefin - Free gasolines by silicagel adsorption) [9].

3 LES METHODES PHYSIQUES :

Ces méthodes concernent les propriétés physiques et essentiellement les propriétés optiques. L'analyse de la composition des fractions pétrolières se fait au moyen de différentes techniques :

a LES METHODES SPECTROGRAPHIQUES :

Les méthodes spectrographiques reposent sur les propriétés optiques elles peuvent être classées selon le type de spectres utilisés :

1- LA SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE :

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire (longueur d'onde : 2 à 15 μm). L'utilisation de la spectroscopie IR est purement empirique en tant que moyen d'identification. La méthode offre un grand intérêt dans le domaine de substances naturelles, pour les analyses de produits industriels associée à la chromatographie en phase gazeuse, elle trouve à l'heure actuelle un large domaine d'application pour l'identification des produits isolés par cette technique.

Soit des longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels

1370 cm^{-1} spécifique pour le groupement CH₃

1450 cm^{-1} spécifique pour le groupement CH₃, CH₂

2900 cm^{-1} spécifique pour le groupement CH₃, CH₂, CH

Il est possible de déterminer le nombre des groupes fonctionnels avec une précision de l'ordre de 0,10 groupe.

En conséquence, l'identité complète du spectre d'un composé inconnu avec celui d'une substance connue constitue un moyen valable d'identification du composé.

2 LA SPECTROMETRIE ULTRAVIOLETTE :

Le phénomène d'absorption dans le domaine ultraviolet est lié aux modifications de l'état énergétique des électrons et, en principe, des niveaux d'énergie de vibration et de rotation.

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

Le naphthalène et les premiers termes de sa série ont des spectres qui leur sont propres.

En conséquence, l'identité complète du spectre d'un composé inconnu avec celui d'une substance connue constitue un moyen valable d'identification du composé.

3 LA SPECTROMETRIE DE MASSE :

La spectrométrie de masse a été appliquée pour la première fois en 1940 à l'analyse des fractions à bas point d'ébullition (gaz ou fractins légères de l'essence), mais il était difficile de l'utiliser pour identifier les composants des mélanges d'une masse moléculaire plus élevée du fait de l'analogie que représentent les spectres de masse de certains hydrocarbures et spécialement ceux des isomères [18]. Cependant O'NEAL et WIER ont réussi, en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds. Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire [9]

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en une ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables, qui caractérisent les molécules initiales [18]. Cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques d'un grand intérêt notamment par complément avec la chromatographie en phase gazeuse.

4- LA SPECTROGRAPHIE DE RAYONS X :

Le SPECTRE X, il comprend un " fond continu" couvrant une gamme étendue de fréquence et un " spectre de raies" caractéristiques de l'élément de l'anticathode [19].

Les rayons X sont beaucoup plus énergétiques que les rayons lumineuse, ce qui explique le particularisme de leurs spectres par rapport aux spectres optiques, les techniques et les applications en sont aussi très différentes.

Les applications des rayons X dans l'analyse des produits pétroliers se resument à la détermination de la longueur des chaines paraffiniques normales et le dosage du soufre total. Les paraffines normales se présentent sous forme de batonnets d'environ 6.93 \AA^2 de section et dont la longueur est proportionnelle au nombre d'atome de carbone.

Le dosage de soufre par cette méthode est rapide et relativement précis a environ 0,02% [9].

L'ABSORPTION DES RAYONS BETA :

La mesure de l'absorption des rayons bêta qui a été couramment utilisée pour déterminer les épaisseurs de métaux, peut être appliquée aux produits liquides pour en déterminer le pourcentage en hydrogène, des appareils commerciaux ont été conçues qui permettent de mesurer dans un minimum de temps la teneur en hydrogène des hydrocarbures et de leurs mélanges [9].

6 LA POLAROGRAPHIE :

La polarographie consiste à déterminer les courbes de polarisation des corps en solution. D'une part, les concentrations des substances électroactives se déduisent de la mesure des courants-limite de diffusion.

D'autre part, l'identification des ces mêmes substances peut être assurée, sous certaines conditions, d'après les valeurs des potentiels de demi-vague c'est donc à la fois une méthode qualitative et quantitative d'analyse [19].

Nous pouvons appliquer cette méthode aux produits pétroliers, elle permet de déterminer en milieu organique le naphthalène, le styrène, le soufre élémentaire, les mercaptans et certains autres produits sulfurés avec une excelente précision [9].

b LES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES :

L'utilisation de la technique de chromatographie permet d'approcher la composition d'une fraction pétrolière.

1- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

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

Les succès remarquables remportés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modifications chimiques préalable de l'échantillon.

De ce fait, la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) présente des limitations dans trois cas :

- substances peu volatiles, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse moléculaire est supérieure a 300g.
- Substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui est le cas de nombreux composés d'intérêt biologiques).

-substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles)[3].

La C.P.G si précieuse pour indiquer le nombre de constituants d'un mélange, n'indique rien sur la nature de ces constituants. Nous savons seulement qu'ils sont plus au moins retenus sur la phase rationnaire employée .

Parmi les méthodes d'identification utilisées, seule, la méthode des indices de Kovats, est le système le plus parfaitement adopté a l'identification des hydrocarbures présents dans les fractions pétrolières.

Parmi les méthodes qui permettent le calcul des aires des pics d'un chromatogramme nous citons :

- Méthode qui consiste à assimiler en pic ayant une forme gaussienne a un triangle, qui l'on appelle méthode des triangles.
- Utilisation des hauteurs des pics dans le cas ou on a des pics très fins.
- Utilisation du planimétrie.
- Utilisation de l'intégrateur électronique [20].

2-LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE [3]:

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volalilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique.

D'autre part, la chromatographie en phase liquide est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas des séparations difficiles.

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

3- L'ASSOCIATION CHRONOTOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC LA SPECTROMETRIE DE MASSE [3] :

L'identification de composés organiques est particulièrement utile lorsqu'on se trouve en présence de mélanges.

La chromatographie en phase gazeuse constitue pour de nombreux composés une méthode de séparation extrêmement puissante, par contre une mauvaise méthode d'identification.

L'Association entre ces deux méthodes connaît un essort extraordinaire, et ce couplage est très utile c'est en fait la seul technique qui permet de séparer, la plus part du temps d'identifier et de déterminer la structure.

- Des constituants d'un mélange complexe, sur des quantité très faibles, une conséquence importante de l'utilisation de ce couplage sur les mélanges complexes et le nombre élève de spectres produits en peu de temps.

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

II- METHODES EMPIRIQUES [9] :

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées, nous citons :

1 - LA METHODE n.d.M DE VAN NEST ET VAN WESTEN :

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction (n à 0,0001), sa densité (d à 0,0001) et sa masse moléculaire (M à 3%) et éventuellement le pourcentage en soufre quand ($\%S > 0,02$).

La méthode nécessite les calculs suivants :

- Pour les Fractions Liquides n et d mesurés à 20° C) :

$$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510) \quad (167)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750) \quad (168)$$

$$V > 0 : \% CA = 430 v + 3660 / M \quad (169)$$

$$\text{et } RA = 0,44 + 0,055 MV \quad (170)$$

$$V < 0 : \% CA = 670 V + 3660 / M \quad (171)$$

$$\text{et } RA = 0,44 + 0,080 MV \quad (172)$$

$$W > 0 : \% CR = 820 w - 3 S + 10000 / M \quad (173)$$

$$\text{et } RT = 1,33 + 0,146 M (w - 0,005 S) \quad (174)$$

$$W < 0 : \% CR = 1440 W - 3 S + 10600 / M \quad (175)$$

$$\text{et } RT = 1,33 + 0,180 M (W - 0,005 S) \quad (176)$$

Pour les Fractions Solides (n et d Mesurés à 70° c) :

$$V = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280) \quad (177)$$

$$W = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600) \quad (178)$$

$$V > 0 : \% CA = 410 v + 3660 / M \quad (179)$$

$$\text{et } \% RA = 0,41 + 0,055 MV \quad (180)$$

$$V < 0 : \% CA = 720 v + 3660 / M \quad (181)$$

$$\text{et } \% RA = 0,41 + 0,080 MV \quad (182)$$

$$W > 0 : \% CR = 775 w - 3 S + 11500 / M \quad (183)$$

$$\text{et } RT = 1,55 + 0,146 M (W - 0,005 S) \quad (184)$$

$$W < 0 : \% CR = 1440 W - 35 + 12100 / M \quad (185)$$

$$\text{et } \% RT = 1,55 + 0,180 M (W - 0,005 S) \quad (186)$$

$$\% CN = \% CR - \% CA \quad (187)$$

$$\% CP = 100 - \% CA \quad (188)$$

$$RN = RT - RA \quad (189)$$

Avec, S : la teneur en soufre exprimée en % massique

Remarque : cette méthode donne une précision de l'ordre de 1,5 % pour les pourcentages en carbone et de 0,08 pour le nombre de cycles par molécules, à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200, que le pourcentage de carbones aromatiques CA soit inférieur à 1,5 CN et que le pourcentage de carbones paraffiniques cP soit supérieur à 25 %.

2 - La méthode n.d. PA de M. ROBERT :

La détermination du poids moléculaire est souvent une opération longue et délicate. Pour cela Robert a proposé les relations linéaires suivantes pour déterminer les différents groupes structuraux à partir de l'indice de réfraction n , la densité d et le point d'aniline PA en °C :

$$\% CA = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3 \quad (190)$$

$$\% CN = -1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2 \quad (191)$$

$$\% CP = 100 - (\% CA + \% CN) \quad (192)$$

3 - La Méthode RI. V.G -1 de RIAZI - DAUBERT :

Cette méthode a été proposée en 1979 par RIAZI-DAUBERT, elle est basée sur la composition de mélange d'hydrocarbures, cette méthode précise et généralisée est proposée pour prévoir la composition fractionnelle de paraffines, naphènes et aromatiques contenue dans les fractions pétrolières lourdes ou légères.

On utilise comme paramètres d'entrée : la viscosité, la spéfific gravity et l'indice de réfraction.

Pour les Fractions légères ($M < 200$)

$$X_p = -23,94 + 24,21 Ri - 1,092 VGF \quad (193)$$

$$X_N = 41,14 - 39,43 Ri + 0,627 VGF \quad (194)$$

$$X_A = -16,2 + 15,22 Ri + 0,465 VGF \quad (195)$$

Pour les Fractions lourdes ($M > 200$)

$$X_p = -9,00 + 12,53 Ri - 4,228 VGC \quad (196)$$

$$X_N = 18,66 - 19,90 Ri + 2,973 VGC \quad (197)$$

$$X_A = -8,66 + 7,37 Ri + 1,255 VGC \quad (198)$$

Avec : X_p , X_N et X_A les fractions molaires, respectivement en P, N et A; Les facteurs Ri, VGF et VGC sont définis comme suit :

Ri le " refractivity intercept" est définie par KURTZ et WARD en 1936 - 1937 par :

$$Ri = n - d/2$$

La VGC est définie par HILL et COATS (1928) par :

VGC (Viscosity gravity constant)

$$VGC = \frac{10 S - 1,0752 \log. (v 100 - 38)}{10 - \log (v 100 - 38)} \quad (199)$$

V100 étant la viscosité en S.S.U a 100° F.

VGF : Fonction viscosity gravity.

$$VGF = -1,816 + 3,484 S - 0,1156 \ln. v 100 \quad (200)$$

v100 étant la viscosité cinématique a 100° F.

4 - LES NOUVELLES CORRELATIONS DE RIAZI - DAUBERT

En 1985, RIAZI et DAUBERT ont proposé une série de corrélations qui permettent de prédire la composition des fractions pétrolières en paraffines (P), naphtènes (N) et aromatique(A) en pourcentage massique. L'application de ces corrélations nécessite la connaissance des propriétés physiques suivantes : la viscosité, la densité, la température d'ébullition, l'indice de réfraction et la masse moléculaire.

Trois corrélations ont été proposées:

A LA METHODE RI. V.G. 2 :

Cette méthode utilise les mêmes propriétés (Ri, VGF, VGC) que l'ancienne méthode (Ri V.G.1). Deux types de corrélations sont proposées selon la masse molaire.

Pour les fonctions Légères (M<200) :

$$X_p = -1335,9 + 1445,91 Ri - 141,344 VGF. \quad (201)$$

$$X_N = 2398,25 - 2333,304 Ri + 81,517 V.G.F. \quad (202)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (203)$$

Pour les Fractions Lourdes (M >200) :

$$X_p = 257,37 + 101,33 Ri - 357,3 V.G.C \quad (204)$$

$$X_N = 246,4 - 367,01 Ri + 196,312 VGC \quad (205)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N). \quad (206)$$

l'échantillonnage d'étude étant plus important, les paramètres sont relativement plus précis, d'ou la bonne précision de cette méthode par rapport à l'ancienne méthode Ri V.G.1 qui utilisé les mêmes grandeurs.

B LA METHODE S m - CH :

Une autre méthode a été proposée par RIAZI-DAVBERT, elle est basée sur la connaissance de trois paramètres; la " spécifique gravity ", le rapport en masse carbone/hydrogène (CH) et un autre paramètre m définie par :

$$m = M(n - 1,4750). \quad (207)$$

Deux types de corrélations sont proposées selon la masse molaire :

-pour M<200 :

$$X_p = 257 - 287,7s + 2,876 CH. \quad (208)$$

$$X_N = 52,641 - 0,7494 XP - 2,1811m \quad (209)$$

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

-Pour M>200

$$X_p = 193,82 + 0,74855m - 19,966 CH \quad (210)$$

$$X_N = -42,260 - 0,777m + 10,7625 CH \quad (211)$$

$$X_A = 1 - (X_p + X_N)$$

C LA METHODE S m RI CH

Cette méthode proposée par les mêmes auteurs est basée sur la connaissance des paramètres (S,m) pour les fractions légères et (Ri, CH) pour les fractions lourdes.

- Pour M <200 :

$$X_p = 373,87 - 408,29 s + 1,4772 m. \quad (212)$$

$$X_N = -150,27 + 210,152 S - 2,388 m. \quad (213)$$

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

- Pour $M > 200$:

$$X_p = 198,42 - 27,722R_i - 15,643 CH \quad (214)$$

$$X_N = 59,77 - 76,174 R_i + 6,80048 CH. \quad (215)$$

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

L'avantage de ces méthodes (S, m, CH) et (S, m, Ri - CH) c'est qu'elles ne nécessitent pas la détermination de la viscosité.

5 - LA METHODE DE NWADINIGWE - OKOROJI :

Cette méthode est basée sur l'élimination d'une famille d'hydrocarbure (les aromatiques), par voie chimique.

Cette élimination conduit à une nouvelle fraction pétrolière ne contenant que des paraffines et des naphthènes dont la réfractivité intercepte est R_i' .

Trois équations simples ont été développées pour la prédiction des fractions molaires des P, N et A. pour les fractions pétrolières légères dont le poids moléculaire est tel que $90 < M < 200$ et la réfractivité intercepte R_i .

$$X_p = \frac{1000 (R_i - 1,066) (R_i' - 1,04)}{6 R_i' - 6,396} \quad (216)$$

$$X_N = \frac{1000 (R_i - 1,066) (-R_i' + 1,046)}{6 R_i' - 6,396} \quad (217)$$

$$X_A = 1 - (X_p + X_N)$$

CORRELATION D' EL- HADI - CHITOUR :

Ces deux auteurs ont proposé des corrélations donnant la composition globale des fractions pétrolières, parmi elles, nous citons :

Pour les fractions légères ($T_{eb} < 200$) :

$$X_p = -1851,93 + 27,21487 T_{nf} + 1265,791 R_i \quad (218)$$

$$X_N = 1887,669 - 15,51166 T_{nf} - 1458,581 R_i \quad (219)$$

$$X_A = 31,8938 - 11,23265 T_{nf} + 275,006 R_i. \quad (220)$$

Avec : $T_{nf} = T_{eb} (^\circ R)^{1/3}$

$$\frac{n_D^{20} - 1,0}{\quad} \quad (221)$$

-Pour les fractions lourdes ($T_{eb} > 200$) :

$$X_p = 907,788 + 545,8975 S - 1,315611 CI - 63,480016 Mnf + 54,10633 kuop + 12,81477 CH - 88,43686 Ri.$$

$$X_N = 2317,381 + 175,8455 s + 0,50113 CI - 0,712857 Mnf - 66,20357 kuop - 47,15926 CH - 1270,250 Ri.$$

$$X_A = -1314,94 - 722,3240 s + 0,845606 CI + 4,099291 Mnf + 13,39732 Kuop + 34,31892 CH + 1351,320 Ri.$$

(222), (223), (224)

Avec :

$$Mnf = (10M)^{1/3} / n_D^{20} - 1 \quad (225)$$

$$C I = 87552 / T_{eb} (\text{°R}) + 473,7s - 456,8 \quad (226)$$

III LES METHODES NOMOGRAPHIQUES [9] :

Les premiers travaux utilisant des nomogrammes pour la détermination de la composition des fractions pétrolières en P, N et A sont ceux réalisés par WATERMAN et LEENDERTSE.

Notons également les travaux de F. BOUAMRA, ces travaux permettant la transformation de trois types de corrélations de trois méthodes en nomogramme :

- La méthode n.d. PA
- La méthode Ri. V. G1 et 2 de RIAZI - DAUBERT.
- La méthode de DERMOUNE - CHITOUR.

La précision des méthodes nomographiques est pratiquement du même ordre que celle des corrélations correspondantes aux nomogrammes construits.

Partie expérimentale et calcul

Introduction:

Le but de cette étude est l'établissement des différentes corrélations pour le calcul d'une dizaine de propriétés physico-chimiques, dans l'identification des mélanges pétroliers, considérées comme les plus importantes à savoir:

La température d'ébullition T_{eb} (K), la densité d_4^{20} , le K_{UBP} , l'indice de réfraction, la réfractivité intercepte, le pouvoir calorifique, le point d'aniline, la viscosité dynamique à deux températures (100°F et 210°F), et la tension superficielle.

L'établissement des corrélations a nécessité la connaissance des valeurs des propriétés des hydrocarbures purs qu'on trouve généralement dans la littérature (API project 44 [21] ...).

Dans le cas où ces données ne sont pas disponibles dans les tables, nous avons utilisé des équations empiriques pour les calculer. Les données et les références de toutes les sources se trouvent respectivement pour chaque grandeur étudiée dans les tableaux 8 à 17.

Temperature d'ébullition en Kelvin

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	n-paraffine	iso-paraffines	1-oléfines	naphtenes	aromatiques
6	341.89	333.42	336.64	353.9	353.25
7	371.57	363.20	366.79	374.0	383.775
8	398.81	390.80	394.43	404.93	409.336
9	423.94	416.31	420.02	429.87	432.567
10	447.27	440.15	443.72	454.10	456.42
11	469.04	462.34	465.82	476.82	478.61
12	489.42	483.15	486.51	497.87	499.25
13	508.58	502.65	505.93	518.04	519.25
14	526.66	512.05	524.25	536.76	537.55
15	543.76	538.35	541.54	554.65	555.15
16	559.94	554.75	558.02	570.74	571.04
17	575.3	570.15	573.48	586.37	586.35
18	589.86	585.15	587.97	601.03	600.75
19	603.75	599.15	602.25	615.03	614.45
20	616.95	612.15	615.55	628.15	627.15
21	629.65	624.90	628.15	640.93	639.15
22	614.75	637.00	640.15	653.15	651.15
23	653.35	648.60	652.15	664.26	662.15
24	664.45	659.70	663.15	675.37	673.15
25	675.05	670.40	674.15	685.37	683.15
26	685.35	680.60	684.15	695.37	693.15
27	695.25	690.50	694.15	705.37	702.15
28	704.75	699.90	703.15	714.26	711.15
29	713.95	709.10	713.15	722.04	719.15
30	722.85	717.90	721.15	730.93	727.15

Tableau 8: La température d'ébullition pour les différentes familles chimiques.

La densité

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffines	Iso-paraffines	1- oléfines	Naphtènes	Aromatiques
6	0,65937	0,65315	0,6732	0,7786	0,8790
7	0,68376	0,67859	0,6970	0,76944	0,8670
8	0,70252	0,69792	0,7149	0,7879	0,8670
9	0,71763	0,71350	0,7292	0,7936	0,8620
10	0,73005	0,72640	0,7408	0,7992	0,8601
11	0,74024	0,73680	0,7503	0,8037	0,8585
12	0,74869	0,74580	0,7584	0,8077	0,8575
13	0,75622	0,75330	0,7653	0,8109	0,8567
14	0,76275	0,75990	0,7713	0,8138	0,8562
15	0,7683	0,76580	0,7765	0,8163	0,8558
16	0,77344	0,77070	0,7811	0,8186	0,8555
17	0,7779	0,77540	0,7852	0,8206	0,8553
18	0,7818	0,77950	0,7888	0,8224	0,8551
19	0,7854	0,78320	0,7920	0,8240	0,8550
20	0,78860	0,78650	0,7950	0,8253	0,8548
21	0,7916	0,78870	0,7977	0,8266	0,8547
22	0,7943	0,79160	0,8001	0,8279	0,8547
32	0,7968	0,79430	0,8023	0,8290	0,8546
24	0,799	0,79680	0,8045	0,8300	0,8546
25	0,8011	0,79910	0,8063	0,8309	0,8545
26	0,8031	0,80090	0,8082	0,8319	0,8545
27	0,8049	0,80295	0,8097	0,8327	0,8545
28	0,8066	0,80480	0,8114	0,8333	0,8544
29	0,8082	0,80655	0,8127	0,8340	0,8544
30	0,8096	0,80817	0,8141	0,8348	0,8544

Tableau 9: La densité pour les différentes familles chimiques .

Le K_{UOP}

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffines	Iso-paraffines	1- oléfines	Naphtenes	Aromatiques
6	12,7984	12,8118	12,4728	10,9840	9,7360
7	12,6924	12,6916	12,3991	11,1421	10,1469
8	12,6550	12,6475	12,3914	11,3532	10,3674
9	12,6452	12,6411	12,4072	11,4994	10,6194
10	12,6553	12,6507	12,4396	11,6296	10,8366
11	12,6815	12,6794	12,4837	11,7529	11,0299
12	12,7183	12,7125	12,5314	11,8716	11,1993
13	12,7546	12,7538	12,5863	11,9813	11,3575
14	12,7984	12,7961	12,6379	12,0808	11,4961
15	12,8425	12,8413	12,6902	12,1423	11,6257
16	12,8791	12,8884	12,7426	12,2587	11,7397
17	12,9255	12,9282	12,7924	12,3386	11,8464
18	12,9690	12,9723	12,8407	12,4146	11,9455
19	13,0104	13,0136	12,8918	12,4847	12,0370
20	13,0517	13,0523	12,9384	12,5539	12,1232
21	13,0911	13,1039	12,9822	12,6149	12,2014
22	13,1299	13,147	13,0294	12,6785	12,2773
23	13,1673	13,1901	13,0745	12,7347	12,3475
24	13,2052	13,2235	13,1188	12,7900	12,4155
25	13,2445	13,2566	13,1546	12,8374	12,4781
26	13,2786	13,2978	13,1884	12,8858	12,5387
27	13,3125	13,3288	13,2279	12,9347	12,5928
28	13,3448	13,3576	13,2572	12,9826	12,6478
29	13,3763	13,3869	13,2985	13,0156	12,6951
30	13,4151	13,4152	13,3252	13,0563	12,7420

Tableau 10 : Le K_{UOP} pour les différentes familles .

LA REFRACTIVITE INTERCEPTE

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffines	Iso-paraffines	1- oléfines	Naphtenes	Aromatiques
6	1,04518	1,04488	1,0513	1,03696	1,06162
7	1,04576	1,04556	1,05131	1,03843	1,06345
8	1,04617	1,04598	1,05124	1,03908	1,06237
9	1,04660	1,0464	1,05111	1,04025	1,06100
10	1,04686	1,0468	1,05106	1,04116	1,05972
11	1,04713	1,047	1,05093	1,0419	1,0585
12	1,04726	1,047	1,05084	1,0424	1,0577
13	1,04749	1,0474	1,05072	1,0430	1,0570
14	1,04754	1,0476	1,05068	1,0435	1,0564
15	1,04773	1,0476	1,05062	1,0438	1,0559
16	1,04788	1,0478	1,05064	1,04409	1,05542
17	1,0478	1,0478	1,0506	1,0444	1,0552
18	1,0480	1,0480	1,0505	1,0447	1,0549
19	1,0481	1,0480	1,0505	1,0450	1,0546
20	1,0482	1,0482	1,0505	1,0453	1,0544
21	1,0483	1,04785	1,0504	1,0455	1,0541
22	1,0482	1,0479	1,0505	1,0457	1,0539
32	1,0483	1,04915	1,0504	1,0459	1,0538
24	1,0484	1,0479	1,0505	1,0460	1,0535
25	1,0484	1,04795	1,0504	1,0462	1,0534
26	1,0484	1,04805	1,0504	1,463	1,0533
27	1,0485	1,048025	1,0504	1,0464	1,0532
28	1,0486	1,0481	1,0503	1,0466	1,0531
29	1,0487	1,048075	1,0504	1,0467	1,0530
30	1,0481	1,048115	1,0502	1,0467	1,0529

Tableau 11 : La réfractivité intercepte pour les différentes familles chimiques .

Le pouvoir calorifique superieur (K cal / mole) à 25°C

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	n-paraffines	iso-paraffines	l-oléfines	naphthenes	aromatiques
6	955.01	993.71	956.92	936.86	780.98
7	1155.27	1149.79	1113.19	1091.13	934.50
8	1307.53	1306.28	1269.45	1248.23	1091.03
9	1463.80	1462.54	1425.71	1404.34	1247.19
10	1620.06	1618.78	1581.97	1560.78	1403.46
11	1776.32	1774.98	1738.24	1717.04	1559.72
12	1932.59	1931.24	1894.50	1873.31	1715.99
13	2088.84	2087.50	2050.76	2029.57	1872.25
14	2245.10	2243.76	2207.03	2185.83	2028.51
15	2401.35	2400.02	2363.29	2342.10	2184.78
16	2557.61	2556.28	2519.55	2498.36	2341.04
17	2713.84	2712.54	2675.82	2654.62	2497.30
18	2870.18	2868.80	2832.08	2810.88	2653.56
19	3026.43	3025.06	2988.34	2967.15	2809.83
20	3182.67	3181.32	3144.60	3123.41	2966.09
21	3338.93	3337.58	3300.86	3279.67	3122.35
22	3495.19	3493.84	3457.12	3435.94	3278.62
23	3651.45	3650.10	3613.38	3592.2	3434.80
24	3807.71	3806.36	3769.64	3748.46	3591.14
25	3963.97	3962.62	3925.9	3904.72	3747.4
26	4120.23	4118.88	4082.16	4060.98	3903.66
27	4276.49	4275.14	4238.42	4217.24	4059.92
28	4432.75	4431.40	4394.68	4373.5	4216.18
29	4589.01	4587.66	4550.94	4529.76	4372.44
30	4745.27	4743.92	4707.2	4686.02	4528.7

Tableau 12: Le pouvoir calorifique superieur pour les différentes familles chimiques.

Le point d'aniline en Kelvin

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffines	Iso-paraffines	1- oléfines	Naphtenes	Aromatiques
6	341,15		295,95	308,15	256,15
7	342,25		301,15	312,55	260,15
8	344,35		305,65	317,15	261,15
9	345,35		311,15	322,15	262,15
10	349,85		317,15	327,15	263,15
11	352,95		322,15	332,65	267,35
12	355,65		327,15	339,15	270,56
13	357,55		329,65	346,65	273,95
14	359,35		335,15	349,15	277,71
15	365,15		338,15	354,15	281,83
16	366,95		342,15	357,15	286,33
17	370,65		345,15	361,15	291,18
18	372,15		348,15	365,15	296,41
19	375,15		352,65	369,15	301,65
20	377,15		354,65	371,15	309,65
21	378,65		357,65	373,15	315,15
22	381,15		360,15	375,15	321,15
32	383,15		363,15	377,15	327,65
24	385,65		365,65	378,65	334,65
25	387,15		368,15	380,15	342,15
26	389,15		370,15	381,15	350,15
27	389,65		372,15	382,15	359,15
28	392,15		374,15	382,65	368,15
29	395,15		376,15	383,15	378,15
30	398,15		378,15	383,65	389,15

tableau 13 : point d'aniline pour les différentes familles chimiques

Viscosite en cP à 100°F

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffine	iso- parffines	1-oléfine	naphtene	aromatique
6	0.2660	-	0.2231	0.7260	0.5049
7	0.3486	-	0.2997	0.5781	0.4748
8	0.4457	-	0.3899	0.6661	0.5472
9	0.5692	-	0.5035	0.7797	0.6730
10	0.7193	-	0.6375	0.9833	0.8011
11	0.8986	-	.7994	1.2305	1.0034
12	1.1129	-	0.9913	1.5426	1.2337
13	1.3595	-	1.2113	1.9004	1.4995
14	1.6484	-	1.4565	2.3245	1.8041
15	1.9748	-	1.7570	2.7983	2.1578
16	2.3452	-	2.0986	3.3390	2.5619
17	2.7677	-	2.4804	3.3979	3.8164
18	3.2372	-	2.9193	4.5948	3.5303
19	3.7647	-	3.4069	5.3428	4.1025
20	4.3723	-	3.9446	6.1669	4.7343
21	4.6426	-	4.3920	7.0648	5.4504
22	5.4012	-	5.1164	8.0553	6.2506
23	6.2622	-	5.9312	8.8527	7.0036
24	7.2474	-	6.8836	10.1300	8.0815
25	8.3642	-	7.9140	11.6107	9.3049
26	9.6337	-	9.1174	13.3288	10.6881
27	11.0695	-	10.4819	15.3245	12.2531
28	12.6881	-	12.0902	17.6447	14.5143
29	14.5214	-	13.7885	20.3447	16.0015
30	16.5799	-	15.7476	23.4898	18.2318

Tableau 14 : L'aviscosité dynamique à 100° F pour les différentes familles chimiques.

La viscosité en c.P à 210°F

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	n-paraffines	iso-parffines	l-oléfines	naphtene	aromatique
6	-	-	-	-	-
7	0.2096	-	-	0.310	0.2707
8	0.2569	-	0.2362	0.3692	0.3103
9	0.3119	-	0.2861	0.4245	0.3616
10	0.3739	-	0.3431	0.5106	0.4121
11	0.4435	-	0.4074	0.5747	0.4948
12	0.5225	-	0.4784	0.6700	0.5781
13	0.6074	-	0.5586	0.7787	0.6676
14	0.7022	-	0.6439	0.8883	0.7661
15	0.80299	-	0.7347	1.0064	0.8718
16	0.91137	-	0.8439	1.1408	0.9855
17	1.0291	-	0.9564	1.2736	1.1074
18	1.1529	-	1.0860	1.4070	1.2373
19	1.2838	-	1.2239	1.5673	1.3759
20	1.4271	-	1.3551	1.7253	1.5225
21	1.5996	-	1.5176	1.8955	1.6715
22	1.7664	-	1.6997	2.0700	1.8399
23	1.9495	-	1.8847	2.2378	1.9983
24	2.1505	-	2.0858	2.4784	2.2072
25	2.3711	-	2.3032	2.7494	2.4333
26	2.6131	-	2.5395	3.0548	2.6785
27	2.8786	-	2.7946	3.3993	2.9438
28	3.1697	-	3.0718	3.7882	3.2305
29	3.4890	-	3.3704	4.2275	3.5409
30	3.8390	-	3.6994	4.7242	3.8763

Tableau 15 : La viscosité dynamique à 210° F pour les différentes familles chimiques.

Tension superficielle (dynes /cm) à 25° C

Le nombre d'atomes de carbone	Les familles				
	normale paraffines	Iso-paraffines	1- oléfines	Naphtenes	Aromatiques
6	17,88	16,87	17,90	24,38	28,18
7	19,65	18,80	19,80	23,17	27,92
8	21,14	20,14	21,28	25,12	28,48
9	22,38	21,49	22,56	25,960	28,45
10	23,27	22,4832	23,54	26,700	29,4115
11	24,21	23,3733	24,41	27,320	29,7544
12	24,91	24,1830	25,15	27,838	30,0666
13	25,55	24,9131	25,80	28,295	30,3539
14	26,13	25,4972	26,36	28,691	30,6111
15	26,64	26,0657	26,87	29,801	30,8444
16	27,04	26,5004	27,32	30,131	31,0515
17	27,48	26,9381	27,71	30,430	31,2472
18	27,87	27,3184	28,10	30,698	31,4066
19	28,17	27,6645	28,40	30,938	31,5699
20	28,46	27,9730	28,66	31,144	32,3600
21	28,5871	28,2231	28,8117	31,343	32,5080
22	28,8351	28,4938	29,0400	31,538	32,6580
23	29,0674	29,7306	29,2682	31,692	32,7730
24	29,2802	28,9494	29,4826	31,859	32,8960
25	29,4756	29,1342	29,6656	31,995	32,9930
26	29,6501	29,3634	29,8518	32,136	33,0980
27	29,8181	29,5363	30,0028	32,259	33,1950
28	29,9804	29,7004	30,1713	32,366	33,2680
29	30,1305	29,9455	30,3054	32,476	33,3530
30	30,2739	30,0026	30,4360	32,587	33,4320

Tableau 16 : Tension superficielle pour les différentes familles chimiques .

Propriétés	n-paraffines	i-Paraffines	1-Oléfines	Références
<i>Teb</i>	C_6 à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_{30}	API projet 44 [21] Par extrapolation
<i>d</i>	C_6 à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_{30}	API projet 44 [21] Corrélation [22]
<i>K_{uor}</i>	C_6 à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_{30}	*Relation de WATSON(62) **Relation de WATSON(62)
<i>R_i</i>	C_6 à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_{30}	API projet 44 [21] Δ relation de KURTZ et WARD(71)
<i>PCS</i>	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_{11} C_{12} à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	API projet 44 [21] $PCS_i = PCS_{i-1} + 156,26$
<i>PA</i>	C_6 à C_{16} - - C_{17} à C_{20} C_{21} à C_{30}	- - - - -	- - C_6 à C_{10} à $C_{20}C_{21}$ à C_{30}	□ Expérience O.KITOUS[13] WUITIER[12] K.DALI[19] F.BOUAMARA[3]
<i>η_{100}</i>	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30} -	- - -	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30} -	API projet 44 [21] Corrélation(125) Corrélation(106)
<i>η_{210}</i>	C_7 à C_{20} C_{21} à C_{30} -	- - -	C_8 à C_{20} - C_{21} à C_{30}	API projet 44 [21] Corrélation(106) Corrélation(119)
<i>TS</i>	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	C_6 à C_9 C_{10} à C_{30}	C_6 à C_{20} C_{21} à C_{30}	API projet 44 [21] O Corrélation(145)

Tableau 17: Références des sources des données.

*: La détermination du K_{UOP} est faite par rapport aux données expérimentales de l'API project 44 [21].

** : La détermination du K_{UOP} est faite par rapport aux données estimées par les différentes méthodes citées dans le tableau 17.

Δ : La détermination du R_i est faite par rapport aux données de la densité et de l'indice de réfraction calculée par les corrélations citées dans les ouvrages [22] et [23] respectivement.

\square : La valeur du point d'aniline de cyclohexane est obtenu expérimentalement par F.BOUAMRA[3].

o: Pour cette corrélation, nous avons effectué une légère modification, celle qui correspond à la contribution du groupe CH_2 , pour $n > 12$ est égale à 40 au lieu de 40,3. Cette modification est justifiée par les résultats de comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les corrélations qui se trouvent dans le tableau 18.

<i>n- Paraffines</i>						<i>1-oléfines</i>					
<i>N</i>	V_{EXP}	V_1	V_2	E_1	E_2	<i>N</i>	V_{EXP}	V_1	V_2	E_1	E_2
15	26,64	26,49	27,15	0,56	1,91	15	26,87	26,75	27,43	0,44	2,08
16	27,04	26,94	27,62	0,36	2,14	16	27,32	27,2	27,9	0,43	2,12
17	27,48	27,33	28,03	0,54	2	17	27,71	27,57	28,29	0,5	2,09
18	27,87	27,69	28,41	0,64	1,93	18	28,1	27,93	28,66	0,6	1,99
19	28,17	28,02	28,75	0,53	2,05	19	28,4	28,25	29	0,52	2,11
20	28,46	28,3	29,05	0,56	2,07	20	28,7	28,54	29,3	0,55	2,09

Tableau 18 : comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées par les deux corrélations

N: Nombre d'atomes de carbone.

V_1 : Valeur calculée par la corrélation (145) avec la contribution du groupement $(C H_2) = 40$.

V_2 : Valeur calculée par la corrélation avec une contribution du groupement $(CH_2) = 40,3$.

$$E_1 = \left(\frac{V_{EXP} - V_1}{V_{EXP}} \right) * 100 \quad \text{et} \quad E_2 = \left(\frac{V_{EXP} - V_2}{V_{EXP}} \right) * 100$$

Il faut noter que pour le calcul du point d'aniline, des expériences ont été faites pour les hydrocarbures disponibles au Département de Génie Chimique en utilisant l'aniline existante au niveau du même département qui présente une couleur brune foncée et qui a donné de mauvais résultats

Les mêmes expériences ont été effectuées au centre de recherche de développement de SONATRACH avec une aniline distillée de couleur claire. Des mélanges ont été constitués pour vérifier la validité de l'équation proposée et l'hypothèse d'additivité. Les résultats de toutes ces expériences figurent dans les deux tableaux suivants (19 et 20).

<i>Aniline + Corps purs</i>	<i>Résultats en utilisant l'aniline distillée</i>
<i>Hexane</i>	<i>68</i>
<i>Heptane</i>	<i>69,1</i>
<i>Octane</i>	<i>71,2</i>
<i>Nonane</i>	<i>72,2</i>
<i>Décanane</i>	<i>76,7</i>
<i>Undécane</i>	<i>79,8</i>
<i>Dodécane</i>	<i>82,5</i>
<i>Tridécane</i>	<i>84,4</i>
<i>Tétradécane</i>	<i>86,2</i>
<i>Pentadécane</i>	<i>92</i>
<i>Hexadécane</i>	<i>93,8</i>
<i>Heptadécane</i>	<i>-</i>
<i>Octadécane</i>	<i>-</i>
<i>Nonadécane</i>	<i>-</i>
<i>Méthycylohexane</i>	<i>39,2</i>
<i>Phenyldécane</i>	<i>-</i>
<i>1- Octène</i>	<i>-</i>
<i>1- Dodecène</i>	<i>-</i>
<i>1- Hexadecène</i>	<i>-</i>

Tableau 18: Points d'aniline en degré celcius pour différents corps purs en utilisant les deux anilines .

Mélange	Corps purs	% massique	Point d'aniline (°C)
1	Paraffine (C ₆)	49,32	77,4
	Paraffine (C ₁₆)	50,68	
2	Paraffine (C ₆)	41,97	58,5
	Naphtène (C ₆)	58,03	
3	Aromatique (C ₆)	39,27	50,8
	Paraffine (C ₆)	60,93	
4	Paraffine (C ₁₂)	31,44	54,4
	Naphtène (C ₇)	34,59	
	Aromatique (C ₁₄)	33,97	
5	Naphtène (C ₆)	15,41	61,1
	Aromatique (C ₇)	8,01	
	Paraffine (C ₈)	11,90	
	Paraffine (C ₁₁)	15,97	
	Aromatique (C ₁₂)	5,03	
	Paraffine (C ₁₄)	8,69	
	Paraffine (C ₁₆)	15,35	
	Aromatique (C ₁₆)	13,12	
Paraffine (C ₉)	6,72		

Tableau 19: Points d'aniline des différents mélanges de corps purs en utilisant l'aniline distillée.

II- CORRELATIONS PROPOSEES:

Après avoir rassemblé toutes les données, nous avons, à l'aide de l'outil informatique et du logiciel « Tblcurve », corrélié chaque propriété physique en fonction du nombre d'atomes de carbone et ceci pour les hydrocarbures de même famille chimique. Toutes les grandeurs obéissent à l'équation suivante.

$$\text{Prop} = a + bN + cN^2 + d/N + e/N^2 \quad (227)$$

Où:

Prop: Désigne la propriété étudiée et N le nombre d'atomes de carbone.

Les paramètres a, b, c, d et e sont des constantes dépendantes de la propriété de l'hydrocarbure et de la famille chimique considérée. Leurs valeurs sont données dans les tableaux 20 à 24, où nous pouvons lire aussi les écarts moyens et maximums.

Les corrélations sont représentées sur les figures 10 à 19.

Le pourcentage d'écart pour chaque hydrocarbure est calculé comme suit:

$$\% \text{ écart} = [(V_{\text{cal}} - V_{\text{EXP}}) / V_{\text{EXP}}] \times 100.$$

E_{MAX} : Ecart maximum en pourcentage.

$$E_{\text{MOY}} = \frac{\sum \% \text{ écart}}{\text{Nombre d'écarts calculés}}$$

Les corrélations que nous avons établies permettent d'estimer les propriétés des hydrocarbures avec une erreur qui ne dépasse pas 2% à l'exception de la viscosité pour laquelle un écart maximal de 3,32% a été obtenu.

Nous avons aussi enregistré des écarts légèrement plus élevés pour les hydrocarbures naphthéniques et aromatiques, mais en général les résultats restent satisfaisants.

	a	b	c	d	e	R2	EMAX	EMOY
Teb	443,83916	15,221069	-0,13979464	-1673,2185	3269,9844	0,99999	0,0888	0,0295
d	0,83728021	0,000672172	-9,9499294E-6	-1,1925957	0,61820415	0,99999	0,021	0,0057
K _{UOP}	12,16968	0,060926088	-0,000540491	-4,208284	35,462738	0,99992	0,035	0,0139
Ri	1,0522674	-0,000144481	2,5802995E-6	-0,048720208	0,065085653	0,99736	0,011	0,0035
PCS	57,110469	156,27746	-0,000227892	2,8157393	-8,1862522	1	0,0016	0,0002
TS	35,529486	-0,061661262	0,000982197	-135,50438	189,80038	0,99989	0,2669	0,1004
η_{100}	4,2500119	-0,44302413	0,024257868	-18,378206	31,114025	0,99999	0,4588	0,1309
η_{210}	-0,45731095	0,023010533	0,003109679	3,893897	-9,9411253	0,99999	0,1167	0,0659
η'_{100}	-116,14722	0,27206351	0,058099035	2834,3059	-20008,265	0,99979	3,2934	0,8269
η'_{210}	64,182132	-2,1960642	0,032264969	-845,59661	4218,6033	0,99999	0,4493	0,1179
PA	366,89699	1,6841514	-0,005682035	-525,866	1884,1436	0,99816	0,5739	0,1587

Tableau 21 : Valeurs des paramètres a, b, c, d et e de l'équation (227) pour les normales paraffines .

η : Viscosité des hydrocarbures de 6 à 16 atomes de carbone .

η' : Viscosité des hydrocarbures de 17 à 30 atomes de carbone .

Iso-paraffines

	a	b	c	d	e	R ²	EMAX	EMOY
Teb	454,91994	14,811168	-0,13712851	-1877,6052	3878,8746	0,99999	0,1073	0,0350
d	0,86272979	-0,00068832131	1,3508825E-05	-1,4193167	1,1056062	0,99998	0,0574	0,0164
k _{uop}	11,68888	0,088950577	-0,001041025	-1,2018285	29,71409	0,99976	0,0884	0,0211
Ri	1,0475987	0,0001421056	-3,5939904E-06	-0,01785245	-0,01642626	0,93728	0,0944	0,0110
PCS	56,205878	156,24943	0,0002400203	0,89939475	-7,3039349	1	0,0133	0,0014
TS	41,866011	-0,3910377	0,0065818681	-196,71162	358,28115	0,99976	0,7369	0,1788

Tableau 22': Valeurs des paramètres a, b, c, d, et e de l'équation (227) pour les iso-paraffines

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>R2</i>	<i>EMAX</i>	<i>EMOY</i>
Teb	439,69428	15,555809	-0,14700002	-1698,3965	3317,7555	0,99999	0,0891	0,316
<i>d</i>	0,84543457	0,000266878	-3,08099E-06	-1,1120226	0,42008826	0,99999	0,0194	0,0064
<i>K_{UOP}</i>	15,439393	-0,069866221	0,001289816	-40,123342	156,05309	0,98388	0,5426	0,0943
<i>Ri</i>	1,0436637	0,000270911	-4,06073E-06	0,07001163	-0,20473774	1	0,0085	0,003
<i>PCS</i>	19,325873	156,26649	-0,000134047	-0,086273521	0,61528478	0,99988	0,0004	0
<i>TS</i>	36,075232	-0,072467872	0,000996221	-137,43394	185,40581	0,99996	0,292	0,11
<i>η₁₀₀</i>	6,892789	-0,60778041	0,026883998	-35,684732	70,476254	0,99995	1,1965	0,4168
<i>η₂₁₀</i>	4,1527971	-0,25852404	0,009156341	-29,092603	76,953927	0,99995	0,3979	0,2053
<i>η₁₀₀</i>	95,650069	-5,6206017	0,11726042	-464,77847	-1204,5489	0,99994	1,675	0,416
<i>η₂₁₀</i>	32,18628	-1,1753528	0,020095729	-404,24303	-1943,5949	0,99997	0,6827	0,2197
<i>PA</i>	334,21756	2,781204	-0,0241561	-583,98132	1556,2498	0,99969	0,2816	0,101

Tableau 23 : Valeurs des paramètres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* de l'équation (227) pour les 1-oléfines.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>R2</i>	<i>EMAX</i>	<i>EMOY</i>
Teb	580,08282	10,89998	-0,09239361	-3050,0686	7886,7504	0,99995	0,8034	0,0964
<i>d</i>	1,1386869	-0,012140671	0,00017937569	-3,2955332	9,0832453	0,98536	0,9920	0,1876
<i>K_{UOP}</i>	7,2479174	0,27976037	-0,0039016069	30,392271	-100,86605	0,99436	1,3634	0,2258
<i>Ri</i>	1,0524793	-8,439781E-5	1,0118579E-6	-0,130717	0,24368116	0,99910	0,0247	0,0057
<i>PCS</i>	23,359236	155,19879	0,01556713	-241,84882	782,92508	0,99999	0,0743	0,0080
<i>TS</i>	59,938112	-0,89824501	0,011743673	-363,84403	1070,4881	0,99119	3,9914	0,5884
η_{100}	15,395182	-1,179545	0,04683036	-98,917441	259,36695	0,99989	3,3292	0,7758
η_{210}	-3,1004881	0,16797074	0,0009724901	25,2275448	-69,858833	0,99970	1,9516	0,6380
η'_{100}	440,45963	-19,307862	0,31525201	-3966,0056	9648,4185	0,99990	1,9501	0,6330
η'_{210}	74,228087	-2,9515831	0,046954002	-798,88721	3074,853	0,99992	0,9338	0,3448
<i>PA</i>	337,96414	5,3306772	-0,10100471	-805,32252	2757,655	0,99921	0,6021	0,1317

Tableau 24 : Valeurs des paramètres a, b, c, d et e de l'équation (227) pour les naphtésnes .

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>R</i> ²	<i>EMAX</i>	<i>EMOY</i>
Teb	453,44787	16,124547	-0,17193366	-1797,6962	3954,519	0,99996	0,5183	0,1075
<i>d</i>	0,88010108	-0,001004101	1,44707E-05	0,32289059	2,0653204	0,98328	0,3233	0,0359
<i>K</i> _{UOP}	11,528691	0,09029719	-0,001077506	-16,451694	16,695526	0,9998	0,4774	0,0631
<i>Ri</i>	0,98087976	0,002768137	-3,88394E-05	0,78955211	-2,3672225	0,9956	0,0577	0,0158
<i>PCS</i>	-125,56755	154,8839	0,019789908	-336,34329	1162,1864	0,99999	0,0811	0,0089
<i>TS</i>	32,090365	0,2259355	-0,003581886	-73,472045	251,70237	0,99619	1,1512	0,4409
η_{100}	9,6965571	-0,77818117	0,032756988	-58,060672	143,05581	0,99992	1,7566	0,5235
η_{210}	-3,3659769	0,21382811	-0,001153213	22,864416	-52,412843	0,99984	1,7461	0,4346
η'_{100}	278,76632	11,542023	0,19084147	-2961,0794	11409,332	0,99995	1,0919	0,3656
η'_{210}	-7,9943007	-0,098624422	0,009670379	246,75945	-1888,5911	0,99996	0,6617	0,2296
<i>PA</i>	251,78892	-0,90634172	0,17883845	68,5053384	-261,00937	0,99946	0,6459	0,2796

Tableau 25 : Valeurs des paramètres a, b, c, d et e de l'équation (227) pour les aromatiques.

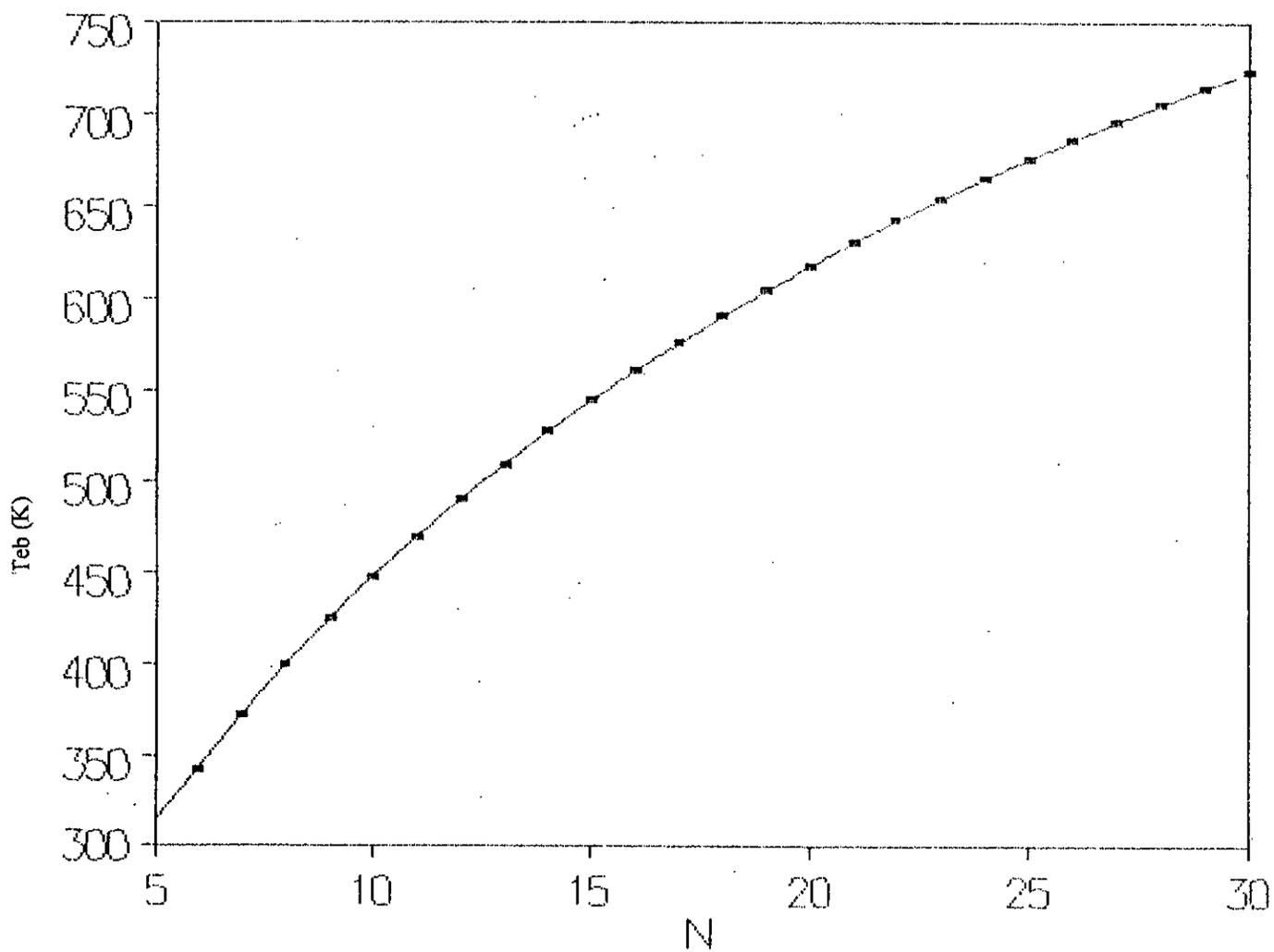


Figure 10 : Température d'ébullition des normales paraffines en fonction du nombre d'atomes de carbone .

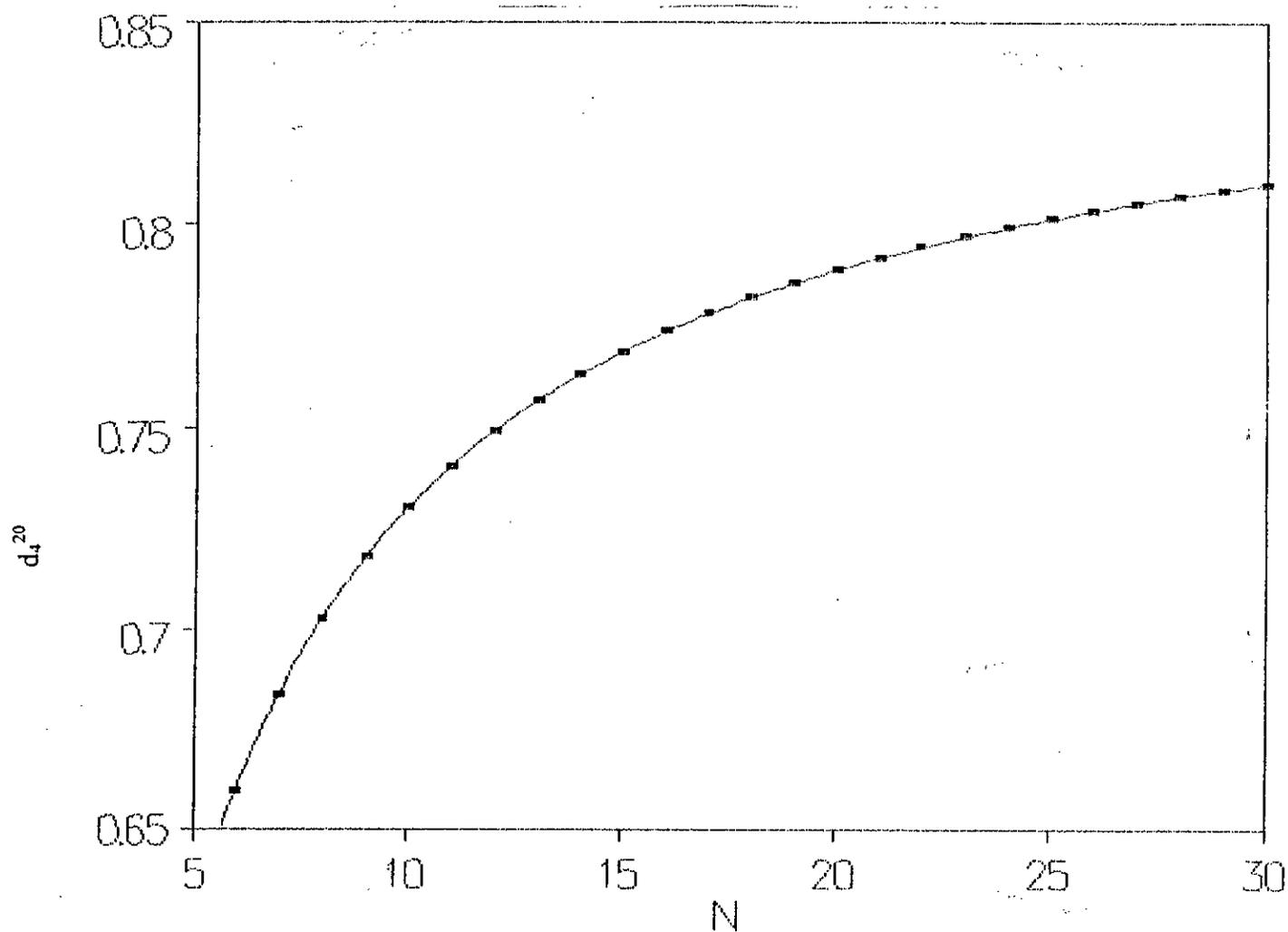


Figure 11: Densité des normales paraffines en fonction du nombre d'atomes de carbone .

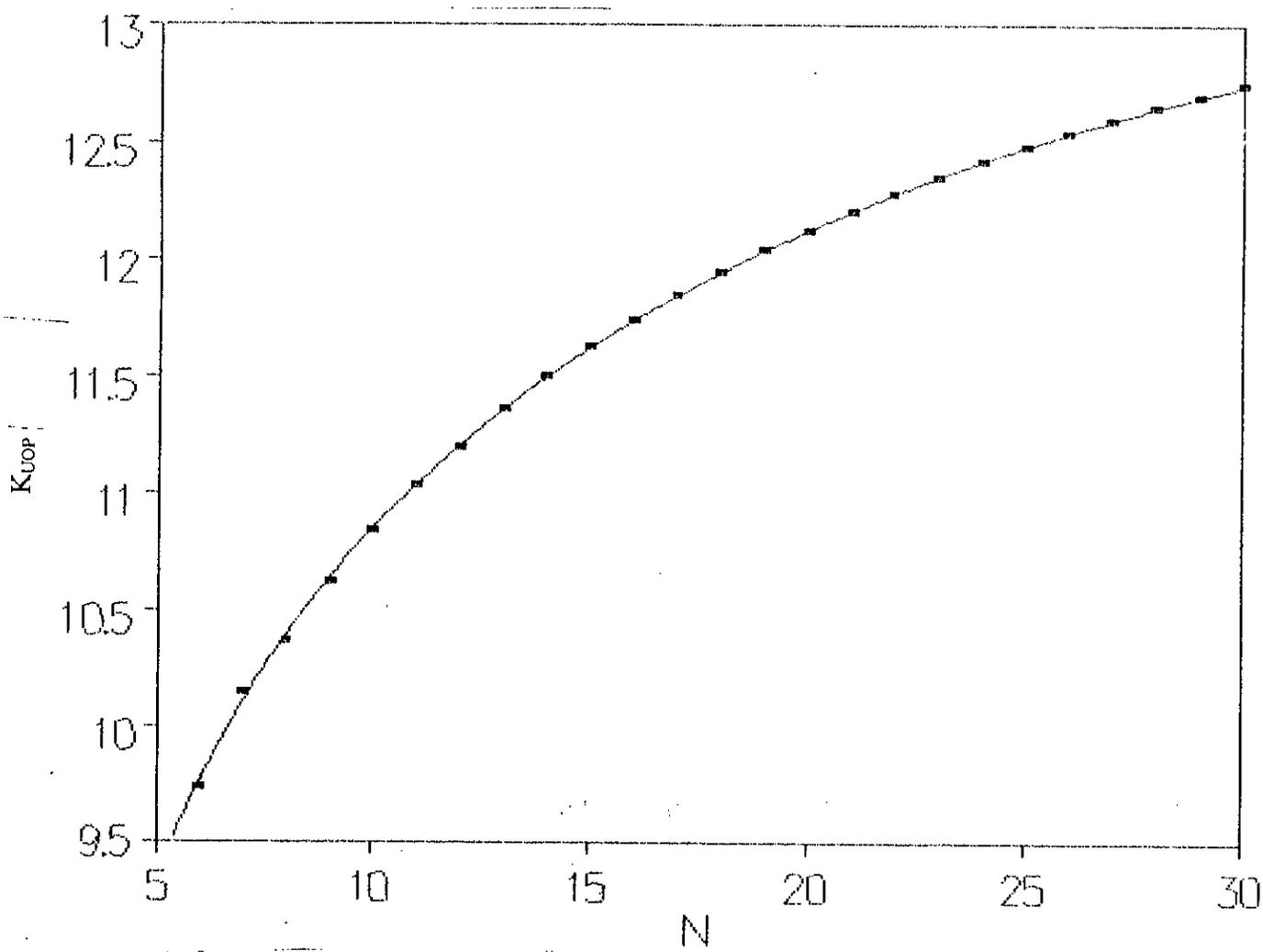


Figure 12 : Le K_{uop} des aromatiques en fonction du nombre d'atomes de carbone .

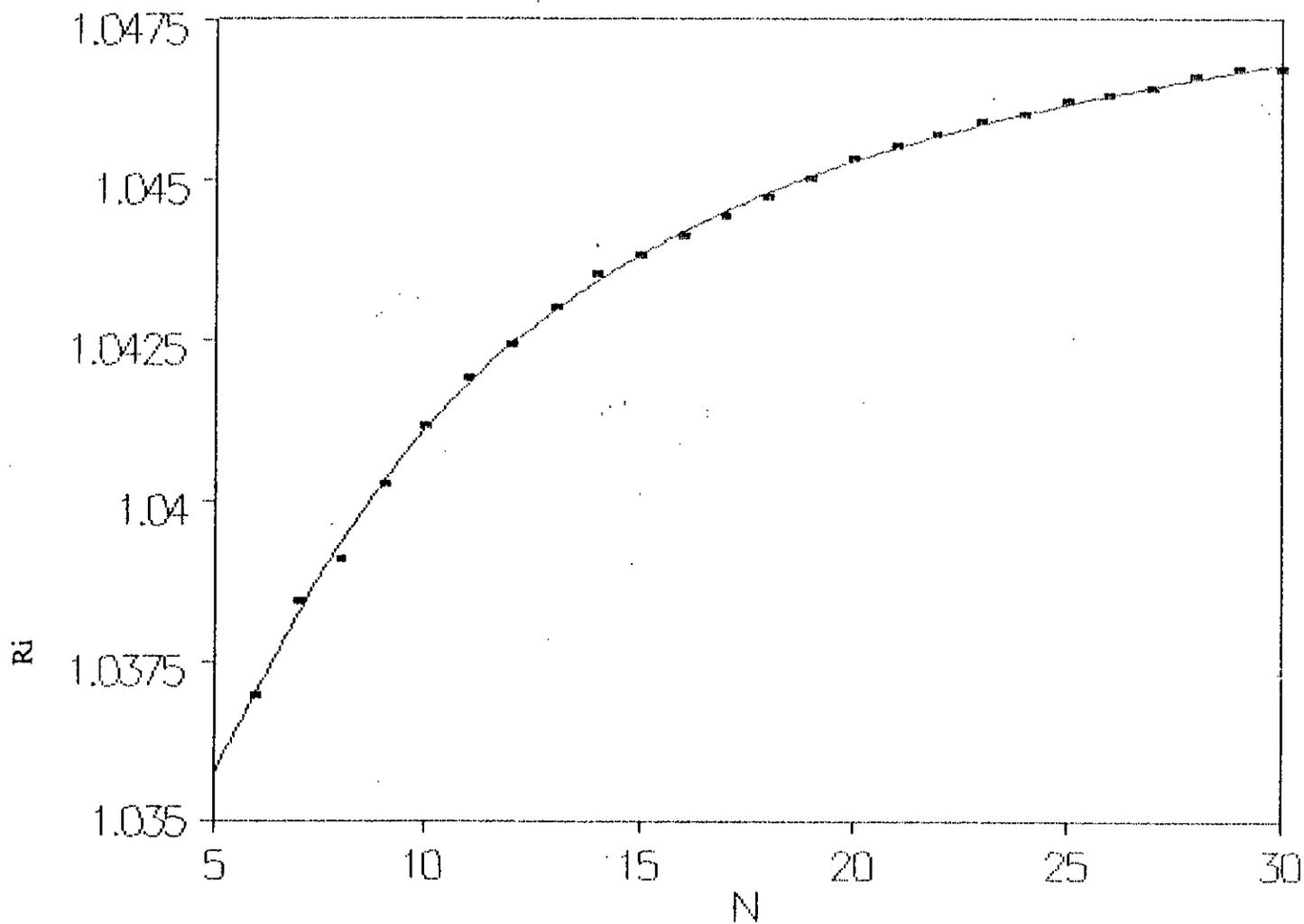


Figure 13 : Réfractivité intercepte des naphténes en fonction du nombre d'atomes de carbone .

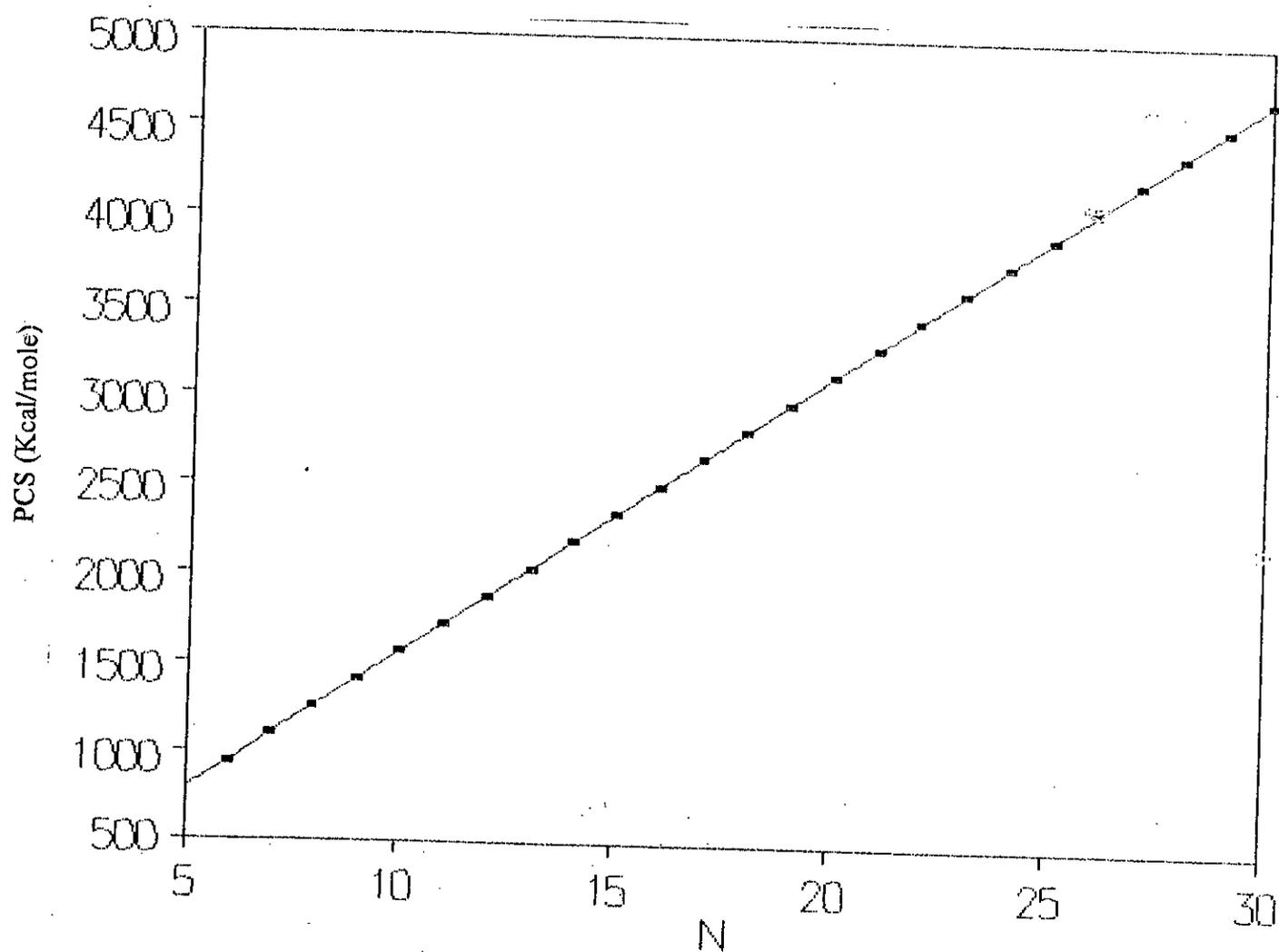


Figure 14 : Pouvoir calorifique supérieur des naphtés en fonction du nombre d'atomes de carbone .

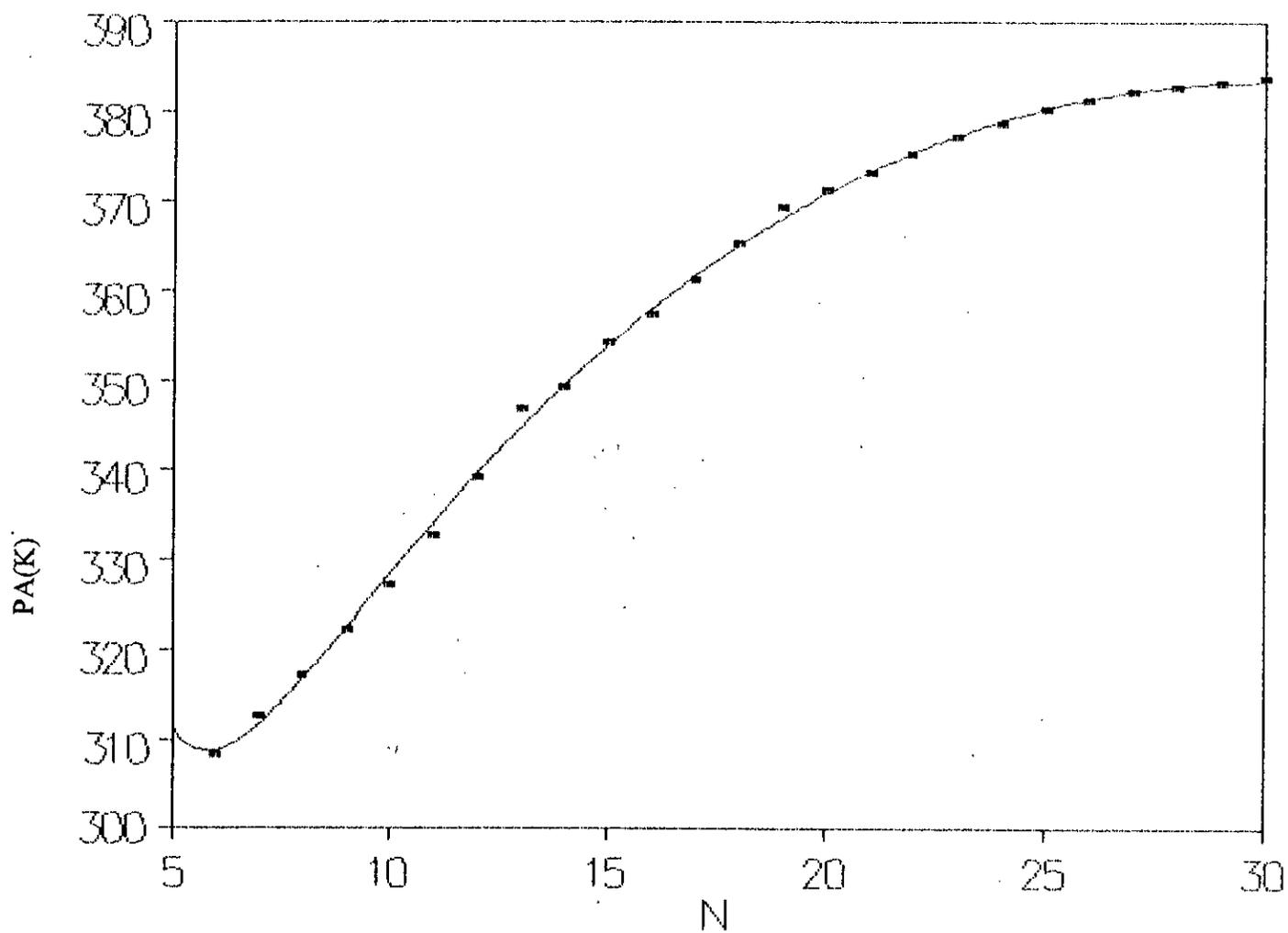


Figure 15 : Point d'aniline des naphténes en fonction du nombre d'atomes de carbone.

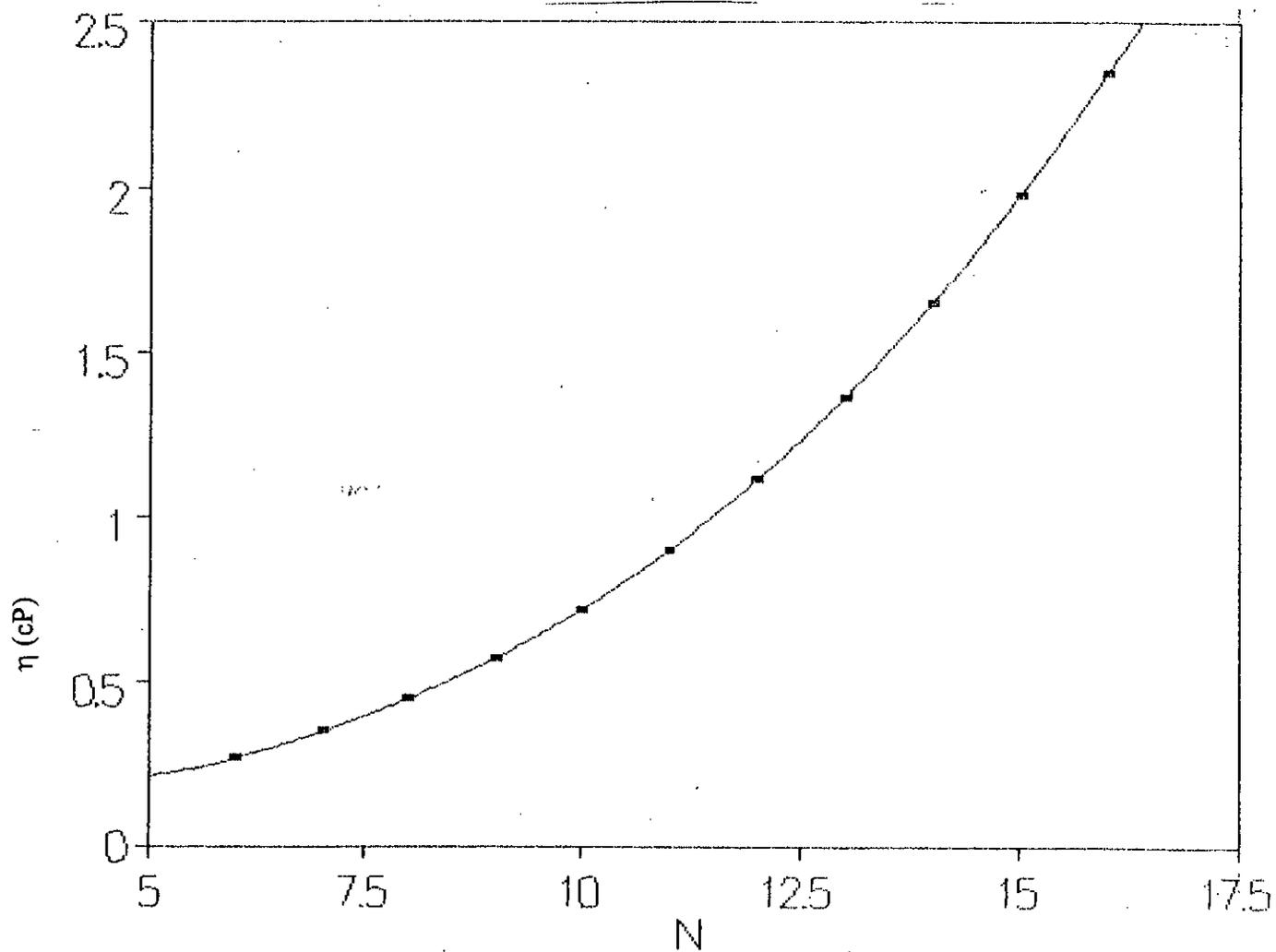


Figure 16 : Viscosité dynamique des normales paraffines à 100° F de c₆ à c₁₆ en fonction du nombre d'atomes de carbone .

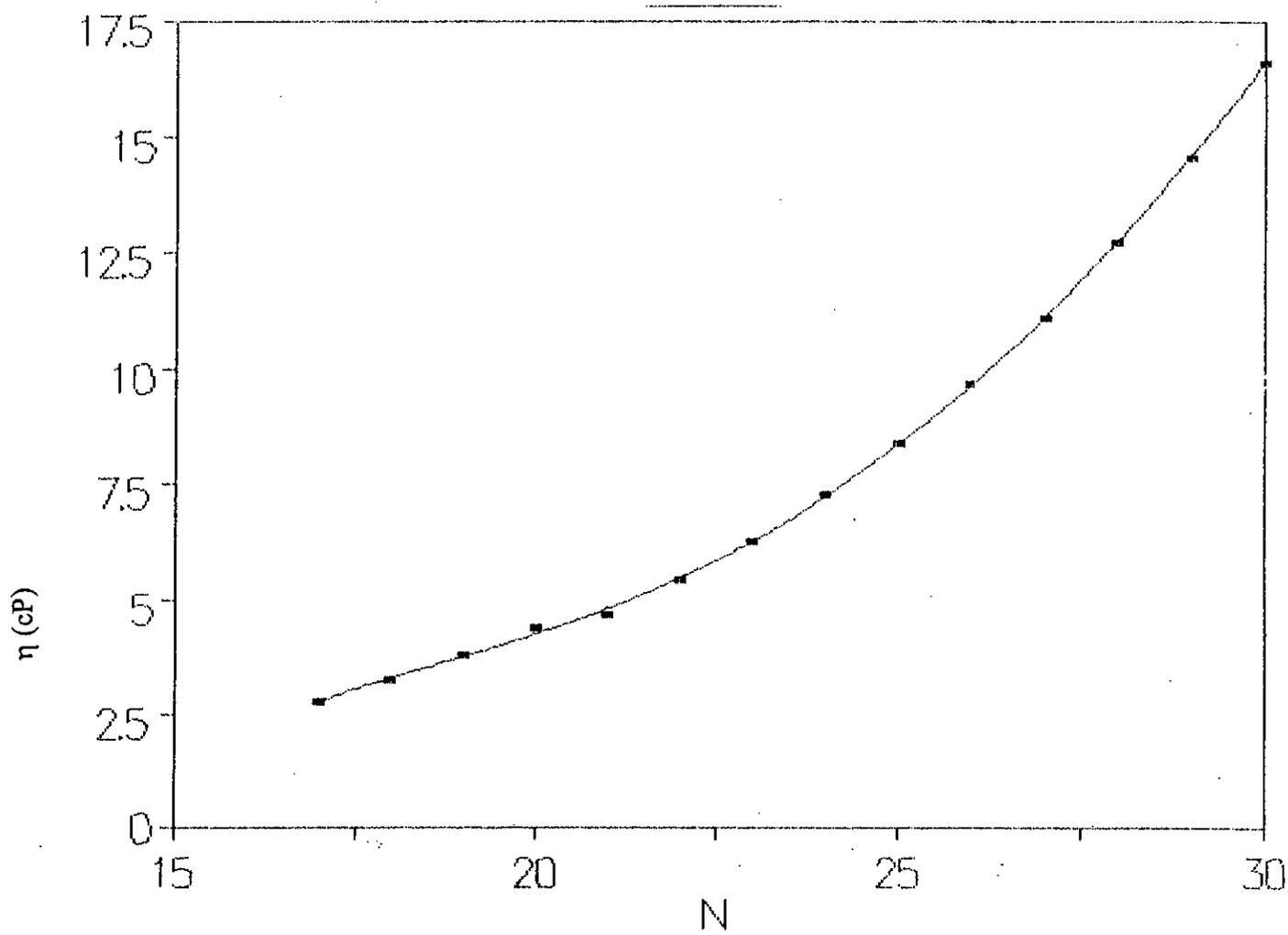


Figure 17 : Viscosité dynamique des normales paraffines à 100° F de C₁₇ à C₃₀ en fonction du nombre d'atomes de carbone .

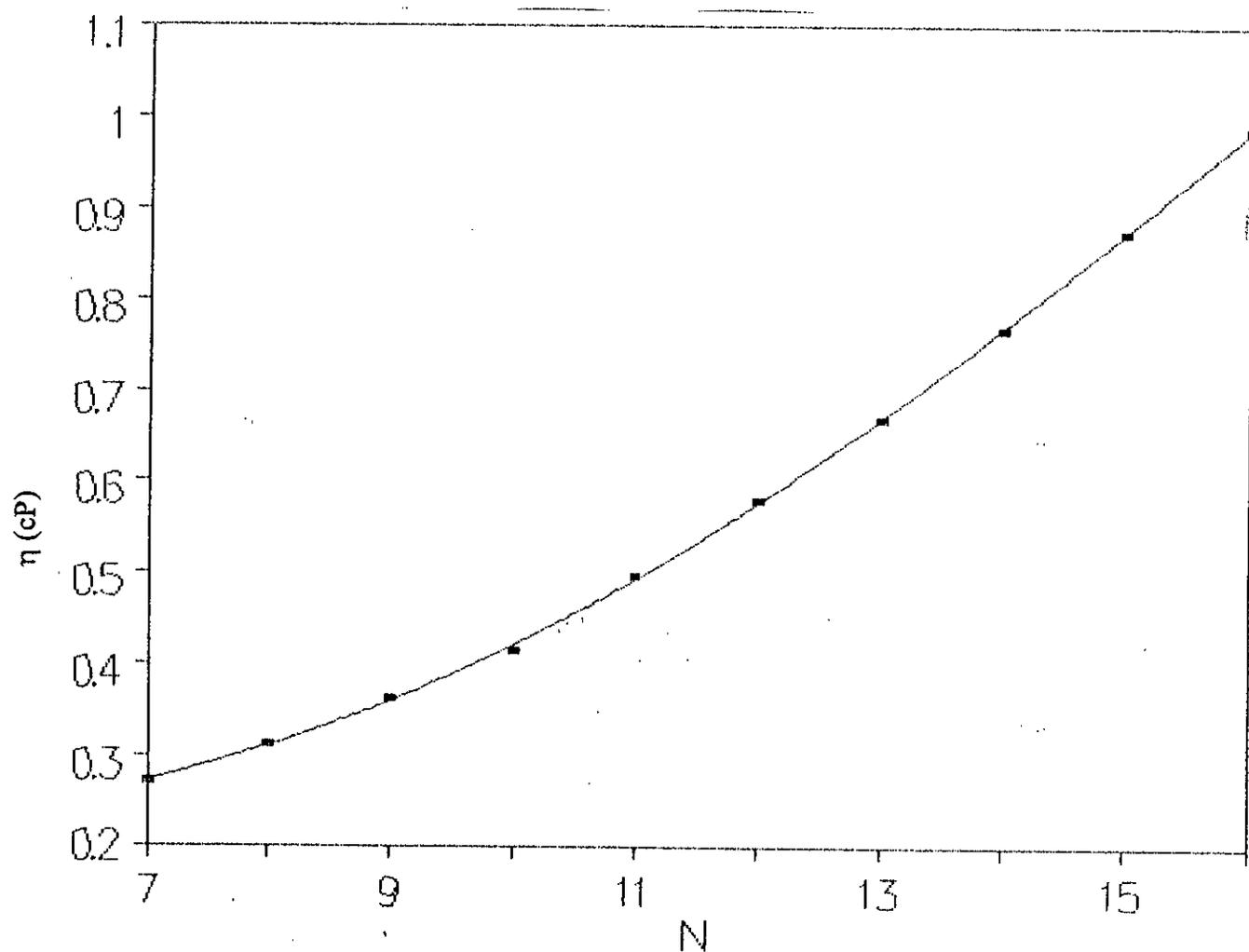


Figure 18 : Viscosité dynamique des aromatiques à 210°F de c_7 à c_{16} en fonction du nombre d'atomes de carbone .

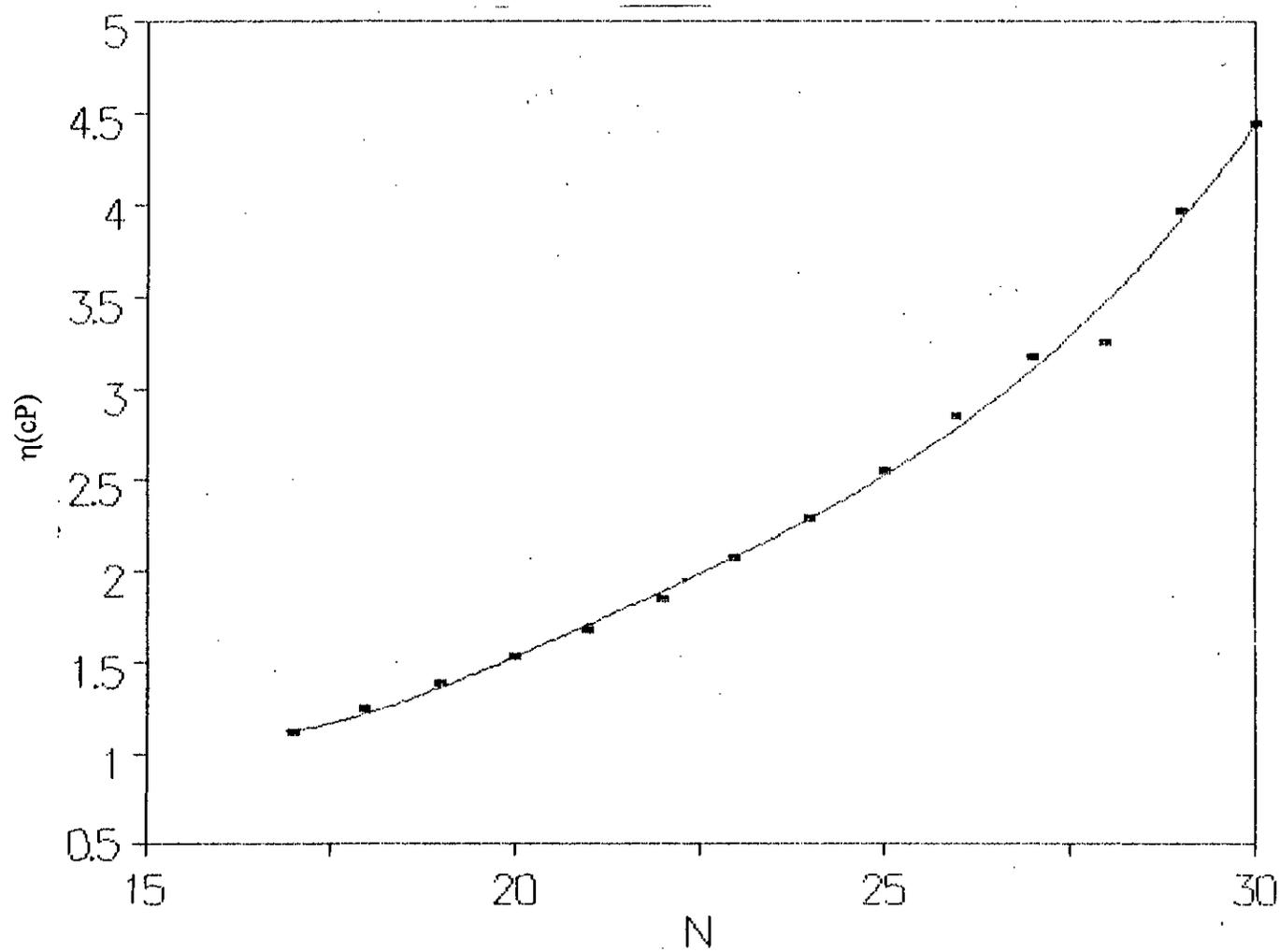


Figure 19 : Viscosité dynamique des aromatiques à 210°F de C_{17} à C_{30} en fonction du nombre d'atomes de carbone .

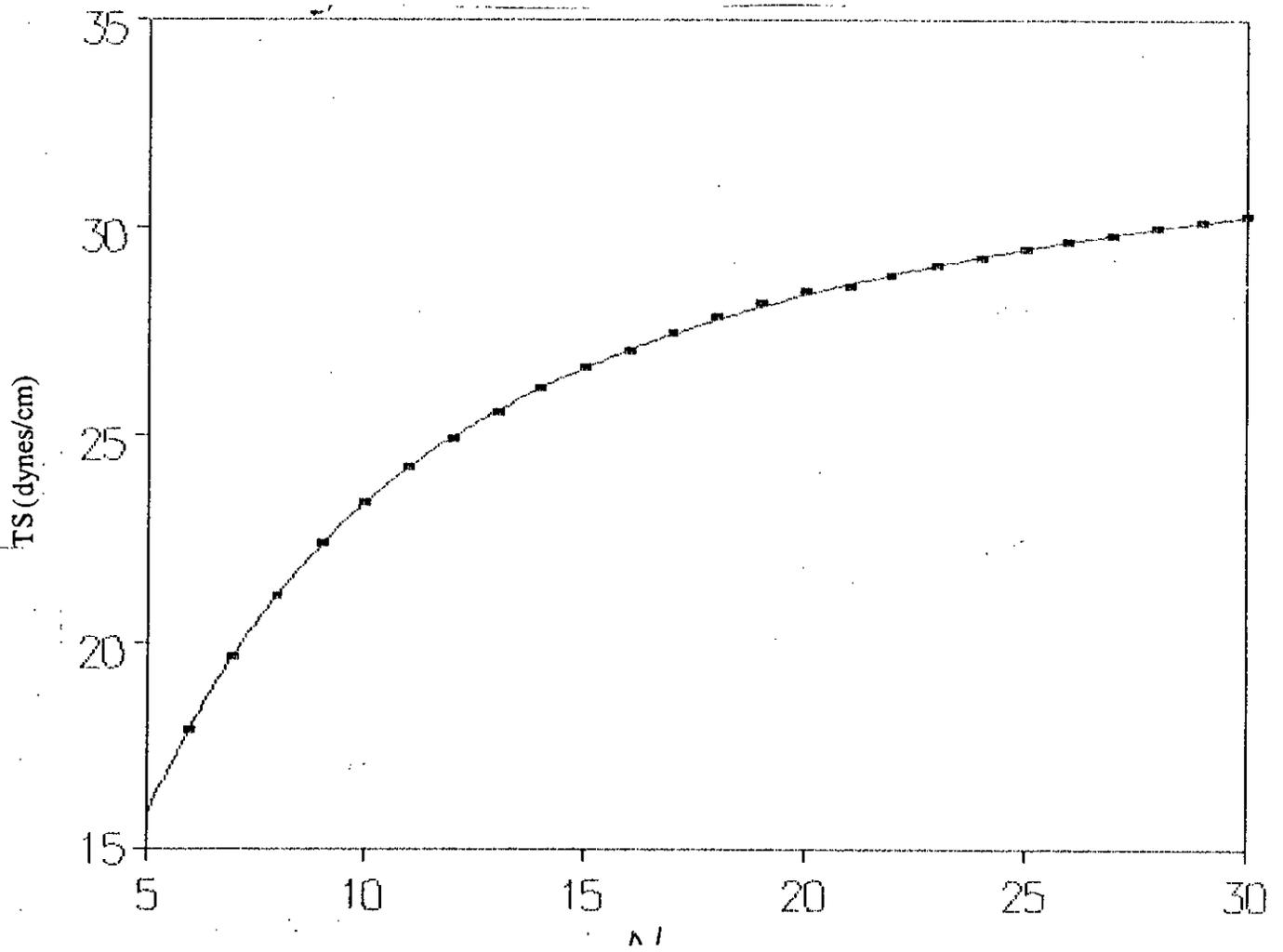


Figure 20 : Tension superficielle des normales paraffines en fonction du nombre d'atomes de carbone .

APPLICATION DES CORRELATIONS ETABLIES AUX MELANGES DE CORPS PURS:

Les bons écarts obtenus pour les corps purs, nous ont amené à utiliser les corrélations pour des mélanges binaires, ternaires et complexes, en appliquant les différentes lois de pondération des propriétés physiques.

1-LA TEMPERATURE D'EBULLITION:

La règle d'additivité de cette grandeur est donnée par l'équation (27).

2- LA DENSITE:

Sa règle d'additivité est donnée par l'équation (53).

3-LE K_{UOP} :

Sa règle d'additivité est donnée par la corrélation (69), elle est tirée des résultats trouvés lors de son application sur les fractions pétrolières.

4-LA REFRACTIVITE INTERCEPTE:

Sa règle d'additivité est représentée par l'équation (81).

5-LE POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR:

Cette grandeur est additive, on peut la calculer par la corrélation (88).

6-LA TENSION SUPERFICIELLE:

Pour cette propriété nous avons appliqué deux types de corrélation sur des mélanges expérimentaux, pour sélectionner une loi de pondération, ces deux corrélations sont les suivantes:

$$\ln TS_m = X_i \ln TS_i \dots (166).$$

$$TS_m^{-1} = X_i TS_i^{-1} \dots (228).$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 25, et comparés aux valeurs expérimentales.

%molaire de benzène	%molaire de dethylether	$TS_m(25^\circ C)$	Valeur calculée par l'équation	Valeur calculée par l'équation	E_1	E_2
0,1	0,9	17,2	17,37	17,18	0,98	0,11
0,2	0,8	18	18,33	17,96	1,83	0,22
0,3	0,7	18,96	19,34	18,81	2,00	0,79
0,4	0,6	19,92	20,41	19,75	2,45	0,85
0,5	0,5	21,2	21,54	20,78	1,60	1,98
0,577	0,423	21,81	22,45	21,66	2,93	0,68
0,6	0,4	22,32	22,73	21,94	1,83	1,70
0,7	0,3	23,6	23,98	23,22	1,61	1,61
0,8	0,2	25,04	25,30	24,67	1,03	1,47
0,9	0,1	26,64	26,70	26,31	0,22	1,23

Tableau 26 : Résultats obtenus en utilisant les deux règles de mélange avec une comparaison avec les valeurs expérimentales

$$E_1 = [| \text{Valeur calculée par l'équation (166)} - V_{\text{EXP}} | / V_{\text{EXP}}] \times 100.$$

$$E_2 = [| \text{Valeur calculée par l'équation (227)} - V_{\text{EXP}} | / V_{\text{EXP}}] \times 100.$$

Ces mélanges sont pris d'une courbe [17].

Ces valeurs nous montrent que la corrélation (166) donne de bons résultats dans le cas des mélanges à tendance hydrocarbonique. Ceci nous permet de la sélectionner et de l'appliquer aux mélanges et aux fractions pétrolières.

7-LE POINT D'ANILINE:

Pour cette propriété, nous avons établie une loi de pondération (l'équation 59) sur la base des résultats expérimentaux obtenue.

Mélange	Points d'aniline expérimentale(K)	Points d'aniline calculé(K)	% écart
1	350,55	441,04	20,510
2	331,65	403,68	17,840
3	323,95	382,27	15,250
4	327,55	327,54	0,003
5	334,25	329,44	1,430

Tableau 27: Les points d'anilines calculés et comparés aux valeurs expérimentales.

Les résultats sont acceptables pour les mélanges ternaires et complexes de différentes familles.

8 - LA VISCOSITE:

Pour cette grandeur, nous avons appliqués deux corrélations (126) et (127) sur des mélanges expérimentaux, les résultats sont données dans le tableau N° 28.

% molaire de hexane	% molaire de hexadécane	Valeur expérimentale (cp)	V ₁	V ₂	E ₁	E ₂
0,2	0,8	2,24	1,93	2,18	13,83	2,67
0,4	0,6	1,51	1,21	1,48	19,86	1,92
0,6	0,4	0,991	0,758	0,948	23,51	4,33
0,8	0,2	0,584	0,475	0,562	18,66	3,76
% molaire d'acide acétique	% molaire de l'acétone	Valeur expérimentale (cp)	V ₁	V ₂	E ₁	E ₂
0,7	0,3	0,587	0,557	0,584	5,11	0,51

Les mélanges de l'hexane et l'hexadécane sont pris à 25°C. Le mélange (acide acétique et acétone) est pris à 50°C [8].

V_1 : valeur calculée par la corrélation (126).

V_2 : valeur calculée par la corrélation (127).

$$E_1 = |V_1 - V_{EXP}| / V_{EXP} \times 100.$$

$$E_2 = |V_2 - V_{EXP}| / V_{EXP} \times 100.$$

La corrélation (127) donne de bons résultats, pour cela nous allons l'appliquer aux mélanges et aux fractions pétrolières.

LES MELANGES ETUDIER:

Nous avons appliqués les corrélations proposées à des mélanges équimolaires de différents types, ces mélanges sont assimilés à des fractions pétrolières.

LES MELANGES BINAIRES :

Ce sont des mélanges de même famille.

M1 : naphène (C_6) + naphène (C_7).

M2 : naphène (C_{14}) + naphène (C_{16}).

M3 : naphène (C_{20}) + naphène (C_{24}).

M4 : paraffine (C_6) + paraffine (C_7)

M5 : paraffine (C_{14}) + paraffine (C_{16}).

M6 : paraffine (C_{20}) + paraffine (C_{24}).

M7 : aromatique (C_6) + aromatique (C_7).

M8 : aromatique (C_{14}) + aromatique (C_{16}).

M9 : aromatique (C_{20}) + aromatique (C_{24}).

LES MELANGES TERNAIRES :

Ce sont des mélanges de trois familles paraffine, naphène et aromatique.

M10 : paraffine (C_6) + naphène (C_7) + aromatique (C_8).

M11 : paraffine (C_{12}) + naphène (C_{16}) + aromatique (C_{18}).

M12 : paraffine (C_{20}) + naphène (C_{22}) + aromatique (C_{24}).

LE MELANGE COMPLEXE:

M13 = M10 + M11 + M12

Les résultats se trouvent dans les tableaux 29, 30 et 31.

Commentaire:

La grandeur des écarts pour les mélanges est proportionnelle à celle des corps purs. Tous les écarts sont inférieurs à 1% à l'exception de la tension superficielle et la viscosité.

En général, les résultats restent satisfaisants.

M1	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η 100	η 210	TS
Vexp	364,82	0,77364	11,23873	1,03769	1013,99	387,63	0,64924	-	23,76
Vcal	365,9	0,77627	11,18326	1,03761	1014,24	387,27	0,65667	-	24,08
ecart %	0,2961	0,34	0,4935	0,0027	0,0246	0,092	1,1444	-	1,3468
M2	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η 100	η 210	TS
Vexp	554,82	0,81634	12,17541	1,04379	2342,09	441,35	2,8012	1,00929	29,4
Vcal	555,05	0,81749	12,14887	1,04378	2342,18	441,89	2,79893	1,00827	29,57
ecart %	0,0425	0,1417	0,2179	0,0009	0,0041	0,1223	0,0808	0,1001	0,5782
M3	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η 100	η 210	TS
Vexp	653,83	0,82784	12,68222	1,04565	3435,93	468,29	7,98528	2,07917	31,5
Vcal	653,77	0,82747	12,68924	1,04564	3435,9	468,31	8,03049	2,0904	31,5
ecart %	0,0003	0,483	0,0553	0,0008	0,0007	0,0042	0,5662	0,0596	0
M4	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η 100	η 210	TS
Vexp	357,57	0,67225	12,74224	1,04547	1073,14	426,87	0,30544	-	18,74
Vcal	357,5	0,67224	12,74276	1,04546	1073,14	426,74	0,30492	-	18,75
ecart %	0,0195	0,0014	0,004	0,0009	0	0,0304	0,1689	-	0,0533
M5	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η 100	η 210	TS
Vexp	544,27	0,7684	12,841	1,04771	2401,35	453,89	1,97637	0,80224	26,58
Vcal	544,22	0,76835	12,8418	1,04771	2401,36	455,06	1,97598	0,80204	26,6
ecart %	0,0091	0,0065	0,0062	0	0,0004	0,2571	0,0194	0,0249	0,0752

Tableau 29: Les Resultats obtenus pour les mélanges M1, M2, M3, M4 et M5

M6	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
Vexp	642,68	0,79423	13,13475	1,0483	3495,19	476,51	5,68934	1,76415	28,86
Vcal	642,71	0,79426	13,13475	1,04825	3495,19	476,1	5,58591	1,76849	28,84
ecart %	0,0046	0,0037	0,0015	0,0047	0	0,086	1,8178	0,246	0,0693
M7	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
Vexp	369,87	0,87246	9,95967	1,06253	857,74	322,39	0,48969	-	28,05
Vcal	369,2	0,8736	9,9409	1,06238	857,96	321,85	0,49151	-	28,1
ecart %	0,1811	0,131	0,1883	0,014	0,0256	0,1658	0,3718	-	0,1782
M8	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
Vexp	555,44	0,85581	11,62619	1,05591	2184,77	352,55	2,1609	0,8712	30,83
Vcal	555,03	0,85596	11,62153	1,05583	2184,87	352,56	2,16126	0,87134	30,88
ecart %	0,0725	0,0176	0,04	0,0075	0,0045	0,0028	0,0167	0,016	0,1621
M9	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
Vexp	652,27	0,85468	12,28279	1,05395	3278,61	403,37	6,25952	1,8786	32,62
Vcal	652,4	0,85462	12,28435	1,05399	3278,58	402,93	6,27087	1,87555	32,47
ecart %	0,0199	0,007	0,0127	0,0037	0,0009	0,1105	0,1813	0,1622	0,4598
M10	Teb	d	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
Vexp	374,37	0,76302	11,56606	1,04862	1058,41	371,14	0,44503	-	22,71
Vcal	375,2	0,76496	11,52017	1,04852	1058,63	316,64	0,44936	-	22,99
ecart %	0,2226	0,2543	0,3967	0,0095	0,0207	0,1576	0,9729	-	1,2329

Tableau 30 : Les résultats obtenus pour les mélanges M6, M7, M8, M9 et M10.

<i>M11</i>	Teb	<i>d</i>	K_{UOP}	<i>Ri</i>	<i>PCS</i>	<i>PA</i>	η_{100}	η_{210}	<i>TS</i>
<i>Vexp</i>	558,28	0,81177	12,27278	1,04875	2361,5	346,75	2,46626	0,92579	28,67
<i>Vcal</i>	558,26	0,81228	12,26607	1,04871	2361,56	346,96	2,47264	0,91862	28,74
<i>ecart %</i>	0,0035	0,0628	0,0546	0,0038	0,0025	0,0609	0,2302	0,7737	0,2442
<i>M12</i>	Teb	<i>d</i>	K_{UOP}	<i>Ri</i>	<i>PCS</i>	<i>PA</i>	η_{100}	η_{210}	<i>TS</i>
<i>Vexp</i>	648,46	0,82454	12,7071	1,04913	3403,25	375,15	6,66789	1,90307	30,9
<i>Vcal</i>	648,4	0,82433	12,71065	1,04918	3403,2	375,39	6,57605	1,90046	30,85
<i>ecart %</i>	0,0092	0,0254	0,0279	0,0047	0,0014	0,0659	1,3773	0,1371	0,1618
<i>M13</i>	Teb	<i>d</i>	K_{UOP}	<i>Ri</i>	<i>PCS</i>	<i>PA</i>	η_{100}	η_{210}	<i>TS</i>
<i>Vexp</i>	571,72	0,80988	12,36722	1,04883	2274,38	365,66	2,3648	1,3563	27,19
<i>Vcal</i>	571,92	0,81031	12,35943	1,0488	2274,46	365,78	2,35562	1,35063	27,31
<i>ecart %</i>	0,0349	0,053	0,0629	0,0028	0,0035	0,0347	0,38819	0,418	0,4413

Tableau 31 : Les résultats obtenus pour les mélanges M11, M12 et M13 .

IV - APPLICATION DES CORRELATIONS ETABLIES AUX FRACTIONS PETROLIERES:

L'application aux fractions pétrolières consiste à assimiler chaque fraction pétrolière à un mélange de trois pseudo-composés de type n-paraffine, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzène. Chaque pseudo-composé est caractérisé par un nombre d'atomes de carbone fictif qui est déduit à partir de la masse molaire moyenne calculée par la corrélation de HERSH (5).

Le calcul des propriétés moyennes d'une fraction pétrolière nécessite l'application des lois de pondération spécifique à chaque propriété et la connaissance de la composition en paraffines, naphthènes et aromatiques obtenu de manière empirique en utilisant l'équation (212) de RIAZI-DAUBERT [9].

Nous donnons ci-dessous un exemple de calcul pour la fraction pétrolière n° 1 issue du pétrole HRS 162 [4].

La masse molaire moyenne de fraction pétrolière (M_F) = $M_P = M_N = M_A$

ou : M_P : la masse molaire moyenne de la n-paraffine.

M_N : la masse molaire moyenne de la naphthène .

M_A : la masse molaire moyenne de l'aromatique .

$$M = M_P = 14,027 N_P + 2,016 \implies N_P = \frac{M - 2,016}{14,027}$$

$$M = M_N = 14,027 N_N \implies N_N = \frac{M}{14,027}$$

$$M = M_A = 14,027 N_A - 6,048 \implies N_A = \frac{M + 6,048}{14,027}$$

Nous prenons comme exemple la fraction N° 1 issue de la distillation TBP du pétrole brut HRS 162.

La masse molaire moyenne = 94g.

$$n_P = 6,55, n_N = 6,7, n_A = 7,13$$

On remplace ces données dans les corrélations de la tension superficielle pour les paraffines, les naphthènes et les aromatiques.

On trouve:

$$T_{SP} = 18,91 \text{ dynes/ cm.}$$

$$T_{SN} = 23,98 \text{ dynes/ cm.}$$

$$T_{SA} = 28,16 \text{ dynes/ cm.}$$

sachant que la composition en P, N et A est la suivante :

$$X_P = 0,71 \quad X_N = 0,15 \quad X_A = 0,12$$

$$TSF = 20,65 \text{ dynes/ cm.}$$

$$T_{sexp} = 20,60 \text{ dynes/ cm.}$$

$$\% \text{ écart} = \frac{(20,65 - 20,60)}{20,60} \times 100 = 0,24$$

Les résultats obtenus pour 10 fractions pétrolières du pétrole brut HRS162 [4] et 10 fractions du pétrole de GUELALA [24], sont données respectivement dans les tableaux (32,33) et (34,35).

Il faut noter que la comparaison des résultats pour certaines propriétés (T_{eb} , d_4^{20} , η_D^{20} , K_{UOP} , R_i , et η_{100} pour les fractions lourdes issues de HRS 162) a été faite par rapport aux valeurs données par l'expérience [4,23].

Pour les propriétés restantes (PCS, PA, TS, η_{100} , η_{210}), nous avons utilisé des corrélations empiriques.

LE POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR:

Pour cette grandeur, nous avons utilisé une corrélation que nous avons établie sous une autre forme pour les n-paraffines, naphènes et aromatiques.

$$PCS_P = 57,418065 + 156,26357 N - 6,3986863E-05 N^2 + 0,083737119/N.$$

$$PCS_N = -6,0589373 + 156,52711 N - 0,0049887312 N^2 + 19,437171/N.$$

$$PCS_A = -169,23635 + 156,85568 N - 0,010723537 N^2 + 51,513768/N.$$

- Pour le point d'aniline nous avons utilisé la corrélation (100).
- Pour la tension superficielle nous avons utilisé la corrélation (165).

La température critique est calculée par l'équation de RIAZI et DAUBERT [4].

$$T_{pc} = 24,2787 T_{mav}^{0,58848} S_{pgr}^{0,3596}$$

T_{pc} : température pseudo-critique ($^{\circ}R$);

T_{mav} : température mean-average ($^{\circ}R$);

- La viscosité dynamique à 100°F est calculée par l'équation de l' API (136) et la relation (104).
- Pour la viscosité dynamique à 210°F nous avons utilisé par la corrélation de SINGH et al (138) et la relation (104); les valeurs de la viscosité à 100°F sont celles calculées précédemment.
- Pour les fractions lourdes issues de pétrole brut de GUELLALA, nous avons utilisé la corrélation 132.
- L'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières a donné de bons résultats comparativement à ceux mesurés expérimentalement ou estimés par d'autres méthodes de calcul.

Cependant, des écarts relativement plus élevés sont obtenus pour les fractions lourdes, ceci est certainement dû à l'imprécision de la composition de ces mélanges complexes, obtenus elle même par corrélations.

F1	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η 100	η 210	TS
V _{exp}	355,15	0,7129	1,3058	12,012	1,04935	1060,47	322,29	0,3651	-	20,6
V _{cal}	362,87	0,70868	1,3007	12,2457	1,04636	1060,86	332,04	0,3688	0,21255	20,65
ecart %	2,17	0,59	0,36	1,94	0,28	0,03	3,02	1,01	-	0,24
F2	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η 100	η 210	TS
V _{exp}	395,15	0,7279	1,4129	12,192	1,04895	1252,52	330,56	0,49888	0,2927	22,45
V _{cal}	398,6	0,73648	1,41529	12,14712	1,04705	1253,16	333,04	0,488915	0,28099	22,65
ecart %	0,87	1,17	0,16	0,36	0,18	0,05	0,75	1,99	4	0,89
F3	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η 100	η 210	TS
V _{exp}	415,15	0,7459	1,422	12,097	1,04905	1348,23	330,2	0,59422	0,33263	23,74
V _{cal}	416,62	0,75219	1,42376	12,06901	1,04767	1349,13	333,02	0,57794	0,32228	23,73
ecart %	0,35	0,84	0,12	0,23	0,13	0,07	0,85	2,73	3,11	0,04
F4	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η 100	η 210	TS
V _{exp}	443,15	0,766	1,433	12,0443	1,05	1501,22	331,82	0,77423	0,40767	25,22
V _{cal}	442,89	0,77	1,43331	12,02445	1,04831	1502,88	334,07	0,74472	0,39149	25,06
ecart %	0,05	0,52	0,02	0,16	0,16	0,41	0,67	3,81	3,96	0,63
F5	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η 100	η 210	TS
V _{exp}	471,15	0,7777	1,4383	12,1088	1,0494	1689,24	337,12	1,02294	0,49306	26,23
V _{cal}	471,37	0,78348	1,440229	12,05362	1,04855	1691,56	337,11	0,99241	0,48476	26,23
ecart %	0,04	0,74	0,13	0,45	0,08	0,24	0,02	2,98	1,68	0

Tableau 32 : Les résultats obtenus pour les fractions F1, F2, F3, F4 et F5 issus de la distillation TBP du pétrole brut HRS 162 .

F6	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	498,15	0,793	1,4461	12,099	1,0496	1884,81	340,46	1,37049	0,6058	27,32
V _{cal}	498,96	0,79571	1,44672	12,08682	1,04887	1888,37	339,53	1,32135	0,59887	27,31
ecart %	1,62	0,34	0,04	0,1	0,06	0,18	1,27	3,58	1,14	0,03
F7	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	528,15	0,8066	1,4533	12,1339	1,05	2135,63	345,51	1,96315	0,77733	28,88
V _{cal}	530,56	0,80634	1,45229	12,16641	1,04912	2140,6	343,27	1,84302	0,76338	28,36
ecart %	0,45	0,03	0,06	0,26	0,08	0,23	0,64	6,11	1,79	1,8
F8	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	588,15	0,8294	1,4655	12,2329	1,0508	2754,26	345,51	3,50872	1,13994	29,85
V _{cal}	595,89	0,82154	1,46035	12,40466	1,04958	2763,72	353,74	3,67602	1,2548	30,12
ecart %	1,31	0,94	0,35	1,4	0,11	0,34	2,38	4,76	10,07	0,9
F9	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	608,15	0,8309	1,4687	12,2655	1,0532	3002,44	357,29	4,52068	1,31966	30,3
V _{cal}	618,25	0,82538	1,46243	12,49944	1,04974	3014,12	358,52	4,70977	1,48285	30,61
ecart %	1,66	0,66	0,42	1,9	0,32	0,38	0,34	4,8	3,42	1,02
F10	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	Ri	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	638,15	0,8506	1,4759	12,2654	1,0506	3404,07	356,08	6,67754	1,6466	31,08
V _{cal}	650,94	0,83051	1,46536	12,63741	1,05011	3420,56	366,08	6,59121	1,90442	31,28
ecart %	2	2,36	0,71	3,03	0,04	0,48	2,73	0,2	15,65	0,64

Tableau 33 : Les résultats obtenus pour les fractions F6, F7, F8, F9 et F10 issus de la distillation TBP du pétrole brut HRS162.

F1	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	350,65	0,6836	1,3902	12,466	1,0484	1070,74	333,62	0,34201	-	19,15
V _{cal}	361,05	0,69457	1,3926	12,43681	1,04535	1070,74	335,47	0,35038	-	19,96
ecart %	2,96	1,59	0,17	0,23	0,29	0,01	0,55	2,44	-	4,17
F2	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	375,65	0,7126	1,4049	12,244	1,0486	1164,83	330,03	0,42215	0,25832	21,23
V _{cal}	381,49	0,72062	1,4067	12,23248	1,04646	1164,83	333,19	0,42097	0,24576	21,58
ecart %	1,55	1,12	0,13	0,09	0,2	0,03	0,95	0,27	5,11	1,64
F3	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	400,65	0,7357	1,4165	12,1192	1,04865	1275,92	329,27	0,52362	0,30395	22,94
V _{cal}	403,36	0,74202	1,41832	12,1064	1,04731	1275,92	332,64	0,51155	0,29199	22,99
ecart %	0,67	0,85	0,12	0,1	0,12	0,05	1,02	2,3	3,93	0,21
F4	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	430,65	0,7681	1,4341	11,8975	1,05005	1416,36	326,72	0,69789	0,37883	25,08
V _{cal}	429,84	0,76584	1,43133	11,9789	1,04841	1416,36	331,72	0,65764	0,35669	24,6
ecart %	0,18	0,29	0,19	0,68	0,15	0,10	1,61	5,76	5,84	1,91
F5	T _{mav}	d	n	K _{UOP}	R _i	PCS	PA	η ₁₀₀	η ₂₁₀	TS
V _{exp}	465,65	0,7821	1,4415	11,994	1,05045	1640,57	333,18	0,97405	0,47899	26,35
V _{cal}	464,71	0,78275	1,44011	12,012	1,04874	1640,57	335,06	0,92723	0,46118	26,06
ecart %	0,2	0,08	0,09	0,15	0,16	0,14	0,56	4,8	3,71	1,1

Tbleau 34 : Les résultats obtenus pour les fractions F1, F2, F3, F4 et F5 issus de la distillation TBP du pétrole brut de GUELAIA .

	T_{mav}	d	n	K_{UOP}	R_i	PCS	PA	η_{100}	η_{210}	TS
F6										
Vexp	475,65	0,797	1,449	11,8546	1,0505	1691,48	330,64	1,098758	0,42094	27,19
Vcal	473,79	0,7902	1,44424	11,9706	1,04914	1694,42	333,85	1,01812	0,49467	26,57
ecart %	0,39	0,85	0,32	1	0,12	0,57	0,97	7,33	17,51	2,28
F7										
Vexp	518,15	0,8182	1,4618	11,8867	1,0527	2040,33	336,79	1,79129	0,97043	28,71
Vcal	516,97	0,8064	1,45278	12,0655	1,04958	2015,29	337,33	1,58941	0,6866	28,12
ecart %	0,22	1,44	0,61	1,5	0,29	0,24	0,16	11,27	29,24	2,05
F8										
Vexp	548,15	0,8378	1,473	11,8297	1,0541	2262,8	339,17	2,23133	1,10367	29,92
Vcal	547,62	0,8166	1,45829	12,14	1,04999	2270	338,72	2,18946	0,86607	29,11
ecart %	0,09	2,53	0,99	2,62	0,38	1,27	0,13	1,87	21,52	2,7
F9										
Vexp	618,15	0,8571	1,483	12,0442	1,05445	3069,21	355,53	4,88023	1,43395	31,28
Vcal	625,11	0,8291	1,46491	12,49035	1,05036	3083,76	354,49	4,97936	1,55059	30,87
ecart %	1,12	3,26	1,21	3,7	0,38	1,45	0,29	2,03	8,13	1,31
F10										
Vexp	648,15	0,866	1,4878	12,1107	1,0548	3494,45	362,07	6,51687	1,74455	31,83
Vcal	658,29	0,83301	1,46712	12,64731	1,05062	3514,33	364,24	7,07739	2,01202	31,48
ecart %	1,25	3,8	1,38	4,43	0,39	1,45	0,59	8,6	15,33	1,09

Tableau 35 : Les résultats obtenus pour les fractions F6, F7, F8, F9 et F10 issus de la distillation TBP du pétrole brut de GUELALA .

CONCLUSION

Sur la base des données recueillies dans la littérature et en considérant la méthode de contribution du groupement $-CH_2-$, nous avons établi des équations simples qui permettent l'estimation d'une dizaine de propriétés considérées parmi les plus importantes telles que la température d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir calorifique, la viscosité, la tension superficielle, le point d'aniline, le facteur de caractérisation K_{oop} et le facteur de corrélation R_i .

Ces grandeurs ont été reliées avec le nombre d'atomes de Carbone variant de 6 à 30 et ceci pour les hydrocarbures appartenant aux différentes familles chimiques.

Nous avons appliqué ces corrélations aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolière.

Les résultats obtenus et comparés à ceux trouvés dans la littérature (valeurs théoriques ou expérimentales) donnent des erreurs acceptables.

L'écart maximum a été enregistré pour la viscosité qui peut provenir de l'hypothèse d'additivité considérée ou encore des valeurs de référence (calculées par différents corrélations) utilisées pour comparer nos résultats.

Les corrélations proposées sont simples et permettent l'identification des mélanges pétroliers très souvent complexes et nous font éviter ainsi de expériences longues et coûteuses.

BIBLIOGRAPHIE

[1]: AIT OUDHIA M'Bark

«Détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupe», Projet de Fin d'Etudes, Génie Chimique, sous la direction de Pr. C.E Chitour, ENP, Alger (1995).

[2]: ZEMMOURI

«Elaboration d'un logiciel permettant le calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières», thèse de Magister, Génie Chimique, sous la direction de Pr C.E CHITOUR, ENP, Alger (1995)

[3] F.BOUAMRA.

«Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes», thèse de Magister, Génie Chimique, sous la direction de Pr. C.E CHITOUR, ENP, Alger (1991).

[4]: Salima MERGHACHE

«Contribution à l'étude analytique complète de pétrole brut à partir de corrélations: application à un nouveau pétrole brut HRS 162», thèse de Magister, Génie Chimique, sous la direction de Pr. C.E. CHITOUR, ENP, Alger (1995)

[5]: C.E CHITOUR

La politique et le nouvel ordre pétrolier international, édition DAHLABE (1995)

[6]: C.E. CHITOUR

Raffinage de pétrole

tomel, OPU, 1983

[7]: C.E. CHITOUR.

Thermodynamique de pétrole, OPU, (1996)

[8]: R.C.REID, J.M. PRAUSNITZ, B.E. POLING

The properties of gases and liquids. Ed Mc Graw Hill, forth édition, (1988)

[9] : Djamel EL-HADI :

“ Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières ”, thèse de magister, Génie Chimique, sous la direction de Pr. C.E. CHITOUR. (1995).

[10] : ZIDELKHEIR Belkacem :

“ Approche à la détermination des propriétés physiques des corps et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupe ”, thèse de magister, génie chimique, sous la direction de Pr. CE. CHITOUR, ENP, Alger (1993)

[11] : M.R. RIAZI and taher A.AL Sahhaf “physical properties of n-Alkanes and n - alkyl hydrocarbones :application to pétroleum mixtures”, American Chemical Society(1995).

[12] : P.WUIT HIER

Raffinage et genie chimique, tome 1, édition, technip, (1972) .

[13] : O. KITOUS:

“ Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières ” thèse de magister, Genie Chimique, sous la direction de Pr. C.E. CHITOUR, ENP, Alger (1990) .

[14] : C.E. CHITOUR

Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières, tome 2, OPU, Alger (1983) .

[15] : J. VAN.WYLEN

“ Thermodynamique appliquée ”, hope college, Holand, Michigan imprimer en canada, 1981.

[16] : J.B. MAXWELL "data book on hydrocarbons", edition, Van Nostrand Company, Canada (1965)

- [17]: R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ, SCHERWOOD
 " the properties of gases and liquids" Ed Mc Graw Hill, third édition (1977) .
- [18]: K.DALI
 " Détermination des propriétés physiques par nomographie des fractions lourdes du pétrole " projet de fin d'études, Genie Chimique, sous la direction de Pr.C.E.CHITOUR, ENP, Alger , (1990) .
- [19]: M.Billy , dunod université .
 " Introduction à la chimie analytique " , D.EUG sciences, méthodes de séparation et d'analyse .
- [20]: R.MOUSSAOUI .
 " Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières légères" thèse de magister en Genie Chimique sous la direction de C.E.CHITOUR, ENP, (1985) .
- [21]: American pétroleum institut, API projet 44, (1977) .
- [22]: L.constantinoui, R. Gani et j.p. o'connell,
 " fluid phase equilibria 103" , (1995) .
- [23]: L'pkin and martin cited buy to bentamin et al the chemisty of petroleum hydrocarbons, vol 11, Reinold publicashing corporation (1954) .
- [24]: N.SKANDER
 "Etude analytique de pétrole brut GEULALA ,centre de recherche et du devellopement ,(1995) .