

3/95

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES
DES FRACTIONS PETROLIERES PAR LES METHODES DE
CONTRIBUTION DE GROUPE*

Proposé par :

M^R C.E.CHITOUR

Etudié par :

MR Ait Oudhia M'bark.

Dirigé par:

M^R C.E.CHITOUR
Mme F. SOUHLI.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SUJET

***DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES
DES FRACTIONS PETROLIERES PAR LES METHODES DE
CONTRIBUTION DE GROUPE***

Proposé par :

M^R C.E.CHITOUR

Etudié par :

MR Ait Oudhia M'bark.

Dirigé par:

M^R C.E.CHITOUR
Mme F. SOUABI.

POMOTION
94-95

E.N.P.A 10, Avenue Hassan BADI, EL HARRACH. ALGER.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A mes chers Parents

DEDICACES

A la mémoire de ceux qui ne sont plus de ce monde.

A mes soeurs; Leïla, Rachida, Saida et Hanane..

A mes neveux islam, Amine et ma nièce Imane.

A mes frères; Sakim, Djalil, et Adel .

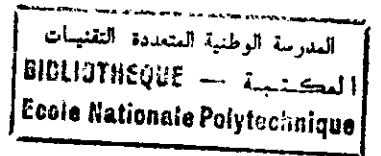
A mes beaux frères.

A mes amis (es) Aziz, Joseph, Para, Souda, Dounia, Foussem, Aomar,

Leïla, Naf, Naima, Djamel, Nedjma, ...

A tous ceux qui m'adorent.

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Département Génie Chimique, dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole 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**, pour sa présence et son aide physique et surtout morale, ainsi qu'à Mademoiselle **N.Skander**.

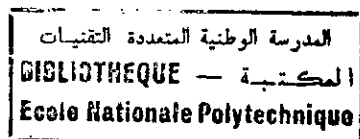
Comme je tiens à remercier Mme **R.Derriche** d'avoir accepté de présider le jury, en l'occurrence Mmes **F.Meziani** et **F.Mohellebi**.

Enfin, je ne serais assez reconnaissant envers **S.Merghache**, **A.Rahim**, **E.Selmi** et **S.Sator** ainsi que le personnel de la bibliothèque de l'école et du centre de calcul, qui m'ont soutenu afin d'amener à terme ce travail.

NOTATIONS

- n_i : nombre de groupements i
 Δ_i : contribution du groupement i
 T_c : température critique
 P_c : pression critique
 V_c : volume critique
 T_b : température d'ébullition
 T_{cg} : température de congélation
 M : masse molaire
 V_M : volume molaire
 N : Nombre d'atomes de carbone
 η_L : viscosité dynamique des liquides
 ρ_L : densité des liquides
 ρ_v : densité des vapeurs
 TS : tension superficielle
 $[P]$: Parachor
 d : densité
 n : indice de réfraction
 P : tension de vapeur
 T : température
 a : constante dépendant de la famille chimique de la molécule
 b, c : paramètres dépendant de la structure de la molécule
 R : constante des gaz parfaits
 S : nombre d'oscillations équivalent par molécule
 ΔH_v : enthalpie de vaporisation
 V_w : covolume de VANDERWAALS
 α : constante universelle , $\alpha = 0.0966$
 C_p : chaleur spécifique
 ΔH_f° : chaleur standard de formation
 ΔS_f° : entropie standard de formation
 ΔF_f° : énergie libre standard de formation
 S_T° : entropie absolue standard
 λ : conductivité thermique
 X : fraction massique
Indices:
 P : paraffine N : naphtène A : aromatique
 N_c : nombre d'atomes de carbone
 cal : valeur calculée
 exp : valeur expérimentale

SOMMAIRE



Introduction

I- Généralités sur le pétrole brut .

II- Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières.

II-1- Les hydrocarbures saturés

II-1-1- Les alcanes C_nH_{2n+2}

II-1-2- Les cyclo-alcanes

II-2- Les hydrocarbures insaturés

II-3- Les hydrocarbures aromatiques

II-4- Les hydrocarbures mixtes

II-5- Les composés hétéro-atomiques

II-5-1- Composés oxygénés

II-5-2- Composés sulfurés

II-5-3- Composés azotés

III- Séparation et analyse du pétrole brut.

III-1- Distillation

III-1-1- La T.B.P

III-2-1- La A.S.T.M

III-2- Les méthodes physiques d'analyse

III-2-1- Les méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures

III-2-2- Les méthodes physiques de séparation des hydrocarbures

III-2-2-1- Les méthodes spectrographiques

III-2-2-2- La spectrographie infrarouge

III-2-2-3- La spectrométrie ultraviolette

III-2-2-4- La spectrométrie de masse

III-3- Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles bruts

III-3-1- La chromatographie en phase gazeuse C.P.G

III-3-2- La chromatographie en phase liquide H.P.C.L

III-3-3- L'association de la CPG avec SM

III-4- Les méthodes de détermination de la composition des fractions pétrolières

III-4-1- La méthode N.D.P.A de M.ROBERT

III-4-2- Les nouvelles corrélations de RIAZI et DAUBERT

III-4-2-1- La méthode RI.V.G.

III-4-2-2- La méthode s.m.CH.

III-4-2-3- La méthode s.m.Ri.CH

III-4-3 Les méthodes nomographiques

IV- Détermination des propriétés classiques .

IV-1- La température d'ébullition

IV-1-1- La température d'ébullition d'un corps pur

IV-1-2- La température d'ébullition d'un mélange de corps purs

IV-1-3- La température d'ébullition d'une fraction pétrolière

IV-2- La densité

IV-3- L'indice de réfraction

IV-4- Le point de congélation

IV-5- La tension superficielle

IV-6- La masse moléculaire

IV-6-1- La masse moléculaire des corps purs

IV-6-2- La masse moléculaire des mélanges de corps purs

IV-6-3- La masse moléculaire des fractions pétrolières

IV-7- Le volume molaire

IV-8- Facteur de caractérisation Kuop

V- Détermination des propriétés critiques.

V-1- Etimation des propriétés critiques des corps purs

V-2- Etimation des propriétés critique des mélanges de corps purs

V-3- Etimation des propriétés critiques des fractions pétrolières

VI- Détermination des propriétés thermiques.

VI-1- Chaleur latente de vaporisation

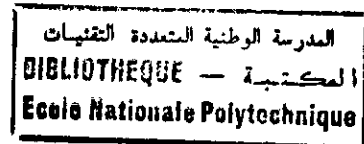
VI-1-1 Corrélation pour les hydrocarbure purs

VI-1-2 Corrélation pour les mélanges d'hydrocarbures purs

VI-1-3 Chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières

VI-2- La chaleur spécifique

- VI-2-1 La chaleur spécifique d'un corps pur
- VI-2-2 La chaleur spécifique d'un mélange de corps purs
- VI-2-3 La chaleur spécifique d'une fraction pétrolière
- VI-3- Chaleur de combustion



PARTIE CALCUL

I- Recensement des données.

II- Corrélation liant les propriétés au nombre d'atomes de carbone.

Commentaire

III- Application des corrélations aux mélanges de corps purs.

III-1 Application des corrélations aux mélanges binaires

III-2 Application des corrélations aux mélanges ternaires

III-2-1 Mélange ternaire de même famille

III-2-2 Mélange ternaire de familles différentes

III-2-2-a Mélange pour des corps ayant le même nombre d'atome de carbone

III-2-2-b Mélange ternaire de corps purs

III-3 Application des corrélations pour les fractions pétrolières

III-3-1 Fractions pétrolières légères

III-3-2 Fractions pétrolières moyennes

III-3-3 Fractions pétrolières lourdes

Conclusion

Bibliographie

Annexe

Résumé:

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:

Correlations 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, alkenes, naphenics and aromatics. These correlations are applied to estimate the physical properties of hydrocarbon mixtures and petroleum fractions. In general, calculated properties compared favorably with experimental data.

المخلص:
يتمثل عملنا هذا في إيجاد معادلات تقريبا على
مشارك الأجزاء الكيميائية للمركبات الهيدروكربونية،
والتي تحتوي من 6 إلى 30 ذرة كربون والتمهية إلى
العائلات الكيميائية = الألكانات، الألكانات المتفرعة،
الألكينات و العطريات. هذه المعادلات وجدت
بغية تقدير الخصائص الفيزيائية للخلطات الهيدروكربونية
و الأجزاء البترولية.
بصفة عامة، هذه الخصائص المحسوبة في اتفاق
مقبول مع النتائج التطبيقية.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION.

Dans l'industrie du pétrole, il devient de plus en plus nécessaire pour le raffineur de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques des produits pétroliers. Ces recherches visent à minimiser le temps d'accès à la réponse et éviter autant que faire ci peut les manipulations lentes et fastidieuses.

Les approches numériques sont de ce fait de plus en plus privilégiées. Notre étude est basée sur une nouvelle méthode de détermination de la composition des fractions pétrolières. Notre étude est basée sur les méthodes de contribution du groupement $-CH_2-$.

L'objectif principale de cette étude est donc de proposer des équations simples, faciles à manier que nous pouvons appliquer aux mélanges complexes d'hydrocarbures tels que les fractions pétrolières, Dans l'industrie du pétrole, il devient de plus en plus nécessaire pour le raffineur de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques des produits pétroliers, les recherches visent toutes à minimiser le temps d'accé à la réponse et évite autant que faire si peut les manipulations lentes et fastidieuses.

Les approches numériques sont de ce fait de plus en plus privilégiées sur une nouvelle méthode de connaissant leurs compositions et éviter ainsi les expériences longues et coûteuses.

Les données de base de notre travail sont fournies par les banques de données de l'API projet 44, l'API Technical Data Book, et le DIPPR.

Ces équations que nous proposons devons pouvoir être aussi fiables, que les corrélations classiques, et pouvoir éviter avec relative certitude, les manipulations expérimentales.

I- GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT [1].

Il y a certainement beaucoup plus de cinquante siècles, que le pétrole est connu dans le monde, cela n'a rien d'étonnant puisque certains gisements du Moyen-Orient étaient presque à fleur de sol et dégageaient en abondance et en permanence des gaz inflammables bien fait pour les signaler ce furent les fameux feux éternels de la presqu'île d'Apcheron au Caucase et les feux perses.

Le pétrole a pris une place considérable dans notre civilisation non seulement parcequ'il est une source d'énergie, avec le gaz naturel a fourni en moyenne depuis plus de cinquante ans, plus de la moitié des besoins énergétiques mondiaux, de plus les hydrocarbures qui le composent, permettent en outre des fabrications de produits non énergétiques, à savoir les lubrifiants, les bitumes et les produits pétrochimiques dont la variété ne cesse d'augmenter (caoutchouc synthétique, matières plastiques, fibres synthétiques, solvants, détergents ...).

Le pétrole est très inégalement reparti dans le monde, à cette égard la nature a donné ses préférences à quelques régions privilégiées du continent Américain, Européen, du Moyen-Orient et de l'Afrique. Pendant des décennies, le pétrole a régné en maître sur l'industrie mondiale et principalement dans les pays très industrialisées, les faibles prise du pétrole ainsi que le gaspillage effréné de ces trente dernière années ont abouti à une remise en question brutale de l'avenir énergétique de la planète.

En ce qui concerne la distribution des réserves prouvées, le tableau (a) donne les importants pays pétroliers classés par ordre décroissant, les cinq premiers possèdent un peu plus de la moitié des réserves 54.8%, et les dix premiers près de 80%. Parmi ceux là se trouve les grands des l'OPEP (Arabie Saoudite, Koweït, Iran, Irak, Abu-Dhabi, Libye), les trois grands mondiaux (ex URSS, USA, Chine), sans oublier la Grande Bretagne et la Norvège qui ont conquis cette place avec la mer du nord et le Mexique, qui a littéralement doublé ses réserves de 1977 à 1978, et quadruplé en 1988.

Il est intéressant de constater que depuis le début de la prospection pétrolière, près de 100 milliard de tonnes ont été produits, (80 milliards de tonnes en 1986), les Etats-Unis ayant produit au total près de 24 milliards de tonnes soit un quart de la production mondiale et l'ex-URSS, 17.5 milliards (85%), l'Arabie Saoudite près de 10 milliards de tonnes (10%), quant à l'Algérie produit 1.6 milliards de tonnes(1.5%) voir tableau(b).

En vue des réserves raisonnablement exploitables avec la technologie actuelle; un rapide calcul montre qu'avec une production moyenne de trois milliards de tonnes, il resterait pour environ trente ans d'exploitation, si le taux de récupération "grimpe" à 50%, c'est encore une vingtaine d'années supplémentaires; ce qui placerait l'épuisement probable des pétroles vers les années 2035-2040.

La production pétrolière mondiale a eu un accroissement relativement faible de 1986 à 1990, mais de 3 millions de barils par jour supplémentaires ont été produits, et la production a plafonné autour de 3 milliards de tonnes. la crise du Golfe de 1990 paradoxalement n'eut pas d'incidences majeures. En effet la production pétrolière de l'Irak et du Koweït en 1990, n'a pas empêché les pays de l'OPEP d'augmenter leur production du total mondial de 2%.

Les tendances possibles de l'offre et de la demande de pétrole à l'horizon 2000, sont qu'à partir d'une consommation mondiale de 65 millions de barils par jour en 1990, la poursuite des tendances en cours aboutit à un niveau de 75 à 80 millions de barils par jour en 2000. Si on tient compte de la diminution des forages et l'accroissement de la consommation, on savait que l'OPEP devrait produire environ 40 millions de barils par jour. Ce qui est pratiquement impossible à réaliser vu que la capacité réelle de production de l'OPEP est faible (32 millions de barils par jour) avec des investissements et le désengagement des investisseurs. Le seul moyen de surmonter cette crise et d'adopter des stratégies flexibles.

Certains pays occidentaux ont pu compenser leur dépendance énergétique par les capacités accrues d'exportation de produits manufacturés c'est le cas du Japon, de l'Allemagne et de l'Italie. D'autres pays comme la France, c'est penchée dans le développement du nucléaire qui lui permet de couvrir les trois quarts de ces besoins en électricité et même les USA grâce au

charbon, une bonne manière de conserver l'utilisation du pétrole dans des domaines irremplaçables.

II- COMPOSITION DU PETROLE BRUT ET DES

FRACTIONS PETROLIERES.

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composées de divers hydrocarbures. Un hydrocarbure est une molécule résultante de la combinaison d'atomes de carbone tétravalent et d'atome d'hydrogène monovalent, on y trouve surtout les trois familles à savoir les paraffines, les naphènes et les aromatiques. Cependant le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote essentiellement sous forme de composés tels que l'hydrogène sulfuré, les mercaptans R-SH, etc. Il contient également de l'eau salée et des sédiments.

II-1- LES HYDROCARBURES SATURES

II-1-1- LES ALCANES C_nH_{2n+2}

Les alcanes, ou hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbones, et entrent dans les gaz associés et naturels. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbones sont des liquides. A partir de l'héxadécane $C_{16}H_{34}$, les alcanes normaux sont des solides qui, à la température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières à haut point d'ébullition, à l'état dissous ou cristallin. Parmi les alcanes du pétrole, on trouve les isomères normaux ou molécules à chaînes dentées et les isomères ramifiés (iso-paraffines). Ces derniers sont un peu plus réactifs que les normales paraffines lorsqu'ils réagissent avec de l'acide sulfurique ou nitrique, et cela à cause de l'existence d'au moins un carbone tertiaire.

II-1-2- LES CYCLO-ALCANES

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale $C_nH_{2n-2R_n}$ simples ou substitués par des chaînes alcanes dont plusieurs portent des groupements méthyles. Le

nombre de cycle dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines, ils donnent lieu à des réactions de substitutions et d'additions sur le cycle dans certaines conditions. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75 % (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C_5 .

II-2- LES HYDROCARBURES INSATURES.

Ils ont une formule générale C_nH_{2n} . Lorsqu'ils sont en chaîne ouverte les oléfines, appelées aussi alcènes, ayant plus d'une double liaison sont désignées par le terme de polyènes. Ces hydrocarbures ne sont pas présents dans le pétrole brut et le gaz naturel. Ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes. La présence de cette double liaison les rend aptes à s'associer facilement à des halogènes pour donner des produits d'addition. Ces substances sont de très grande importance car ce sont les produits intermédiaires de première génération et qui donnent le point de départ de la synthèse pétrochimique et de la chimie organique de base.[2]

II-3- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Ce sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule. En règle générale, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants dans le pétrole que les alcanes et les cyclo-alcanes. Cette classe d'hydrocarbure est représentée dans les pétroles par le benzène et ses homologues. Du fait des liaisons doubles, ces hydrocarbures réagissent facilement avec l'acide sulfurique, le chlore et les mélanges oxydants. Ils forment aussi bien des produits d'addition que de substitution. Leurs teneurs varient considérablement suivant les pétroles ; la moyenne étant de 10 à 20 % (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs point d'ébullition sont très voisins.

II-4- LES HYDROCARBURES MIXTES.

Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes de la structure. Ainsi, par exemple, le toluène ou le méthyle benzène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyle substituée est courte, par contre si l'on substitue un noyau benzénique sur une chaîne droite à 26 atomes de carbones ou phényle hexasane, la molécule résultante aura un caractère paraffinique. Ces composés se distribueront régulièrement entre les composés des paraffines et des naphènes, ou paraffines et aromatiques.[3]

II-5- LES COMPOSES HETERO-ATOMIQUES.

Certains pétroles bruts, en particulier ceux du Proche-Orient, contiennent des composés hétéro-atomiques (soufre, oxygène et azote). La teneur en ces éléments est fonction de l'âge et l'origine du pétrole.

II-5-1- Composés oxygénés

Les composés oxygénés constituent rarement plus de 10 % de la masse totale des pétroles bruts. Ce sont des acides, phénols, cétones et esters, et rarement anhydres et dérivés furaniques.[4]

II-5-2- Les composés sulfurés.

Le pétrole de la plus part des réserves mondiales actuelles est sulfureux, ou très sulfureux. On peut rencontrer des mercaptans, des sulfures, des disulfures et sulfures de thiènule, thiophènes et des structures cycliques diverses.

II-5-3- Les composés azotés

Les composés azotés sont contenus dans les pétroles avec des quantités très faibles, si on les compare aux composés oxygénés ou sulfurés. On considère deux groupes de produits azotés totaux et les produits non basiques. Les composés basiques isolés sont la pyridine, la quinoléine et l'isoquinoline.

III- SEPARATION ET ANALYSE DU PETROLE BRUT

Lors de la découverte d'un nouveau gisement, le pétrole brut se trouve souvent mélangé avec le gaz naturel et l'eau salée. Pour les séparer, on utilise diverses techniques de séparation telles que la gravité, l'injection de produits chimiques et la séparation par distillation. En ce qui concerne l'eau salée, le pétrole brut doit passer par des dessalteurs en série, puis dans un dégazeur où l'oxygène dissous sera éliminé. Les gaz naturels quant à eux, sont séparés des hydrocarbures légers liquides pour être étudiés soit pour la réinjection, soit pour les brûleurs au torché.

III-1- DISTILLATION

La distillation sous ses différentes formes et la rectification gardent leur importance en tant que procédés physiques de séparation des composants du pétrole et des produits dérivés suivant leurs masses moléculaires. On présentera deux types de distillation à savoir :

III-1-1-T.B.P (True.Bouiling.Point)

La T.B.P est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbure en fonction de la température d'ébullition. Cette distillation, dite vraie, est conduite dans une colonne à garnissage, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité du constituant le plus volatil et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

Dans ces conditions, tant que passera le constituant le plus volatil, sa température de passage demeure constante et égale à sa température d'ébullition, puis brusquement apparaît le constituant suivant, la température de passage augmentera rapidement jusqu'à la température d'ébullition de ce nouveau corps qui d'ailleurs demeure constante jusqu'à son épuisement et ainsi de suite, cette rectification dite « T.B.P » présente une haute sélectivité en produits désirés.

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, et abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et constituent le reflux. Les

fractions sont recueillies tout les 4 à 5°C. En notant le pourcentage volumique (ou en masse) de chacune d'elles, on pourra alors tracer la courbe T.B.P du pétrole brut.

Cette distillation est effectuée d'abord à pression atmosphérique jusqu'à ce que la température atteigne le début du cracking pour le résidu qui est distillé à son tour sous pression réduite.

III-1-2- DISTILLATION A.S.T.M. (American Society for Testing Material)

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ 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, puis recueillies dans une éprouvette graduée.

Lorsque la première goutte du condensât apparaît à la sortie du tube on note la température dans le ballon, c'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est augmentée régulièrement lorsque 5,10,20,...90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, la température décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. La courbe qui représente la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé est appelée « courbe de distillation ASTM ».

Cette distillation A.S.T.M est utilisée pour fournir les spécifications distillatoires des produits pétroliers. Cela présente l'avantage d'être assez rapide, alors que la distillation T.B.P (plus précise et représentative de la composition des produits) est très longue.

III-2- METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE.

L'analyse d'un produit pétrolier doit permettre d'associer un nombre à chacune des caractéristiques déterminées. On utilisera, par exemple, un nombre pour situer le point final d'ébullition d'une essence, un autre pour préciser le point de ramollissement d'un brai,...etc. Or les produits pétroliers, pour de très rares exceptions en pétrochimie, sont toujours des mélanges complexes de corps purs et la valeur du nombre trouvé dépend dans une grande mesure, de la façon dont il a été déterminé.

Le thermomètre n'indiquera jamais la même température d'ébullition finale pour deux échantillons identiques d'essence s'ils sont distillés dans un ballon d'un litre pour l'un et un ballon de 100 ml pour l'autre. de même pour la pression de vapeur, la densité, le point de ramollissement,... etc.

Ceci montre la nécessité absolue de préciser tout les détails du matériel et du mode opératoire employé pour chacun des essais utilisés pour caractériser les production qui déterminent les caractéristiques des produits.

Depuis longtemps, L'Americain Society of Testing Materials (A.S.T.M) s'est intéressée à la question et elle publie chaque année des ouvrages contenant ses normes mises à jour. De son côté, l'Association Française de Normalisation (AFNOR), en liaison étroite avec l'industrie du pétrole, soumet fréquemment de nouvelles normes à l'enquête publique et les officialise ensuite.

On trouve les textes in extenso des essais dits « normalisés » dans des ouvrages spéciaux qui sont dans tous les laboratoires. A titre d'exemple on citera, en se reportant aux normes AFNOR relative aux produits pétroliers, :

- NF M 07-010 - Pression de vapeur « REID » des produits pétroliers.
- NF M 07-010 -Teneur en sédiments des pétroles bruts et huiles combustibles.
- NF M 15-006 -Caractéristiques du white spirite.

III-2-1- méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits. Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque 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 ; par suite , des méthodes chimiques : sulfonation, nitration, 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 réaliser, différentes techniques ont été proposées. Les méthodes d'analyses directes font l'objet généralement de norme d'analyse, à titre d'exemple, la norme américaine ASTM :D483-63 (Unulfonated Residu of petrolum lamp spray oils). [4]

III-2-2- Les méthodes physiques :

Ces méthodes concernent les propriétés physiques et essentiellement les propriétés optique. L'analyse de la composition de groupe de fractions huiles est moins simple car avec l'augmentation de la masse moléculaire les produits pétroliers renferment toujours plus de structures hybrides, les différences entre classes s'estompant en même temps .

Les méthodes précisées sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes et d'alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

III-2-2-1- les méthodes spectrographiques.

les méthodes spectrographique reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine de l'analyse. Elle peuvent être classées selon le type de spectres utilisé :[5]

III-2-2-2 La spectrographie infrarouge :

Dans le cas des essences, la spectrographie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C₁₀. Cependant, cette méthodes devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300 °C par suite, du très grand nombre de constituants présents dans une fraction et du manque des spectres de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite. Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH₃, CH₂, CH et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-9000 cm⁻¹), soit des

longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels. A partir des absorption aux trois longueurs d'onde suivante :

1370 cm^{-1} spécifique pour le groupement CH_3

1450 cm^{-1} spécifique pour les groupements CH_3 , CH_2

2900 cm^{-1} spécifique pour les groupements CH_3 , CH_2 , CH

Il est possible de déterminer le nombre des groupes fonctionnels avec une précision de l'ordre de 0.10 groupe .

III-2-2-3- La spectrométrie ultraviolette

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques, qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'adsorption caractéristiques dans la domaine 200-400 millimicrons. Alors que le nombre des isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer.

III-2-2-4- La spectrométrie de masse

la spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse des gaz ou des fractions légères de l'essence. Cependant O'NEAL et WIER [6] ont réussi, en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds. Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire. Cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques de plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

III-3- METHODES CHROMATOGRAPHIQUES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DES PETROLES.

III-3-1- La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est une méthode d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. Les succès remarquables 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 fait, la chromatographie en phase gazeuse présente des limitations dans trois cas :

- Substances peu volatiles, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse moléculaire est supérieure à 300g.
- Substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui le cas de nombreux composés d'intérêts biologiques).
- Substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles).

III-3-2-La chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide n'est limité ni par la volatilité 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 de 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.

III-3-3- L'association de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse

L'identification de composés organiques est particulièrement utile lorsqu'on est 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. La spectrométrie de masse, qui n'est pas une méthode de séparation est une excellente méthode d'identification.

L'association chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse connaît un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile c'est en fait la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé 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 spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres contenus dans une bibliothèque de spectres.

III-4- METHODES DE DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES

Pour pouvoir prédire les propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières, il est nécessaire de déterminer la proportion des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques présents dans la fraction. En plus des méthodes physico-chimiques présentées ci-dessus, plusieurs corrélations ont été proposé pour déterminer la composition des fractions pétrolières. On citera les plus récentent.

III-4-1- La méthode N.D.PA de M.ROBERT [7]

La détermination du poids moléculaire est souvent une opération longue et délicate. Pour cela, **ROBERT** a proposé des 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 :

$$X_A = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3$$

$$X_N = -1573 n + 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2$$

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

où X_A , X_N et X_P représentent les pourcentages massiques en Aromatiques, Naphtènes et Paraffines.

Cette méthode s'applique aux fractions pétrolières légères et moyennes et donne une bonne prévision, néanmoins elle présente un inconvénient celui de la détermination difficile, voire impossible du point d'aniline pour les fractions pétrolières lourdes qui sont colorées.

III-4-2- Les nouvelles corrélations de RIAZI- DAUBERT [8]

En 1985, **RIAZI** et **DAUBERT** ont proposé une série de corrélations qui permettent de prévoir la composition des fractions pétrolières en paraffines(P), naphthènes(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

III-4-2-1 la Méthode Ri.V.G.:

Cette méthode utilise les propriétés (Ri, VGF, VGC) [8]. Deux types de corrélations sont proposées selon la masse molaire qui est calculée par les formules de HUANG au autres (WINN, Kuop, etc...).

Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$) :

$$X_P = -1335.90 + 1445.910 Ri - 141.344 VGF$$

$$X_N = 2398.25 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

Pour les fractions lourdes ($M > 200$) :

$$X_P = 257.37 + 101.330 Ri - 357.300 VGC$$

$$X_N = 246.40 - 367.010 Ri + 196.312 VGC$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

L'échantillonnages d'étude étant plus important, les paramètres sont relativement plus précis, d'où la bonne prévision de cette méthode.

III-4-2-2- Méthode s.m.CH :

Une autre méthode a été proposé par RIAZI et DAUBERT, elle est basée sur la connaissance de trois paramètres : la « specific gravity »(s), le rapport en masse Carbone/Hydrogène (CH) et le paramètre m définie par:

$$m = M (n^{20} - 1.4750)$$

Où : M désigne la masse molaire

n^{20} l'indice de réfraction à 20 °C

- Pour $M < 200$

$$X_P = 257 - 287.7 s + 2.876 CH$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 (X_P) - 2.1811 m$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

- Pour $M > 200$

$$X_P = 193.82 + 0.74855 m - 19.9660 CH$$

$$X_N = -42.260 - 0.77700 m + 10.7625 CH$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

III-4-2-3- la méthode s.m.Ri.CH :

Les mêmes auteurs ont proposé cette méthode, elle est basée sur la connaissance de (s, m) pour les fractions légères et moyennes et de (CH, Ri) pour les fractions lourdes. Où Ri est la réfractivité intercepte.

- Pour $M < 200$

$$X_P = 373.87 - 408.290 s + 1.4772 m$$

$$X_N = -150.27 + 210.152 s - 2.3880 m$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

- Pour $M > 200$

$$X_P = 198.42 + 27.722 Ri - 15.6430 CH$$

$$X_N = 59.770 - 76.174 Ri + 6.80048 CH$$

$$X_A = 100.00 - (X_P + X_N)$$

L'avantage signalé de ces méthodes, est qu'elles nécessitent pas la détermination de la viscosité.

III-4-3- Les méthodes nomographiques.

La nomographie est une branche des mathématiques qui a pour objet la théorie et les méthodes de construction graphiques appelés nomogrammes ou abaqués, qui permettent de résoudre des équations ou systèmes d'équations.

les travaux utilisant des nomogrammes pour la détermination de la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphtènes et aromatiques sont ceux réalisés par WATERMAN [9] et LEENDERTSE [10]. On notera les travaux de F.BOUAMRA [2], où ces travaux ont permis de transformer trois types de corrélations en nomogrammes :

- La méthode n.d.PA
- La méthode Ri.V.G.1 de **RIAZI** et **DAUBERT**
- La méthode a) de **DERMOUNE** et **CHITOUR**

La prévision des méthodes nomographiques est pratiquement de même ordre que celle des corrélations correspondantes.

IV- DETERMINATION DES PROPRIETES CLASSIQUES

IV-1- TEMPERATURE D'EBULLITION

Lorsque la vaporisation est réalisée en absence d'air, tout au moins au voisinage de l'interface, et que la chaleur nécessaire au changement d'état est fournie par une source thermique contrôlée dont la température est légèrement supérieure à celle du fluide, on observe alors l'ébullition [3].

Pour un corps pur, la température demeure constante au cours de l'ébullition, pour un mélange de corps pur, on définit une température moyenne d'ébullition correspondant à la température du point 50% de distillation. En comptant les pourcentages distillés en volume, en poids ou en moles, on obtient respectivement les températures volumiques (T_v), pondérale (T_p) et moléculaire (T_m). Cependant, aucune de ces températures moyennes ne rend compte de la vraie température d'ébullition. On définit alors une température moyenne pondérée ou température mean-average (T_{mean}) qui peut être calculée à partir des températures précédentes en y ajoutant un incrément qui dépendra de la pente de la distillation « T.B.P » ou « A.S.T.M » (norme NF M 07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène et la norme NF M 07-009 pour les produits les plus lourds [6]).

IV-1-1 Température d'ébullition d'un corps pur

La température d'ébullition peut être estimée par une expression mathématique élaborée par **SUGDEN** [2] faisant intervenir des contributions de groupes.

$$T_{eb} = (637(R_D)^{1.47} + B)/[P]$$

R_D et (P) sont des contribution de groupe respectivement de la réfraction molaire et du Parachor.

B est une constante qui est fonction de la famille chimique du composé. La température d'ébullition d'un corps pur peut être estimée à 5% par cette corrélation.

- Une équation empirique a été développée par **STIEL** et **THODOS** [2] pour le calcul de la température d'ébullition normale des corps purs mais valable uniquement pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$Teb_N = 1209 - 1163 / (1 + 0.0742(N^{0.85}))$$

N : nombre d'atomes de carbone dans le composé

Teb_N : température d'ébullition (K)

- Pour les normales alcanes, **KREGLEWSKI** et **ZWOLINS** [2] proposent une corrélation qui lie la température d'ébullition au nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à trois .

$$\log_{10}(1078 - Teb) = 3.03191 - 0.0499901 n_c^{2/3}$$

ou

$$\ln(1071.28 - Teb) = 6.97596 - 0.116307 n_c^{2/3}$$

n_c : nombre d'atomes de carbone

Le maximum de déviation atteint 0.1% .

IV-1-2 Température d'ébullition d'un mélange de corps purs

Contrairement au corps pur, la température d'ébullition d'un mélange n'a pas de signification. On parlera plutôt de température moyenne d'ébullition. La T.B.P. et l'ASTM donnent généralement la température d'ébullition instantanée en fonction du pourcentage en volume distillé.

En prenant la température du point 50% et si l'intervalle de distillation est faible, on obtient trois températures « moyennes » d'ébullition suivant les différents pourcentages volumique (t_v), pondérale (t_p) et molaire (t_m). Ce qui revient à définir la température moyenne pondérée (t_{mav}) qui est la valeur moyenne pondérée des trois valeurs définies précédemment. Elle est déterminée à partir d'abaques.

Notons que la température d'ébullition (Teb) est une propriété additive. Pour un mélange de corps purs :

$$Teb = \frac{\sum Tebi X_i}{\sum X_i}$$

X_i : fraction molaire

IV-1-3 Température d'ébullition pour les fractions pétrolières

Concernant les fraction pétrolières, on utilisera les abaqués de **MAXWELL** et **WUITHIER**.

IV-2- DENSITE.

La densité est définie comme étant le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe (unité : Kg/cm³). Elle fait l'objet des normes N FT 60-01 pour les produits courants et T 66-007 pour les produits bitumeux. La densité relative est le rapport de la densité du corps considéré (à une température donnée) à celle du corps de référence (d'habitude l'eau à ~ 4°C)[2]. Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, on pourra toujours confondre la spécific gravity SpGr 60°F/60°F et la densité à 15°C.

$$d_4^{15} = 0,99904 \text{ SpGr } 60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}.$$

La densité est une propriété additive, il est donc possible d'avoir sa valeur pour n'importe quel mélange de corps purs ou fractions pétrolières en sommant la densité de chaque petite fraction.

$$d = \frac{\sum X_i d_i}{\sum X_i}$$

X_i : fraction molaire

d_i : densité de la fraction

Cette relation nous permet de déterminer la densité à partir de la chromatographie en phase gazeuse.

Dans l'industrie pétrolière, il est utilisé également pour mesurer la densité, le degré A.P.I. défini par l'American petroleum Institut, comme une fonction hyperbolique de la spécific gravity :[3]

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

La mesure de la densité au moyen 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 valeur de la densité d^{20} ou celle de la SpGr $60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}$. La douane admet la formule des 4 correction suivante :

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

Où K est un coefficient dépendant de la densité du produit, selon le tableau (1) suivant :

d^{20}	0.6-0.70	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

IV-3- INDICE DE REFRACTION.

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction. Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence « i » et le sinus de l'angle de réfraction « r » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné.

$$n = \sin(r) / \sin(i) = \text{constante}$$

Où :

n : indice (ou constante) de réfraction.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'**ABBE**. L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle on fait la détermination de la longueur d'onde de la lumière. On indique toujours les conditions de la détermination. Elle est faite par rapport aux raies de **FRAUNHOFER** les plus lumineuses (c'est le plus souvent la raie jaune du sodium $D = 589.3\text{nm}$ à 20°C). Pour cela. L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule :

$$n_d^{t_0} = n_d^t - 4 \cdot 10^{-4}(t_0 - t)$$

Où :

t_0 : 20°C .

t : Température à la détermination .

Pour les corps purs l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène de l'hydrocarbure est plus élevée. Les arènes possèdent l'indice de réfraction maximal, les alcanes ont l'indice minimal (Hexane: 1.3749 ; Cyclohexane : 1.4262 ; Benzène : 1.5011).

A l'intérieur des séries homologues, l'indice de réfraction augmente avec la taille de la chaîne. L'indice de réfraction est considéré comme une propriété additive. Plusieurs équations ont été proposées. On citera:

- Equation de LIPKIN -MARTIN :[15]

Ces auteurs donnent une relation de la forme :

$$n = (69.878 \cdot d - 40.44 \cdot A \cdot d - 7.97 \cdot A + 136.566) / K$$

Où :

$$k = (5.543 \cdot d - 7.46 \cdot A + 126.683)$$

n : Indice de réfraction à 20°C.

d : densité ,à 20°C.

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

$$\alpha = -55.3 - 3516 / (M + 12)$$

M :Masse moléculaire.

L'indice de réfraction des fractions pétrolières peut être estimé à partir de corrélations. En admettant l'additivité des constitution, on peut déduire l'indice de réfraction d'un mélange ou d'une fraction pétrolière connaissant la composition selon l'équation :

$$n_m = n_p X_p + n_a X_a + n_n X_n$$

L'indice de réfraction de la fraction pétrolière sera donc déduit à partir des indices de réfraction des constituants de cette fraction en différentes familles (paraffines ,naphtènes et aromatiques).

La différence entre les valeurs de l'indice de réfraction et de la demi-densité du corps donne un nouveau paramètre Ri appelé « Réfractivité intercepte » [2].

$$Ri = n^2_{D^{20}} - d^{20}_D / 2$$

Les propriétés optiques (n et Ri) sont des propriétés additives

IV-4- POINT DE CONGELATION

Le point de congélation est la température à laquelle la fraction soumise au refroidissement dans une éprouvette inclinée de 45°, demeure immobile. La température correspondante à l'apparition de « nuages » de petits cristaux (de paraffines) dans un produit pétrolier est dite

« point de trouble ». Généralement les points de congélation des paraffines sont plus faibles que ceux des naphènes qui ont des valeurs intermédiaires, et celles des aromatiques sont les plus élevées. Il n'y a pas de règle générale pour prévoir ces points de congélation (ou d'écoulement) à partir des paramètres classiques, tels que la densité, Kuop et le point d'aniline car la composition des distillats est très complexe. Toutefois, en première approximation, W.L.NELSON propose que ce point soit estimée à partir du facteur de caractérisation et du point 50% ASTM pour les carburants [3]. Généralement, le point de congélation des paraffines sont plus faibles que ceux des naphènes qui ont des valeurs intermédiaires, et ceux des aromatiques sont les plus élevés.

En mélange, le point d'écoulement est toujours nettement supérieur à celui que l'on pourrait calculer par une moyenne volumétrique. De plus, le point de congélation est une propriété additive.

$$\sum X_i T_{cgi}$$

$$(T_{cg})_m = \frac{\sum X_i T_{cgi}}{\sum X_i}$$

$$\sum X_i$$

La température de congélation obéit à la norme NF air 1088 ou freezing test D1477 pour les carburateurs.

IV-5- TENSION SUPERFICIELLE. [1][9]

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 δG_s . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une aire unité. Cette grandeur est appelée « Tension superficielle », on la note « TS » et exprimée en dyne/cm :

$$TS = (\delta G_s / \delta S)_{TP}$$

δG_s : énergie libre de surface.

δS : surface correspondant à 1 cm².

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée au laboratoire. L'essai fait l'objet de la norme D971.50 [3]. Pour estimer la tension superficielle des mélanges, nous faisons appel à des corrélations empiriques.

A la température réduite $0.45 < Tr < 0.65$, la tension superficielle, pour beaucoup de liquides organiques, à une valeur variant de 20 à 40 dynes/cm. La valeur de la tension superficielle de l'eau est égale à 72.8 dyne/cm à 20°C. Pour les métaux liquides, la tension superficielle est comprise entre 300 et 600 dyne/cm.

Dans ce tableau sont présentées les équations les plus importantes pour la détermination de cette propriété:

Auteurs	Type d'équation	A	B
MACLEOD-SUGDEN(1930) [29]	$TS = ([P]*A/B)^4$	Rm	$(n^2-1)/(n^2+2)$
MEISSNER&MICHAELS(1949) [30]	..	$\rho_L - \rho_V$	M
ZIDELKHEIR-CHITOUR(1993) [28]	$T_s = TS(7) + A^*$ [1-B(N-7)]	constante dépendant de la famille	constante dépendant de la famille

Les notation voir indexe.

IV-6- MASSE MOLECULAIRE .][10]

La masse molaire d'une substance est désignée comme étant la masse d'une mole de cette substance. Expérimentalement, on peut la calculer, soit par cryoscopie, soit par ébullioscopie, basées toutes les deux sur la loi de **RAOULT**, en utilisant comme solvant le benzène, le toluène...etc. Cependant ces méthodes demandent un certain temps, c'est pourquoi certains auteurs ont essayé d'établir des équations empiriques au d'établir des graphes (abaques) pour déduire la masse molaire recherchée .

IV-6-1- La masse moléculaire des corps purs.

Connaissant la formule brute, la masse molaire peut être obtenue par un simple calcul. Il existe aussi des nomogrammes reliant cette grandeur à d'autres, telles que la densité, l'indice de réfraction etc...

IV-6-2- La masse moléculaire des mélanges de corps purs.

La masse molaire est une propriété additive, donc connaissant simplement les compositions qualitatives et quantitatives, on peut calculer la masse d'un mélange de corps purs comme suit:

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

avec X_i : fraction molaire du constituant i .

IV-6-3- La masse molaire des fractions pétrolières

La masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière est accessible par l'une des méthodes suivantes :

- **VOINOV** [12] :

$$M_{\text{moyen}} = a + b t_{\text{moyen}} + c t^2$$

ou a, b et c sont des constantes à valeurs différentes suivant la classe de l'hydrocarbure.

- **RIAZI DAUBERT** [14]

$$M = a \exp (b T_{\text{eb}} + c \text{SpGr} + d T_{\text{eb}} \text{SpGr}) T_{\text{eb}}^e \text{SpGr}^f$$

La connaissance de la masse molaire est importante pour le calcul du bilan massique. La détermination de la masse moléculaire ne pose pas de problème pour un corps pur ou un mélange de corps purs. Evidemment il est facile de déterminer la masse moléculaire si on connaît la formule brute de la substance.

Pour une fraction pétrolière nous avons recours à des corrélations faisant intervenir des grandeurs physiques différentes.

- A partir du diagramme de K_{UOP} (connaissant la densité et la T_{mav}).
- A partir de la formule de **M.ROBERT**. [3]

$$M = 1705.45 n^{20} + 792.93 d^{20} + 4.553 \text{PA} - 3287$$

ou PA: point d'aniline en °C

- A partir de la formule de **HUANG** : [5]

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} T_{\text{eb}}^{2.1197} I^{-2.089} d^{20}$$

M : masse moléculaire

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

d : densité à 20°C et 1atm

I : facteur de caractérisation

pour $M < 200$

$$I = 3.583 \text{ E-}03 \text{ Teb}^{1.0147} (\text{M/d})^{-0.4787}$$

n : Indice de réfraction à 20°C

Teb : température d'ébullition à 50% .

- pour $M > 200$

$$I = 1.4 \text{ E-}03 \text{ Teb}^{1.09} (\text{M/d})^{-0.3984}$$

IV-7- FACTEUR DE CARACTERISATION KUOP

NELSON, WATSON et **MURPHY** [15] de la société **U.O.P** (universal oil products) ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation

K_{UOP} :

$$K_{uop} = 3 \sqrt{\text{Teb} (^{\circ}R)} / \text{SpGr}_{60^{\circ}F/60^{\circ}F}$$

Où Teb est la température d'ébullition exprimée en degrés Rankin.

La nature chimique d'un hydrocarbure peut se repérer par la valeur correspondante de son K_{UOP} :

$K = 13$: hydrocarbures paraffiniques normaux et isoparaffiniques.

$K = 12$: hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

$K = 11$: naphténiques purs ou aromatiques légèrement substitués.

$K = 10$: aromatiques purs.

V- DETERMINATION DES PROPRIETES CRITIQUES

Dans un domaine de coordonnées température-pression, les équilibres de sublimation, fusion et vaporisation sont représentées par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquides, solides et vapeurs. Cette distinction entre les états physiques n'est cependant pas aussi nette. En effet, la courbe de tension de vapeur est limitée au point triple et au point critique.

La détermination des propriétés critiques (P_c, T_c, V_c) est d'une importance pratique considérable, elle permet de prévoir le comportement des corps purs dans un large intervalle de pression et de température. Il existe des corrélations permettant leur prévision à partir de la structure moléculaire.

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

V-1- ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES DES CORPS PURS.

La température critique et la pression critique sont des caractéristiques physiques des hydrocarbures qui définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au delà du quel le changement de phases n'est plus observé. Ce point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité et indice de réfraction.

En particulier en ce point la chaleur de vaporisation devient nulle. Pour chaque famille d'hydrocarbure, les points critiques sont régulièrement distribués sur les courbes dans le diagramme tension de vapeur-température.

Pour l'estimation de ces propriétés critiques, plusieurs relations ont été proposées, notamment celles basées sur les méthodes de contribution des groupes. Elles sont résumées dans le tableau qui suit:

V-2- METHODES POUR ESTIMER LES PROPRIETES CRITIQUES VRAIES DES MELANGES DE CORPS PURS.

La température critique vraie de mélange n'est pas une moyenne linéaire de la fraction molaire des températures critiques des composés purs comme l'avait proposé Reid

relations ont été présentées

Equation générale:

$$Q = a + \sum n_j \cdot \Delta_j + b[\sum n_j \cdot \Delta_j]^2 + c \cdot M + d \cdot T$$

Auteurs		Q	a	b	c	d
a- Température critique:						
REIDEL (1952)	[16]	T_b/T_c	0.574	0	0	0
EDULJEE (GAMBILL, 1959)	[17]	T_b/T_c	0	0	0	0
FEDORS (1982)	[18]	$10T_c/535$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955)	[19]	T_b/T_c	0.567	-1	0	0
AMBROSE (1980b)	[20]	T_b/T_c	1.242	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984)	[21]	$T_b/(T_c-T_b)$ T_c	45.4	1	-0.77	1.55
b- Pression critique:						
REIDEL (1949)	[16]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.32	0	0	0
EDULJEE (GAMBILL, 1959)	[17]	$(M/P_c)^{1/2}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955)	[19]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.33	0	0	0
AMBROSE (1980)	[25]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.339	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984)	[21]	$(M/P_c)^{1/2}$ $(M/P_c)^{1/2}$	0.335	1	0.01	0
c- Volume critique:						
FEDORS (1979)	[18]	V_c	26.6	0	0	0
VETERE (1976)	[24]	$(V_c \cdot 3)^{0.9728}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955)	[19]	V_c	40	0	0	0
AMBROSE (1979)	[25]	V_c	40	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984)	[21]	V_c V_c	25.2	1	2.8	0

V-3- ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES D'UN MELANGE DE CORPS PURS.

Comme il est difficile de mesurer les propriétés critiques d'un mélange expérimentalement, nous avons recours à des méthodes faisant appel à des corrélations pour la prédiction de ces propriétés.

V-4- ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES.

Pour une fraction, la courbe de tension de vapeur se décompose en deux courbes (bulle et rosée) définissant ainsi un domaine d'existence liquide et vapeur.

La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoignent en un point « C » qui définit les coordonnées critiques du mélange (T_c et P_c). Puisque nous avons cherché à représenter une fraction pétrolière pour un hydrocarbure pur ayant des propriétés moyennes de cette fraction, on définit des coordonnées critiques fictives,

- température pseudo-critique T_{pc}
- Pression pseudo-critique P_{pc}

correspondant au point critique « C » d'un hydrocarbure moyen représentatif de la fraction pétrolière dans le diagramme de **COX Chart** ces coordonnées pseudo-critiques seront utilisées dans les calculs de la même manière que les coordonnées critiques et en particulier définiront pour la fraction ses coordonnées réduites t_r et P_r

La détermination de ses coordonnées pseudo-critiques s'opère de la manière suivante :

- Pour un mélange à un nombre fini de constituants, en pondérant moléculairement les températures et pressions critiques des hydrocarbures purs composant le mélange (selon la méthode **W.B.KAY**).
- Pour une fraction complexe, en utilisant des Corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité et le facteur de caractérisation (K_{UOP}) de la fraction.

Méthode pour calculer la température critique des fractions pétrolières

$$T_{c_m} = 186.16 + 1.6667 \square - 0.7127 (10^{-3}) \square^2$$

$$\text{avec } \square = (\text{SpGr}) \cdot (\text{VABP}) + 100.0$$

T_{c_m} : Température critique vraie de la fraction en °F.

SpGr : Spécific gravity 60°F/60°F

VABP : Température d'ébullition moyenne volumétrique °F.

Méthode pour calculer graphiquement La pression critique des fractions pétrolières, en se basant sur la connaissance de la pente de distillation ASTM de la fraction pétrolière, sa

température d'ébullition volumétrique moyenne VABP, ainsi que son °API gravity. Cette méthode est limitée néanmoins par les intervalles suivants :

Tc : 550-1000°F

Pc : 250-700 Psia

SpGr : 0.660-0.975 à 60°F/60°F

VI- DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES

S'il est relativement facile d'atteindre les propriétés thermiques telles que l'enthalpie, la chaleur spécifique et l'enthalpie libre pour un corps pur, il est par contre difficile d'avoir ces valeurs d'une façon directe pour une fraction pétrolière. C'est pour cette raison que nous avons le plus souvent recours à des Corrélations empiriques qui nous permettent d'estimer la valeur réelle d'une propriété thermique donnée .

VI-1- Chaleur latente de vaporisation du corps pur

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

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

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de **CLAPEYRON** :

$$H_v = RT (- \ln P_v + \text{constante})$$

Pour les hydrocarbures purs, la chaleur de vaporisation est fonction de la température et de la pression. **MAXWELL** donne les chaleurs latentes de vaporisation des hydrocarbures légers jusqu'à l'octane, ainsi que celles des hydrocarbures légers paraffiniques plus lourds repérés par leurs température d'ébullition normale. Lorsqu'on a affaire à un hydrocarbure non paraffinique, **MAXWELL** propose :

Règle de MAXWELL.

Pour les hydrocarbures non paraffiniques, MAXWELL propose une règle basée sur l'équivalence des chaleurs latentes molaires. La chaleur latente de vaporisation est calculée en utilisant la proportionnalité entre les chaleurs latentes de vaporisation de deux hydrocarbures quelconques à la même pression réduite.

Pour des composés à bas point d'ébullition, on prend comme référence des composés tels que l'éthane et le propane. La chaleur latente de vaporisation des autres hydrocarbures est calculée à partir des courbes des normales paraffines : Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température et à la même pression réduite.

Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée et ensuite sa chaleur molaire de vaporisation.

La même méthode peut être appliquée aux fractions pétrolières ayant un Kuop # 12 (non paraffinique) en prenant la T_{mav} comme point d'ébullition normal et pression pseudo-réduite comme pression réduite.

Corrélations pour les Hydrocarbures purs :

Pour les hydrocarbures purs, il est possible d'estimer la chaleur de vaporisation en faisant appel à :

Auteurs	Type d'équation	A, B, C, D, E
MACNICK et PRAUSNITZ (1979) [22]	$\ln P = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T + E \cdot T^2$ $S = \sum n_i \cdot \Delta_i$ $\Delta H_v/R = \sum n_i \cdot \Delta_i$ $V_w = \sum n_i \cdot \Delta_i$	$A = \ln(R/V_w) + (S-2) \cdot \ln E/R - \ln(S-1) + \ln \alpha$ $B = \Delta H_v/R$ $C = 3/2 - S$ $D = (S-1)/(E/R)$ $E = (S-3)(S-1)/2(E/R)^2$
ZIDELKHEIR & CHITOUR (1993) [19]	$\Delta H_v = \Delta H_v(6) + (N-6)[A + (N-5)B/2 + (N-5) \cdot (2N-9)C/6]$	A, B, C constantes dépendants de la famille

Mélange d'hydrocarbures purs

En ce qui concerne les mélanges de compositions connues, il est possible de connaître la chaleur de vaporisation des constituants. Les règles d'additivité des enthalpies sont les suivantes :

- en phase liquide, l'enthalpie molaire d'un mélange est égale à la somme des produits des enthalpies molaires des constituants par leur fraction molaire. Cette loi est valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixtion. Toutefois, les déviations par rapport à l'idéalité, même au-delà du point critique, restent faible en générale, surtout dans le cas de mélange d'hydrocarbures de la même famille.
- en phase vapeur, sous basse pression (0-1 atm), les enthalpies sont également additives comme en phase liquide. A température constante, la variations d'enthalpie d'un mélange avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant le même poids moléculaire.

Fractions pétrolières

Pour les fractions pétrolières, mélanges de nombreux constituants inconnus, il est impossible d'avoir des valeurs réelles par les méthodes qu'on utilise pour les corps purs, on a alors recours à des abaques construites à partir de corrélations basées sur la loi des états correspondants.

VI.2- CHALEUR SPECIFIQUE

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

Elle dépend aussi de la température, on estime généralement la chaleur spécifique par des équations empiriques tels que

Auteurs	Type d'équation	A,B,C,D
---------	-----------------	---------

SHAW (1969)	[28]	$C_p = \sum n_i \cdot \Delta i$	
MISSENARD (1965)	[29]	..	
CHUEH - SWANSON (1973)	[30]	..	
LAURIA - BENSON (1976)	[32]	$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$	$A, B, C, D = \sum n_i \cdot \Delta i$

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers (C_5). Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions, ce dont il est tenu compte par une courbe de correction en fonction du facteur de caractérisation. Ce tableau donne les différentes valeurs des groupements pour estimer la capacité calorifique liquide à la température ambiante lorsque $T_r < 0.75$.

Groupe	Contribution	Groupe	Contribution
-CH ₃	9.55	-CH	5.70
-CH ₂ -	7.26	-C=/C-	2.90
-CH	5.70	-CH=	5.30
-C	1.76	-CH ₂ -	7.26
=CH ₂	5.20	C=O	12.66
=CH	5.10	-CH-OH	18.20
=C-	3.80	-C-OH	26.00
-NH ₂	14.0	-NH-	10.60
-N-	7.5	-CN	13.90

La chaleur spécifique à pression constante à l'état vapeur est une fonction des mêmes variables, mais elle dépend en outre d'une façon très sensible de la pression.

Chaleur spécifique d'un mélange de corps purs

Il est évident que pour des mélanges à nombre fini de constituants, la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des composants.

$$C_p = \sum_{i=1}^n X_{wi} C_i$$

$i=1$

X_{wi} : Fraction massique

C_p : Chaleur spécifique liquide à pression constante exprimée en BTU/(lb)(deg F)

Chaleur spécifique d'une fraction pétrolière

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

$$C_p = (0.0450K + 0.233) + (0.440 + 0.01777K) \cdot 10^{-3} T - 0.1530 \cdot 10^{-6} T^2$$

T : température comprise entre 0 et 1400°F

K : Facteur de caractérisation Kuop

- **FALLON** et **WATSON** ont établi une équation empirique pour déterminer la capacité calorifique des hydrocarbures liquides et des fractions pétrolières aux alentours de 0°F et aux températures réduites de 0.85.

$$C_p = [(0.355 + 0.128 \text{ E-}02 \text{ }^\circ\text{API}) + (0.503 + 0.117 \text{ E-}02 \text{ }^\circ\text{API}) \text{ E-}03 \text{ T}] * [\hat{A}]$$

$$[\hat{A}] = (0.05 \text{ K} + 0.14)$$

T : Température exprimée en °F

K : Facteur de caractérisation Kuop

- De la même façon la capacité calorifique d'une fraction pétrolière peut se calculer par l'expression suivante :

$$C_p = [0.6811 - 0.308 \text{ S} + (0.000815 - 0.000306 \text{ S}) \text{ T}] * (0.055 \text{ K} + 0.35)$$

C_p : Chaleur spécifique en BTU/(lb)(degF)

S : Specific gravity

T : Température en °F

K : Facteur de caractérisation de Watson.

VI.3- CHALEUR DE COMBUSTION

La chaleur de combustion pour les liquides organiques est obtenue à partir de la formule approchée de Kharrash (1929) à T = 298(K).

$$H_c = - 26.050(4c + H - P) + \delta K_i \square_i$$

Elle est exprimé en Kcal.mole⁻¹.

26,050 Kcal/(mole.électron) : chaleur de rupture des liaisons C-C et C-H et de formation ultérieure de CO₂ et H₂O.

4C-H : nombre d'électrons mobiles pour les n-alcanes.

P : nombre d'électrons partiellement déplacés dans la

molécule du corps (par ex. C₂H₆, P=0 ; C₂H₅OH, P=2)

K_i : nombre de substituants identiques.

i : la correction thermique correspondant au substituant considéré [6].

VI.4- LE VOLUME MOLAIRE [14].

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

M

$$\bullet \quad V_M = \frac{M}{d}$$

M : masse molaire

d : densité

Il est à signaler que le volume molaire est une propriété additive.

Dans ce tableau sont résumées les équations par le biais desquelles est déterminé le volume molaire.

Auteurs	Type d'équation
LEBAS (1915) [11]	$V_M = \sum n_i \cdot \Delta_i$
SCHROEDER (1949) [35]	
SCHOTTE (1992) [33]	
	$V_M = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{terme correctif}$

Les notations voir indexe.

PARTIE CALCUL

I- RECENSEMENT DES DONNEES

L'accomplissement de cette étude a nécessité le recueil de données expérimentales concernant plus d'une dizaine de propriétés physiques considérées comme les plus importantes à savoir: la température de congélation t_{cg} ($^{\circ}\text{C}$), la température d'ébullition t_{eb} ($^{\circ}\text{C}$), la densité (d^{20}_4) l'indice de réfraction (n^{20}), la chaleur latente de vaporisation H_v (Kcal/mole), la chaleur spécifique C_p (cal /g mole $^{\circ}\text{C}$), la conductivité thermique λ (10^{-4} Kcal/hm 2 ($^{\circ}\text{C}/\text{m}$)), les propriétés critiques (P_c (atm), t_c (k), V_c (l/mole), le volume molaire V_m (Cm 3 / mole), la chaleur de combustion et la tension superficielle (dynes / cm).

Ces données expérimentales sont recueillies des différentes littérature dont l'API projet 44 [33], Technical Data Book[33], de la compilation donnée par PRAUSNITZ, REID et SHERWOOD[35], les deux thèses de magistère de Zid Elkheir[26] et Elhadi[35], projet de fin d'étude de Skander et Gouale[36] et de celui de Hezil et Belgacem[37]; cela reste souvent insuffisant, ce qui nous a amené dans certains cas à faire des extrapolations à lire des abaques.

Le type d'équations élaborées a pour but, la mise en évidence de la contribution du groupement (-CH $_2$ -) dans une propriété physique donnée. Ces équations touchent essentiellement les corps purs d'hydrocarbures appartenant aux familles chimiques suivantes: n-paraffines, iso-paraffines, 1-olefines, naphènes (alkyl cyclohexane) et les aromatiques (alkyl benzènes); et ceci pour des hydrocarbures ayant de 6 à 30 atomes de carbones. Elles ont été par la suite appliquées aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières.

II- Corrélation liant les propriétés ou nombre d'atomes de carbone

Ces corrélations sont obtenues par le biais d'un micro-ordination type 486 Dx33 et des différents logiciels comme : grapher, tblcurve et le turbo pascal 7.0.

On a corrélé chaque propriété physique en fonction du nombre d'atomes de carbone et pour des hydrocarbures de même famille chimique. les propriétés obéissent à deux types d'équations:

$$1^{\text{er}} \text{ type: } Y = a + b / [1 + (X/c)^d] \quad (1)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ type: } Y = e + fX \quad (2)$$

Où: Y désigne la propriété physique et X le nombre d'atomes de carbone.

les paramètres a,b,c,d et f sont des constantes dépendant de la propriété d'une part et de la famille chimique de l'hydrocarbure d'autre part le pourcentage d'écart pour chaque hydrocarbure est calculé comme suit:

$$\% \text{ écart} = (V_{\text{cal}} - V_1) / V_1 * 100$$

où V_{cal} = valeur de la propriété calculée par la corrélation

V_1 = valeur de la propriété donnée par la banque de donnée que nous avons collecté

et $\% \text{ écart}_{\text{max}} = \text{Max}(\% \text{ écart})$

les valeur des constants ci dessus sont données dans les tableaux n°1,2,3,4 et 5 et cela pour chaque famille.

n-paraffines:

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-225.0235	1272.534	25.90154	-0.8227877	-	-	0.01
d à 20°C	0.0695654	0.777889	2.173317	-1.129301	-	-	0.04
n à 20°C	1.0361255	0.437843	1.961035	-1.1026077	-	-	0.02
Hv	1.2049816	55.74721	98.82185	-0.7089656	-	-	1.1
Cp	11.144613	300.7273	80.36748	-1.290342	-	-	1.2
λ	47.134973	88.46070	25.68398	0.8280965	-	-	0.003
Tc	319.65829	634.0335	10.90860	-1.4319788	-	-	0.3
Pc	-14.80943	102.0330	4.129494	0.6961748	-	-	2.6
Vc	-	-	-	-	0.062021692	0.053705462	0.4
VM	-	-	-	-	31.61095	16.34356	0.8
TS	-26.87024	61.46701	25.68398	-1.0093046	-	-	-

Tableau 1- Valeurs des paramètres a,b,c,d,e et f pour les n-paraffines.

*** iso-paraffines:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-202.08358	1119.5151	21.479457	-0.92838334	-	-	0.05
d à 20°C	0.12105866	0.7189983	2.5318907	-1.2160468	-	-	0.06
n à 20°C	1.0583257	0.4115656	2.25355995	-1.1848106	-	-	0.02
Hv	-0.398128	81.44387	231.30667	-0.635116	-	-	1.1
λ	55.029222	80.383117	21.216625	0.89726091	-	-	0.05
Tc	24.88357	1389.7317	16.183979	-0.66257056	-	-	0.1
Pc	-0.1832446	79.573089	3.6635546	1.0101797	-	-	0.6
Vc	-	-	-	-	0.040184615	0.05482307	0.7
V _M	-	-	-	-	32.51177	16.35357	1.0

Tableau 2- Valeurs des paramètres a,b,c,d,e et f pour les iso-paraffines.

***1-oléfines:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-219.4702	1206.3327	23.418438	-0.86818815	-	-	0.2
d à 20°C	-0.025556	0.86289169	1.966324	-1.2963096	-	-	0.3
n à 20°C	1.1016558	0.37075206	2.0149443	-1.1825297	-	-	0.001
Hv	-1.681020	49.774121	77.14437	-0.6209228	-	-	2.1
Cp	8.5747037	701.5358	80.308273	-1.2918334	-	-	1.4
λ	50.293407	85.186664	23.75121	0.86189788	-	-	0.002
Tc	238.72604	728.04497	9.4277129	-1.2322941	-	-	0.5
Pc	-1.857447	48.37834	9.5958673	1.5729907	-	-	3.8
Vc	-	-	-	-	-0.044352769	0.06931115	0.4
V _M	-	-	-	-	25.922181	16.355907	0.7
TS	-31.35141	66.324153	2.0578139	-0.9920624	-	-	0.56

Tableau 3- Valeurs des paramètres a,b,c,d,e et f pour les oléfines.

***Naphtés:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-51.187896	746.05819	17.671503	-1.4361016	-	-	4.0
d à 20°C	0.75532899	0.08645530	9.9523991	-2.11575590	-	-	0.1
n à 20°C	1.4075848	0.06221951	9.400957	-1.9369075	-	-	0.4
Hv	3.6004448	147.7338	77.885997	-1.3060029	-	-	1.8
Cp	-	-	-	-	-5.8839692	5.4976538	2.3
λ	72.161101	50.994807	17.476797	1.47627176	-	-	0.4
Te	159.77932	945.21648	8.9262031	-0.88686012	-	-	1.6
Pc	-15.895879	199.91644	1.677111	0.75890122	-	-	9.8
Vc	-	-	-	-	-0.01627692	0.05489538	1.6
V _M	-	-	-	-	10.699751	16.456354	1.2
Hc	-	-	-	-	19.361338	156.26293	0.56

Tableau 4- Valeurs des paramètres a,b,c,d,e et f pour les naphtés.

***Aromatiques:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-115.76693	894.46269	18.286336	-1.13643	-	-	1.8
d à 20°C	0.75571773	0.086151483	9.992619	-2.111059	-	-	0.3
n à 20°C	1.4786883	0.095152109	3.5683176	1.9813498	-	-	0.01
Hv	-	-	-	-	4.8566268	0.4509013	3.0
Cp	-	-	-	-	-8.4574308	5.5085462	0.6
λ	68.939678	57.106529	17.587228	1.258088	-	-	0.1
Te	356.59984	619.10935	10.27372	-1.297495	-	-	0.2
Pc	1.2228648	368.51437	1.1490532	1.1686045	-	-	2.9
Vc	-	-	-	-	-0.1015895	0.059592308	1.9
V _M	-	-	-	-	-9.6127923	16.521876	1.9
TS	14.988385	33.500261	12.380929	-1.912175	-	-	0.30
Hc	-	-	-	-	-158.68246	156.24209	2.4

Tableau 5- Valeurs des paramètres a,b,c,d,e et f pour les aromatiques.

Commentaires

* La plupart des propriétés physiques répondent à des équations de type (1) et ce pour chaque famille. Les volumes molaire et critique obéissent quant à eux à des équations de type (2), il est de même pour l'enthalpie de vaporisation et la chaleur spécifique.

* Les écarts maximaux observés sont très acceptables dans la majorité des propriétés et cela pour les différentes familles chimiques. Par contre, nous remarquons une valeur relativement plus élevée pour la température d'ébullition et ceci est dû à une fluctuation de cette grandeur pour les corps ayant un nombre d'atomes de carbone de 6, 7 et 8.

* Le même phénomène s'est reproduit lors de la détermination de la température de congélation pour les naphtés et les aromatique et nous pensons que ceci est dû aux fluctuations des données expérimentales surtout celles observées pour les corps ayant de 6 à 9 atomes de carbones.

Globalement, les écarts enregistrés sont beaucoup plus faibles si on les compare avec ceux obtenus par les corrélations élaborées par Zid ElKheir [26] et appliquées aux corps purs.

III- Application des corrélations aux mélanges de corps purs.

En utilisant la règle additivité des propriétés, nous avons appliqué les corrélations obtenues à des mélanges binaires et ternaires de corps purs constitués d'hydrocarbures de même familles et de familles différentes .

II-1- Application des corrélations aux mélanges binaires de familles différentes.

Nous avons pris deux mélanges, l'un léger et l'autre lourd et pour chacun de ces deux mélanges, nous avons considéré deux compositions différentes l'une équimolaire et l'autre de 60 et 40% (molaire). Les six mélanges binaires légers étudiés sont les suivants :

M1: 50% en C₉ paraffinique (nonane) + 50% en C₁₃ naphtéinique (heptyl-cyclohexane)

M2: 50% en C₉ paraffinique (nonane) + 50% en C₁₃ aromatique (heptyl-Benzène)

M3: 50% en C₉ naphtenique(propyl-cyclohexane)+ 50% en C₁₃ naphtenique.

M4: 60% en C₉ paraffinique + 40% en C₁₃ naphtéinique

M5: 60% en C₉ paraffinique + 40% en C₁₃ aromatique

M6: 60% en C9 naphthenique + 40% en C13 aromatique

Donc on aura six mélanges. Ces mélanges sont théoriques, car on a pas fait des expériences déterminer les différentes grandeurs. On a les tableaux n° 6,7 et 8.

Pour les mélanges binaires lourds, nous avons choisi les hydrocarbures ayant comme nombre d'atomes de carbone 21 et 9 et nous avons appliqué la combinaison précédente et on les tableaux n° 9,10 et 11.

	M1			M2		
	Vcal	VI	% écart	Vcal	VI	% écart
Teg(°c)	-42.04	-40.36	3.99	-44.33	-41.92	5.45
n ²⁰ _D	1.4269	1.4267	0.02	1.4226	1.4224	0.02
d ²⁰ ₄	0.7642	0.7640	0.04	0.7548	0.7545	0.03
Teb(°c)	192.9	195.63	1.42	184.48	186.57	1.16
Hv(Kcal/mol), à 1atm	12.75	12.70	0.40	11.96	11.82	0.36
Cp(Kcal/mol) à 25°C	30.72	30.55	0.54	34.70	34.52	0.51
He(kcal/Kg)	1746.69	1751.82	0.30	1690.11	1696.27	0.37
λ(Kcal/h m ² (°C/m)	106.50	107.00	0.50	107.01	107.49	0.38
Mw (g)	155.31	155.30	0.01	149.90	149.90	0.00
Tc(K)	651.51	651.87	0.06	640.87	640.09	0.01
Pc(atm)	20.84	20.94	0.46	21.22	21.27	0.25
Vc(l/mol)	0.6214	0.6220	0.10	0.6062	0.6072	0.17
Vm(cm ³ /mol)	201.67	201.80	0.06	197.07	197.83	0.06

Tableau n° 6

	M3			M4		
	Vcal	VI	% écart	Vcal	VI	% écart
Teg(°C)	-50.76	-48.05	5.50	-51.38	-48.07	6.44
n _D ²⁰	1.4454	1.4453	0.003	1.4374	1.4373	0.006
d ₄ ²⁰	0.7872	0.7639	2.96	0.7732	0.7546	2.50
Teb(°C)	198.45	198.09	0.23	188.92	188.54	0.20
Hv(Kcal/mol) à 1atm	9.81	9.76	0.52	9.61	9.56	0.47
Cp(Kcal/mol) à 25°C	57.16	56.88	0.47	55.84	55.63	0.37
He(kcal/Kg)	1668.02	1673.26	0.31	1627.18	1633.42	0.38
λ(Kcal/h m ² (°C/m)	106.10	106.15	0.04	106.77	106.81	0.03
Mw (g)	152.27	155.30	0.01	147.47	149.89	0.01
Te(K)	653.91	653.18	0.11	641.20	642.01	0.12
Pe(atm)	22.14	20.91	5.56	20.07	22.23	7.89
Ve(l/mol)	0.6040	0.6092	0.86	0.5965	0.5928	0.62
Vm(cm ³ /mol)	192.26	193.44	0.61	190.49	189.55	0.49

Tableau n° 7

	M5			M6		
	Veal	VI	% écart	Veal	VI	% écart
Teg(°c)	-71.53	-69.54	2.78	-76.20	-73.06	3.06
n_D^{20}	1.4612	1.4614	0.02	1.4564	1.4566	0.016
n_D^{20}	0.8251	0.8221	0.36	0.8188	0.8006	2.22
Teb(°c)	200.55	199.93	0.30	191.40	190.75	0.34
Hv(Kcal/mol), à l'atm	11.38	11.32	0.51	11.49	11.44	0.47
Cp(Kcal/mol) à 25°C	53.87	53.37	0.92	51.90	51.41	0.93
He(kcal/kg)	1638.29	1640.33	0.12	1591.50	1593.91	0.15
λ (Kcal/h m ² (°C/m)	105.96	106.04	0.08	106.59	106.68	0.08
Mw (g)	151.26	152.27	0.06	146.26	147.48	0.08
Te(K)	673.58	676.20	0.33	668.76	665.69	0.45
Pe(atm)	21.94	21.56	1.73	23.10	22.19	3.96
Ve(l/mol)	0.5754	0.5660	1.67	0.5559	0.5472	1.59
Vm(cm ³ /mol)	183.49	182.44	0.58	178.55	177.76	0.44

Tableau n°8

	M1			M2		
	Veal	VI	% ecart	Veal	VI	% ecart
Teg(°C)	47.16	47.20	0.08	45.85	46.01	0.34
n_D^{20}	1.4620	1.4621	0.06	1.4504	1.4505	0.006
d_4^{20}	0.8230	0.8127	1.25	0.8167	0.8085	1.01
Teb(°C)	401.25	401.25	0.00	392.30	392.30	0.00
Hv(Kcal/mol), à 1atm	18.00	16.50	6.48	16.94	15.67	7.45
Cp(Kcal/mol), à 25°C	133.70	133.72	0.02	130.20	130.21	0.01
Hc(kcal/Kg)	3778.60	4171.70	0.01	3659.41	4131.54	0.13
λ (Kcal/h m ² (°C/m)	91.90	91.92	0.02	92.52	92.54	0.02
Mv (g)	348.65	348.65	0.00	338.23	338.23	0.00
Tc(K)	816.59	817.19	0.07	808.48	808.82	0.09
Pc(atm)	7.51	7.39	1.60	8.01	7.92	1.03
Vc(l/mol)	1.3813	1.3828	0.11	1.3442	1.3430	0.09
Vm(cm ³ /mol)	431.24	431.38	0.03	419.92	420.07	0.04

Tableau n°9

	M3			M4		
	Vcal	VI	% ecart	Vcal	VI	% ecart
Tcg(°c)	48.75	49.81	2.13	47.10	48.09	2.06
n ²⁰ _D	1.4538	1.4738	0.0036	1.4519	1.4519	0.00
d ²⁰ ₄	0.8128	0.8127	0.009	0.8085	0.8085	0.00
Teb(°c)	402.61	402.83	0.06	393.45	693.09	0.09
Hv(Kcal/mol), à 1atm	17.08	15.75	7.74	16.48	18.44	6.33
Cp(Kcal/mol) à 25°C	66.81	66.93	0.18	76.84	76.84	0.00
He(kcal/Kg)	3855.25	3826.01	0.78	3721.53	3755.35	0.91
λ(Kcal/h m ² (°C/m)	91.80	91.80	0.00	92.44	92.44	0.00
Mv (g)	351.66	351.66	0.00	380.64	340.48	0.05
Tc(K)	817.19	811.61	0.68	808.02	804.35	0.45
Pc(atm)	7.39	7.66	3.65	7.92	7.94	0.25
Vc(l/mol)	1.3828	1.4082	1.84	1.3442	1.3645	1.51
Vm(cm ³ /mol)	431.38	422.17	2.14	420.07	412.70	1.75

Tableau n°10

	M5			M6		
	Vcal	VI	% écart	Vcal	VI	% écart
T _{cg} (°C)	41.45	43.26	4.20	38.96	41.28	5.61
n _D ²⁰	1.4695	1.4697	0.0079	1.4673	1.4674	0.0087
d ₄ ²⁰	0.8406	.8303	1.22	0.8378	0.8296	0.87
T _{eb} (°C)	406.88	406.93	0.014	399.06	399.12	0.01
H _v (Kcal/mol) à 1atm	17.13	16.10	5.99	16.54	15.73	4.88
C _p (Kcal/mol) à 25°C	130.41	130.43	0.01	126.25	126.26	0.004
H _c (kcal/Kg)	3824.60	3926.01	0.04	3715.01	3716.75	0.05
λ(Kcal/h m ² (°C/m)	91.52	91.51	0.01	92.06	92.05	0.00
M _v (g)	347.63	347.63	0.00	337.01	337.01	0.00
T _c (K)	824.72	825.47	0.09	821.28	820.28	0.24
P _e (atm)	8.48	8.48	0.00	8.73	8.73	0.00
V _e (l/mol)	1.3812	1.3816	0.03	1.3323	1.3326	0.02
V _m (cm ³ /mol)	412.90	412.90	0.00	401.58	401.58	0.00

Tableau n°11

* Les résultats observés pour les mélanges binaires de corps purs des différentes familles sont dans l'ensemble très acceptables.

* L'erreur maximale enregistrée est celle de la température de congélation et cela, comme dans le cas des corps purs est due au fluctuation des données expérimentales, puisqu'on démarre de l'hypothèse que l'additivité des propriétés est respectée et que les mélanges sont formés de ces mêmes corps purs. Mais l'erreur reste admissible (2-4%).

L'erreur enregistrée dans le cas du calcul des chaleurs latentes de vaporisation pour les mélanges où les aromatiques sont en quantité inférieure par rapport à l'autre corps est relativement importante (6%) et peut être due certainement aux erreurs de lectures faites lors de l'extrapolation effectuée pour déterminer cette propriété.

II-2- MELANGES TERNAIRE DE CORPS PURS

Dans ce cas, on a essayé d'appliquer les corrélations obtenues sur un grand nombre mélanges passant par les mélanges ternaires de même famille chimique et de familles différentes.

II-2-1 MELANGE TERNAIRE DE MEME FAMILLE

Nous avons pris cinq mélanges théoriques de corps purs ayant un nombre de carbone de 6, 16 et 26 comme l'indique le tableau n°12:

N° mélange	1	2	3	4	5
$C_6 (X=0.3)$	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
$C_{16}(X=0.3)$	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
$C_{26}(X=0.4)$	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
N° mélange	6	7	8	9	10
$C_{16}(n\text{-paraffine})$	0.3	0.4	0.3	0.6	0.1
$C_{16}(n\text{aphtène})$	0.3	0.2	0.6	0.1	0.3
$C_{16}(aromatique)$	0.4	0.4	0.1	0.3	0.6

Tableau 12- Composition des mélanges ternaires de même famille.

Et on a les résultats dans le tableau n°13.

N°	1	2	3	4	5
$T_{b\text{exp}}$	255.9	267.7	268.9	265.3	266.1
$T_{b\text{cal}}$	255.9	265.4	268.9	266.9	266.0
écart(%)	0.0	0.8	0.0	0.6	0.02
d_{exp}	0.7453	0.7475	0.7754	0.8097	0.8653
d_{cal}	0.7455	0.7452	0.7718	0.8072	0.8139
écart(%)	0.02	0.3	0.5	0.3	5.9
μ_{exp}	1.4198	1.4210	1.4322	1.4473	1.4893
μ_{cal}	1.4121	1.4177	1.4327	1.4472	1.4892
écart(%)	0.5	0.2	0.03	0.006	0.007
H_v_{exp}	11.6	12.3	11.9	19.4	12.5
H_v_{cal}	11.6	12.1	11.7	19.0	12.1
écart(%)	0.0	1.6	1.7	1.9	3.3
λ_{exp}	99.4	102.1	101.9	100.2	101.4
λ_{cal}	102.0	102.5	102.3	101.4	101.4
écart(%)	3.0	0.4	0.4	1.2	0.0
$T_{c\text{exp}}$	639.5	695.8	687.9	727.5	727.6
$T_{c\text{cal}}$	693.8	696.1	688.2	727.0	727.7
écart(%)	0.04	0.04	0.04	0.07	0.01
$P_{c\text{exp}}$	16.0	17.1	15.8	19.1	24.0
$P_{c\text{cal}}$	15.9	17.1	15.8	18.7	23.8
écart(%)	0.6	0.0	0.0	2.1	0.8
$V_{c\text{exp}}$	0.974	0.971	1.133	0.915	0.912
$V_{c\text{cal}}$	0.975	0.972	1.131	0.917	0.911
écart(%)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
$V_{M\text{exp}}$	309.7	310.9	304.2	290.0	270.8
$V_{M\text{cal}}$	309.4	310.5	303.9	290.5	271.2
écart(%)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

Tableau 13- Calcul des propriétés physiques des mélanges ternaires.

Commentaire

Encore une fois, nous remarquons que les écarts enregistrés sont presque nulle à l'exception cette fois-ci de la conductivité thermique et de la chaleur latente de vaporisation qui présentent des écarts maximums de 3%, mais qui restent acceptables. Nous pouvons justifier ces écarts par le fait qu'on a

extrapoler pour déterminer les valeurs de ces deux propriétés et ceci pour des hydrocarbures ayant un nombre d'atome de carbone supérieur à 25.

Nous pouvons donc conclure que les corrélations proposées sont bonnes pour des mélanges ternaire de corps purs de même famille.

II-2-2 MELANGE TERNAIRE DE FAMILLES DIFFERENTES.

Pour mieux tester la validité de nos corrélations on a proposé un champs plus étendu d'exemples de mélanges ternaires et cela en moyennant trois types de mélanges à savoir des mélanges légers, moyens et lourds.

II-2-2-a- Mélange de corps purs de familles ayant le même nombre d'atome de carbone.

Cinq mélange ternaires ont été calculé avec les compositions molaire indiquées dans le tableau n°14

N° mélange	6	7	8	9	10
C ₁₆ (n-paraffine)	0.3	0.4	0.3	0.6	0.1
C ₁₆ (naphlène)	0.3	0.2	0.6	0.1	0.3
C ₁₆ (aromatique)	0.4	0.4	0.1	0.3	0.6

Tableau n°14

Et on a les résultats dans le tableau 15.

N°	6	7	8	9	10
$T_{b\text{exp}}$	272.5	293.4	294.4	283.8	296.7
$T_{b\text{cal}}$	293.2	292.5	292.1	290.7	295.4
écart(%)	7.6	0.3	0.8	2.4	0.4
d_{exp}	0.8387	0.8341	0.8134	0.8167	0.8645
d_{cal}	0.8051	0.8001	0.8051	0.7916	0.8141
écart(%)	4.0	4.1	1.0	3.1	5.8
n_{exp}	1.4566	1.4551	1.4468	1.4486	1.4664
n_{cal}	1.4597	1.4578	1.4507	1.4511	1.4695
écart(%)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
H_{vexp}	15.6	13.8	17.1	13.0	14.6
H_{vcal}	14.2	13.5	16.3	12.9	14.2
écart(%)	9.0	2.2	4.6	0.8	2.7
λ_{exp}	99.5	99.5	99.4	99.6	99.2
λ_{cal}	99.5	99.5	99.5	99.7	99.3
écart(%)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
T_{cexp}	742.3	739.4	741.4	733.1	748.8
T_{cal}	743.1	740.1	742.9	733.9	749.4
écart(%)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.08
P_{cexp}	15.8	15.7	15.1	15.2	16.5
P_{cal}	15.1	15.4	14.7	15.0	16.2
écart(%)	1.9	1.9	2.6	1.3	1.8
V_{cexp}	0.878	0.885	0.882	0.899	0.862
V_{cal}	0.876	0.882	0.879	0.894	0.862
écart(%)	0.2	0.3	0.3	0.5	0.0
$V_{M\text{exp}}$	272.2	274.1	277.8	279.7	264.3
$V_{M\text{cal}}$	272.0	273.9	277.8	279.7	264.3
écart(%)	0.07	0.07	0.0	0.0	0.1

Tableau 15- Calcul des propriétés physiques des mélanges ternaires.

La comparaison des résultats obtenues dans le tableau ci-dessus fait également ressortir, comme dans le cas des mélanges binaires, la bonne concordance des valeurs pour les équations proposées.

Nous pensons qu'une erreur de 7.6% est tout à fait acceptable.

II-2-2-b Mélanges ternaires de corps purs

Dans ces mélanges théoriques, on a essayé d'approcher la fraction pétrolière et cela en considérant trois mélanges de corps purs: léger, moyen et lourd.

Chaque mélange renferme quatre combinaisons. Si on prend un mélange léger de corps purs ayant un nombre d'atomes de carbone respectivement 9, 11 et 13 pour les paraffines, les naphènes et les aromatiques, donc on les mélanges M1, M2, M3 et M4:

M1: 33.3% en C9 + 33.3 % en C11+ 33.4% en C13.

M2: 60.0% en C9 + 30.0 % en C11+ 10.0% en C13.

M3: 70.0% en C9 + 20.0 % en C11+ 10.0% en C13.

M4: 80.0% en C9 + 15.0 % en C11+ 5.0% en C13.

Et on a les tableaux n° 16,17et 18.

De même pour les moyens ayant le nomùbre de carbone: 15,17 et 13 pour les (P.N.A). Et on a les tableau n° 19,20 et 21. Enfin pour les lourds en prenant comme nombre d'atomes de carbone : 21, 23 et 29. Et on les tableaux n° 22,23,24

	M1			M2		
	Vcal	VI	% erreur	Vcal	VI	% erreur
Teg(°c)	-53.08	-51.78	2.45	-59.01	-56.36	4.71
n ²⁰ _D	1.4448	1.4447	0.0095	1.5734	1.5732	0.0125
d ²⁰ ₄	0.7927	0.7770	1.9835	0.8430	0.8334	1.1396
Teb(°c)	199.47	198.58	0.45	200.15	199.24	0.46
Hv(Kcal/mol) à l'atm	11.31	11.25	0.55	11.75	11.69	0.46
Cp(Kcal/mol) à 25°C	56.43	56.00	0.75	39.80	53.07	
Hc(kcal/Kg)	1684.36	1687.86	0.21	1580.62	1774.15	0.35
λ(Kcal/h m ² (°C/m)	106.03	106.18	0.08	117.99	118.05	0.06
Mw (g)	152.95	152.95	0.00	158.50	158.50	0.00
Tc(K)	660.60	660.60	0.00	986.83	982.36	0.46
Pc(atm)	22.46	20.53	8.59	22.65	22.07	2.57
Vc(l/mol)	0.5973	0.6020	0.79	0.5700	0.5708	0.14
Vm(cm ³ /mol)	192.16	191.86	0.15	185.41	185.25	0.09

Tableau n°16

	M3			M4		
	Vcal	VI	% écart	Vcal	VI	% écart
Tcg(°c)	-53.79	-50.36	6.39	-53.88	-49.81	7.54
n _D ²⁰	1.4211	1.4209	0.01	1.4154	1.4149	0.01
d ₄ ²⁰	0.7487	0.7438	0.67	0.7375	0.7348	0.36
Teb(°c)	178.47	179.74	0.71	163.17	162.51	0.41
Hv(Kcal/mol) à 1atm	10.12	10.09	0.39	9.74	9.71	0.35
Cp(Kcal/mol) à 25°C	52.78	52.67	0.21	51.91	51.85	0.12
Hf(kcal/kg)	1555.29	1562.50	0.46	1522.21	1530.43	0.54
M(Kcal/h m ² (°C/m)	108.06	108.11	0.04	108.57	108.61	0.03
Mw(g)	138.27	138.27	0.00	134.57	1.34.57	0.00
Tc(K)	622.13	634.38	1.97	612.30	640.49	4.60
Pc(atm)	22.60	22.06	2.39	22.61	22.88	0.98
Vc(l/mol)	0.5664	0.5666	0.03	0.559	0.5580	0.16
Vm(cm ³ /mol)	184.09	183.95	0.08	182.07	181.98	0.05

Tableau n°17

	M1			M2		
	Vcal	Vl	% ecart	Vcal	Vl	% ecart
Teg(°C)	8.51	8.81	3.35	9.68	10.26	5.87
n_D^{20}	1.4562	1.4562	0.0000	1.5919	1.5920	0.01
d_4^{20}	0.8146	0.8085	0.75	0.7927	0.8702	0.91
Teb(°C)	308.37	307.62	0.23	309.43	303.80	1.85
Hv(Kcal/mol), a 1 atm	15.54	15.63	0.01	16.19	16.17	0.16
Cp(Kcal/mol) a 25°C	89.22	89.06	0.18	85.67	85.92	0.13
Hc(kcal/Kg)	2621.93	2606.63	0.58	2518.18	2771.57	0.99
λ (Kcal/h m(°C/m))	98.42	98.45	0.03	109.28	109.31	0.02
Mw (g)	237.16	237.16	0.00	251.08	251.08	0.00
Tc(K)	750.43	751.68	0.16	730.77	732.14	0.19
Pc(atm)	14.63	14.10	3.62	14.71	13.99	4.92
Vcl(mol)	0.9467	0.9384	0.88	0.9080	0.8987	0.90
Vm(cm ³ /mol)	290.57	286.84	2.16	283.53	289.32	2.04

Tableau n°18

	M3			M4		
	Vcal	Vl	% excent	Vcal	Vl	% excent
Teg(°C)	9.09	9.80	7.26	9.30	10.12	8.06
n _D ²⁰	1.4413	1.4415	0.01	1.4377	1.4379	0.02
d ₄ ²⁰	0.7874	0.7826	0.61	0.7805	0.7772	0.42
Teb(°C)	286.18	285.56	0.22	280.52	279.95	0.20
Hv(Kcal/mol), à l'atm	13.09	13.06	0.23	13.34	13.30	0.30
Cp(Kcal/mol) à 25°C	85.58	85.51	0.09	84.71	84.66	0.06
Hc(kcal/Kg)	2498.52	2460.65	1.52	2459.77	2422.96	1.50
λ(Kcal/h m°C/m)	99.97	99.99	0.02	100.37	100.38	0.01
Mw (g)	222.43	221.83	0.27	218.73	218.28	0.21
Tc(K)	725.26	726.54	0.18	718.69	719.94	0.17
Pc(atm)	14.80	14.10	4.67	14.86	14.36	3.39
Vc(l/mol)	0.9040	0.8938	1.13	0.8940	0.8816	1.38
Vm(cm ³ /mol)	282.12	286.08	1.39	280.00	280.04	1.08

Tableau n°19

	M1			M2		
	Vcal	Vl	% écart	Vcal	Vl	% écart
Teg(°e)	44.04	44.40	0.60	41.02	39.60	3.44
n _D ²⁰	1.4615	1.4615	0.00	1.4525	1.4526	0.001
d ₄ ²⁰	0.8250	0.8182	0.83	0.8091	0.8073	0.24
Teb(°c)	399.86	398.03	0.04	390.05	385.96	1.04
Hv(Kcal/mol) à 1atm	21.26	20.22	4.87	18.63	18.86	1.28
Cp(Kcal/mol) à 25°C	131.14	129.34	1.38	137.76	120.99	1.34
Hc(Kcal/Kg)	3715.80	3733.72	0.50	3424.52	3430.70	0.08
Δt(Kcal/h m ² (°C/m)	92.14	92.13	0.001	102.55	102.55	0.00
Mw (g)	339.96	339.96	0.00	354.87	354.87	0.00
Tc(K)	827.39	814.36	1.57	800.91	795.94	0.62
PcS(μm)	9.00	8.71	3.22	9.21	9.58	4.07
Vc(l/mol)	1.3531	1.3542	0.08	1.2493	1.2504	0.09
Vm(cm ³ /mol)	4110.97	411.18	0.05	388.47	388.60	0.03

Tableau n°20

	M3			M1		
	Vcal	VI	% écart	Vcal	VI	% écart
Tep(°C)	41.29	41.92	1.50	40.76	41.44	1.65
n _D ²⁰	1.4509	1.4509	0.000	1.4483	1.4484	0.001
d ₄ ²⁰	0.8053	0.8034	0.24	0.8003	0.7994	0.11
Teb(°C)	372.36	372.45	0.02	366.16	366.21	0.01
Hv(Kcal/mol) à mm	17.68	17.42	1.47	16.61	16.51	0.57
Cp(Kcal/mol) à 25°C	121.56	120.55	0.92	119.42	118.57	0.71
Hof(kcal/kg)	3383.56	3421.30	0.82	3303.59	3346.73	1.30
M(Kcal/h m ³ (°C/m)	93.92	93.92	0.00	94.35	94.36	0.01
Mw (g)	312.19	312.19	0.00	305.69	305.69	0.00
Tc(K)	796.48	791.48	0.62	782.28	785.58	0.42
Pc(atm)	9.45	9.83	4.02	9.60	10.12	5.45
Vc(l/mol)	1.2440	1.2447	0.06	1.2195	1.2200	0.04
Vm(Gm ³ /mol)	387.01	387.17	0.04	381.53	381.71	0.05

Tableau n°21

Application des corrélations aux fractions pétrolières.

En ce qui concerne les fractions pétrolières, de la connaissance de la masse molaire, nous déduisons une "formule équivalente" à celle d'une paraffine hypothétique, pour laquelle on calcule les propriétés; de même que pour un "naphtène hypothétique" et un "aromatique hypothétique".

En appliquant l'additivité des propriétés, on calcule la propriété comme suit:

$$P_{FP} = X_P \cdot P_P + X_N \cdot P_N + X_A \cdot P_A \quad \text{où } P \text{ est la propriété physique considérée.}$$

Dans ce cas la connaissance de la composition est nécessaire. L'application des corrélations aux fractions pétrolières s'est faite sur quinze coupes pétrolières choisies sur un large intervalle de température:

* cinq fractions légères [fraction 1 (98), fraction 2 (122), fraction 3 (134), fraction 4 (158), fraction 5 (174)] [28].

* cinq fractions moyennes [fraction 1 (255), fraction 2 (295), fraction 3 (305), fraction 4 (342), fraction 5 (345)] [31].

* cinq fractions lourdes [fraction 1 (359.8), fraction 2 (384.7), fraction 3 (412.9), fraction 4 (425.7), fraction 5 (502.8)] [31].

Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants:

fraction pétrolière légère n°01										
	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$T_{mav}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^{2^{\circ}C/m})$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7195	1.4063	103.41	8.321	37.757	112.767	29.57	600.53	139.49	0.4160
Vcal	0.7187	1.4082	98	7.88	35.17	113.14	29.67	573	137.65	0.3991
% écart	0.11	0.14	5.50	5.60	7.30	0.32	0.30	4.80	1.30	4.20
fraction pétrolière légère n°02										
	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$T_{mav}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^{2^{\circ}C/m})$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7343	1.4134	127.25	9.094	42.332	111.110	27.18	614.16	153.81	0.4630
Vcal	0.7280	1.4129	122	8.577	38.76	111.46	26.73	583	153.46	0.4539
% écart	0.87	0.37	4.30	6.00	9.20	0.30	1.60	5.30	0.23	2.00
fraction pétrolière légère n°03										
	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$T_{mav}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^{2^{\circ}C/m})$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7389	1.4183	135.16	9.388	46.344	109.852	25.31	624.51	165.60	0.5030
Vcal	0.7253	1.4205	134	8.88	43.03	110.62	26.30	593	159.72	0.4781
% écart	0.50	0.15	0.86	5.70	7.70	0.69	3.70	5.30	3.60	5.20
fraction pétrolière légère n°04										
	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$T_{mav}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^{2^{\circ}C/m})$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7432	1.4223	159.64	9.597	49.661	108.84	23.95	631.88	175.30	0.5370
Vcal	0.7610	1.4282	158	8.970	47.21	108.94	24.32	613.00	178.57	0.5361
% écart	2.30	0.41	1.0	7.40	5.20	0.09	1.50	3.10	0.15	0.16
fraction pétrolière légère n°05										
	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$T_{mav}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^{2^{\circ}C/m})$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7492	1.4254	178.14	10.014	54.204	107.54	23.11	640.20	189.07	0.5830
Vcal	0.7660	1.4334	174.00	9.50	54.15	107.82	22.98	633.00	187.12	0.578
% écart	2.10	0.53	2.30	5.30	0.09	0.25	0.57	1.10	1.04	0.86

Fraction pétrolière moyenne n°01										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(°C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7894	1.4506	261.24	12.69	74.46	101.73	17.17	693.90	247.24	0.7863
Vcal	0.8066	1.4553	255.00	11.87	70.25	102.15	17.20	703.00	245.35	0.7802
% écart	2.10	0.90	2.40	6.80	5.90	0.40	0.17	1.30	0.76	0.77
Fraction pétrolière moyenne n°02										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(°C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8019	1.4538	318.60	15.37	94.53	97.69	13.23	722.64	307.59	0.9871
Vcal	0.8219	1.4610	295.00	14.53	93.26	99.35	14.02	738.00	302.59	0.9589
% écart	2.40	0.50	8.00	5.70	1.40	1.60	5.60	2.08	1.60	2.90
Fraction pétrolière moyenne n°03										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(°C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8027	1.4527	328.01	16.09	98.60	97.03	12.48	724.59	320.26	1.0260
Vcal	0.8310	1.4652	305.00	15.66	98.27	98.65	13.20	743.00	311.19	0.9923
% écart	3.40	0.80	7.50	2.70	0.34	1.60	5.40	2.50	2.90	3.40
Fraction pétrolière moyenne n°04										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(°C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.7973	1.4488	355.86	14.89	113.95	95.08	10.50	701.90	366.25	1.1715
Vcal	0.8461	1.4742	337.00	13.72	114.19	96.41	14.50	763.00	346.06	1.1215
% écart	5.70	1.70	5.50	8.50	0.20	1.30	6.80	8.00	5.80	4.40
Fraction pétrolière moyenne n°05										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(°C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8084	1.4550	370.55	17.76	117.40	94.05	12.00	737.80	376.37	1.2125
Vcal	0.8400	1.4710	345.00	17.02	118.42	95.85	13.00	773.00	363.81	1.1578
% écart	3.70	1.00	7.40	4.30	0.86	1.80	7.60	4.50	3.40	4.70

Fraction pétrolière lourde n°01										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8062	1.4531	379.27	17.44	122.99	93.44	9.34	727.25	393.46	1.2639
Vcal	0.8530	1.4798	359.75	16.91	125.65	94.82	10.04	737.00	372.92	1.2012
% écart	5.40	1.80	5.50	3.20	2.10	1.40	6.90	5.90	5.50	5.20
Fraction pétrolière lourde n°02										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8087	1.4539	405.40	18.11	136.92	91.61	9.94	728.13	435.59	1.4009
Vcal	0.8600	1.4820	384.67	16.94	143.85	93.07	10.90	773.00	410.47	1.3240
% écart	5.90	1.80	5.30	6.90	4.80	1.50	8.80	5.80	6.10	5.80
Fraction pétrolière lourde n°03										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8289	1.4690	421.46	23.58	137.40	90.48	8.27	823.31	434.24	1.4398
Vcal	0.9070	1.5142	412.93	22.13	149.24	91.16	8.74	8.28	455.27	1.3600
% écart	8.60	2.90	2.10	6.50	7.90	0.70	5.30	0.40	4.60	5.80
Fraction pétrolière lourde n°04										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8180	1.4590	441.46	22.05	155.15	89.12	6.27	764.44	491.06	1.5921
Vcal	0.9001	1.5002	425.67	22.47	169.26	90.20	6.70	813.00	447.73	1.5010
% écart	9.10	2.70	3.70	1.80	8.30	1.20	6.40	5.93	9.60	6.10
Fraction pétrolière lourde n°05										
	d^{20}_4	n^{20}_D	$T_{max}(^{\circ}C)$	$H_v(Kcal/mol)$	C_p5cal/mol	$\lambda(Kcal/hm^2c/m)$	$P_c(atm)$	$T_c(K)$	$V_c(l/mol)$	$V_m(cm^3/mol)$
VI	0.8214	1.4604	504.93	22.77	199.94	84.70	3.44	755.75	634.64	2.0606
Vcal	0.8760	1.4865	502.78	21.92	188.05	84.81	3.67	814.00	597.70	1.9820
% écart	6.10	1.70	0.42	3.80	6.30	0.13	6.30	7.20	6.20	4.00

Commentaires:

Les écarts maximum atteints pour les chaleurs spécifiques 9%, les autres écarts ne dépassent pas les 5%. Les équations proposées donnent donc des résultats satisfaisants pour les fractions pétrolières surtout les moyennes:

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: C.E.CHITOUR,
les enjeux de l'an 2000, tome 2, Edition O.P.U, Alger 1994.
- [2]: F.BOUAMRA,
contribution a la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes, thèse de magister, E.N.P, directeur de thèse C.E.CHITOUR, Alger, 1990.
- [3]: P.WUITHIER,
Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition technip, 1972.
- [4]: Manual on hydrocarbon analysis. ASTM. ST P332 A.
- [5]: P.HUGGINS,
Program produces wide range of distillate properties, Oil of Gas Journal, Technology,
Nov.30,1956.
- [6]: A.CROZIER,
Contribution aux méthodes d'analyses de fractions supérieures de pétrole, Revue de l'IFP, 11, pp
869-912, 1956.
- [7]: M.ROBERT,
méthodes rapportées dans l'article de CROZIER, Contribution aux méthodes d'analyses de fractions
supérieures de pétrole, Revue de l'IFP, 11, pp 869-912, 1956.
- [8]: M.R.RIAZI and T.E. DAUBERT,
prediction of molecular type analysis of petroleum fraction and coal liquids, Ind. Eng. Chem.
Process., Des. Dev., 25, 1009-1015., 1986.
- [9]: H.I.WATERMAN, C.BOEHOWER, J.CORNELISSEZ,
Correlation between physical constants and chemical structure, El sevier, publishing. Co., Inc., New
York, 1958.
- [10]: LEEDERTSE,
méthodes rapportées dans l'article de A.CROZIER, Contribution aux méthodes d'analyses de fractions
supérieures de pétrole, Revue de l'IFP, 11, pp 869-912, 1956.
- [11]: C.E.CHITOUR,
corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières, tome 2, O.P.U, Alger, 1983.
- [12]: V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE,
la chimie du pétrole et du gaz, Edition, Mir, Moscou, 1976.
- [13]: T.BENTAMIN, S.BROOKS, J.R KURTZ, E.CECEIL, L.BOURD SKAMERLING,
the chemistry of petroleum hydrocarbon volume, IRENOLD publishing corporation, 1954.
- [14]: M.R.RIAZI, T.E. DAUBERT,
characterization parameters for petroleum fraction industrial, Eng. Chem. Process. Volume 26,1987.

- [15]: R.JOHN,
density, viscosity and surface tension of coal, liquids at high temperature and pressure, Ind. Eng. Chem. Process, vol 21, p T27-134, 1992.
- [16]: L.REIDEL,
chem. Ing.tech, 24, 353, 1952
- [17]: W.R.GAMBILL,
chem. Ing..66,(12), 181, 1959.
- [18]: R.F.FEDORS,
chem. Ing..66,(14), 157,1959.
- [19]: A.L.LYDERSEN,
University of WISCONSIN, Eng. Exp. Sta. Report 3, Madison April,1955.
- [20]: D.AMBROSE,
National Physical Laboratory, Teddington, NPL report 92, sept, 1978/mars, 1980b.
- [21]: K.M.KLINCEWICZ et R.C.REID
Aiche journal, vol 30, n 1, 1984.
- [22]: L.REIDEL, Z.
Electrochem. 53,222, 1949.
- [23]: R.F.FEDORS,
Aiche journal, 25, 202,
- [24]: A.VETERE,
Aiche journal, 22, 950, 1976. Errata, ibid., 23, 406, 1977.
- [25]: D.AMBROSE,
National Physical Laboratory, Teddington, NPL report 107, 1979; 1980.
- [26]: B.ZIDELKHEIR,
Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes. Thèse de Magister, Génie chimique, sous la direction de Pr C.E.CHITOUR, ENP, 1993.
- [27]: A.B.MACNICK, J.M.PRAUSNITZ,
Ind.Eng.Chem.Fundam, vol 18, n°4, 1979..
- [28]: R.SHAW,
J.Chem.Eng.Data, 14, 461, 1969.
- [29]: F.A.MISSENER, C.R.,
260, 5521, 1965.
- [30]: C.F.CHUEH, A.C.SWANSON,
Chem.Eng.Prog, 69, 7, 83, 1973.

- [31]: R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ, T.K.SHERWOOD,
The properties of gases and liquids. Ed Mc Graw Hill, third édition, 1977.
- [32]: M.LAURIA, S.W.BENSON,
J.Chem.Eng.Data, 21, 1976.
- [33]: Technical Data Book, API RP44, (1983).
- [34] HEZIL et BELGACEM,
projet de fin d'étude, E.N.P. Alger, 1994.
- [35]: ELHADI, C.E. CHITOUR ,
Thèse de Magister, Génie chimique, sous la direction de Pr C.E.CHITOUR, E.N.P, Alger, 1993.
- [36]: L.GOUAL, N.SKANDER,
projet de fin d'étude, Génie chimique, sous la direction de Pr C.E.CHITOUR, E.N.P, Alger, 1993.

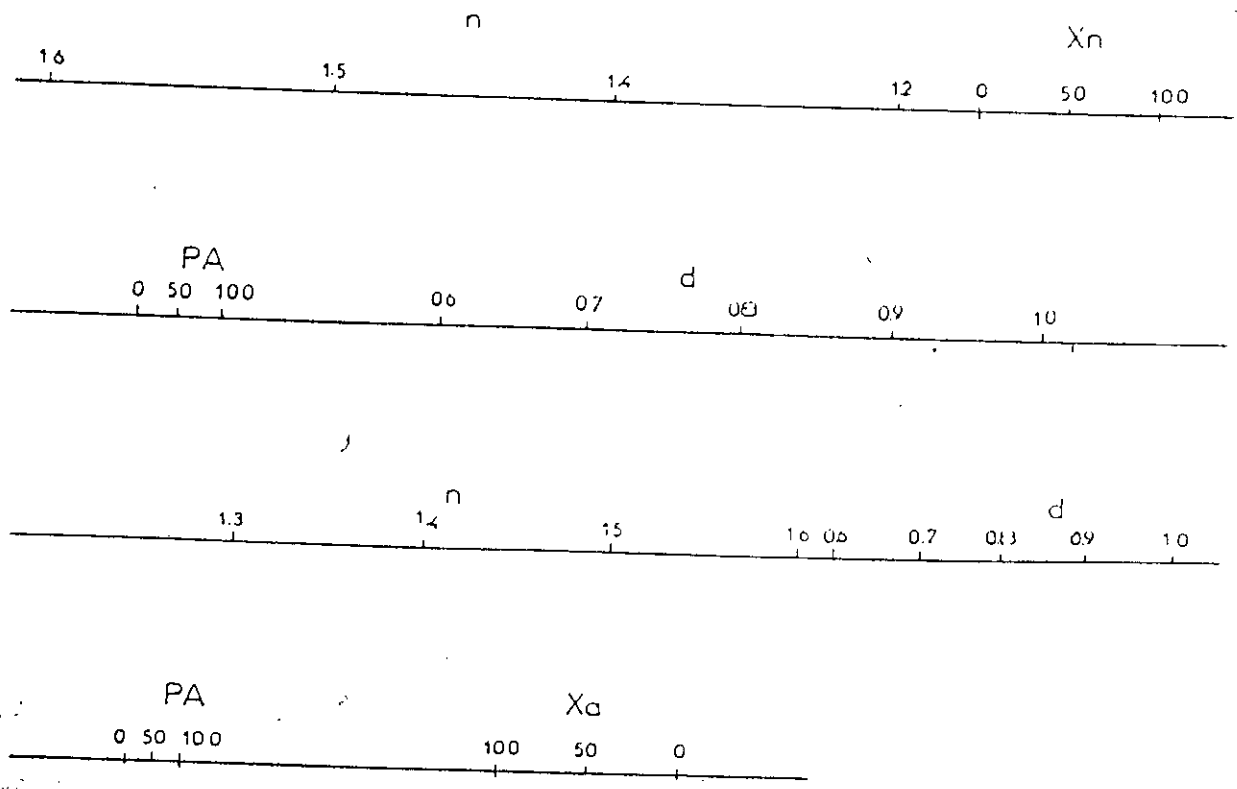


Figure 5. Nomogramme donnant la composition des fractions pétrolières légères pour la méthode (n.d.P.A.).

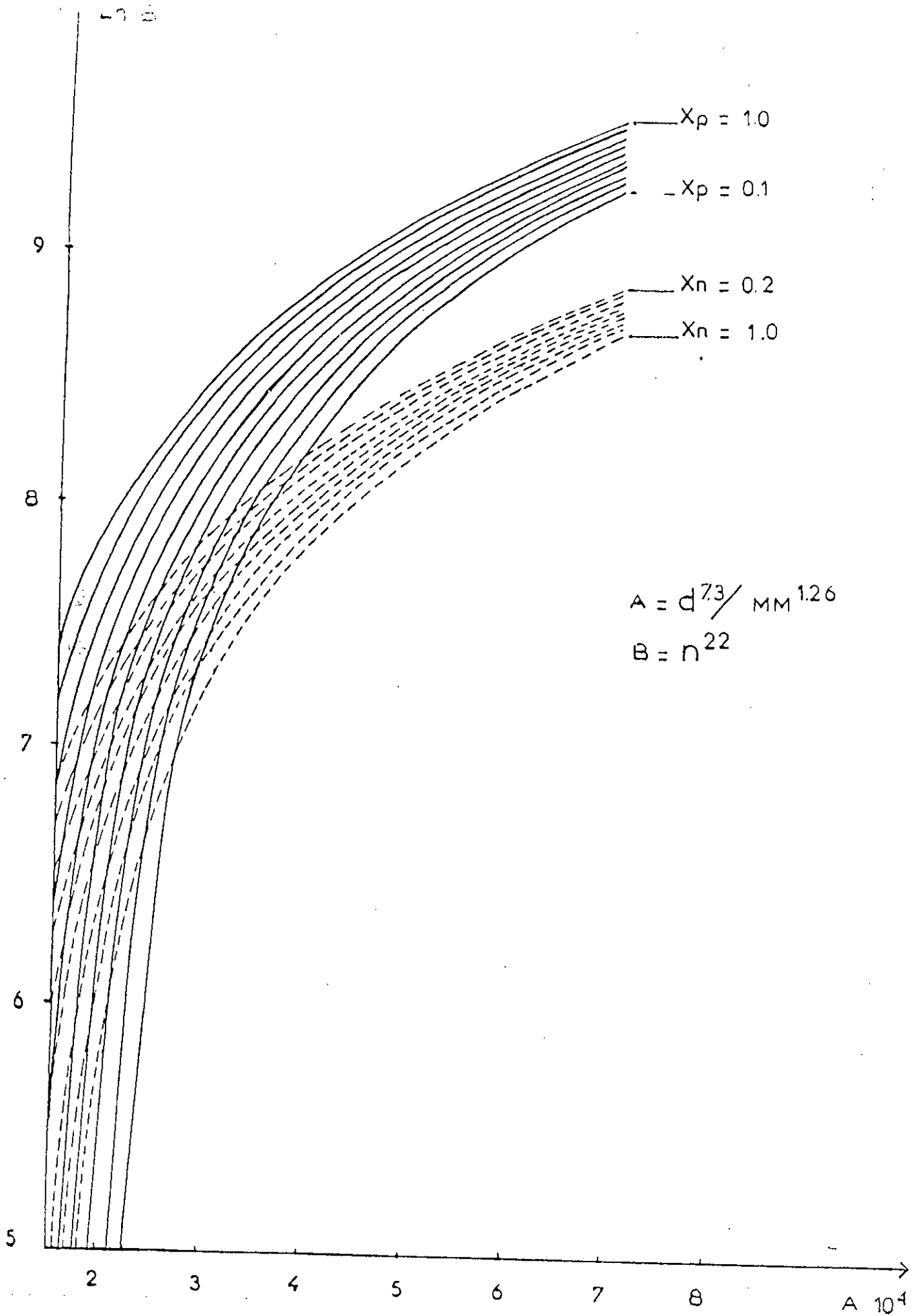


Figure 8. Nomogramme donnant la composition des fractions pétrolières légères pour la méthode de DERMOUNE-CHITOUR.