

D001304

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

présentée à

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Pour l'obtention du Doctorat en Sciences

(Génie Chimique)

par

Nachida SKANDER

EVALUATION DES PROPRIETES DES PETROLES BRUTS ET DES FRACTIONS PETROLIERES PAR METHODES D'ANALYSE ET PAR CORRELATIONS

Soutenue le 12 octobre 2004 devant le jury composé de :

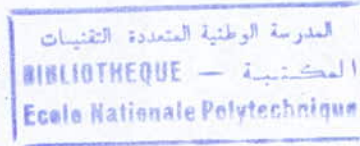
Pr. A. AIT-KACI, Professeur (U.S.T.H.B)
Pr. C.E. CHITOUR, Professeur (E.N.P)
Pr. M.H. GUERMOUCHE, Professeur (U.S.T.H.B)
Pr. S. BOUDAH, Professeur (U.S.T.H.B)
Dr. R. DERRICHE, Maître de conférence (E.N.P)
Dr. F. SOUAHI, Maître de conférence (E.N.P)
Pr. R. KERBACHI, Professeur (E.N.P)
Dr. O. BENSALAH, Ingénieur Analyses Spécialiste (CRD)

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité
Invité

Octobre 2004

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE



présentée à

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Pour l'obtention du Doctorat en Sciences

(Génie Chimique)

par

Nachida SKANDER

**EVALUATION DES PROPRIETES DES
PETROLES BRUTS ET DES FRACTIONS
PETROLIERES PAR METHODES D'ANALYSE
ET PAR CORRELATIONS**

Soutenue le 12 octobre 2004 devant le jury composé de :

Pr. A. AIT-KACI, Professeur (U.S.T.H.B)
Pr. C.E. CHITOUR, Professeur (E.N.P)
Pr. M.H. GUERMOUCHE, Professeur (U.S.T.H.B)
Pr. S. BOUDAH, Professeur (U.S.T.H.B)
Dr. R. DERRICHE, Maître de conférence (E.N.P)
Dr. F. SOUAHI, Maître de conférence (E.N.P)
Pr. R. KERBACHI, Professeur (E.N.P)
Dr. O. BENSALAH, Ingénieur Analyses Spécialiste (CRD)

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

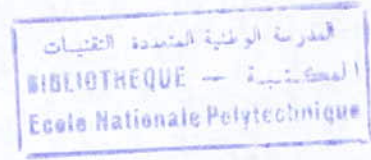
Octobre 2004

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A la mémoire de ma sœur Amina.

A mes parents,
avec mon infinie reconnaissance.

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR, et en collaboration avec le Centre de Recherche et Développement de Sonatrach dans le cadre d'un projet de recherche.

Toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements vont tout d'abord, à Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR dont la bienveillante direction et les précieuses orientations m'ont constamment accompagnée et soutenue tout au long de ce travail

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur AIT-KACI pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury, et m'avoir, ainsi, témoigné, une seconde fois, sa confiance après m'avoir fait l'honneur de participer en qualité de membre du jury de soutenance de ma thèse de Magister en juin 1997.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur le Professeur GUERMOUCHE pour avoir examiné cette thèse, et m'avoir, lui aussi, témoigné, pour la troisième fois, sa confiance après m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance de thèse de Magister et de participer en qualité de membre du jury de soutenance de mon projet de Fin d'Etudes d'ingénieur en Génie Chimique en juillet 1993.

Je suis également très reconnaissante à Mesdames DERRICHE et SOUABI, Maîtres de Conférences à l'Ecole Polytechnique, ainsi qu'à Monsieur le Professeur BOUDAH, Monsieur le Professeur KERBACHI et Monsieur BENSALAH de la Division Centre de Recherche et Développement, pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans le jury.

J'exprime une reconnaissance toute particulière à Madame SOUABI, pour son aide, son soutien, sa gentillesse de tous les instants et ses chaleureux encouragements.

Je souhaiterais exprimer mes sincères remerciements à tous les enseignants du Département de Génie Chimique pour leurs conseils et soutiens. Qu'il me soit permis de remercier particulièrement Madame MEFTI et Madame MOHELLEBI.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à tous les responsables actuels du CRD et plus particulièrement à Monsieur SIACI, Directeur de la Division, Monsieur DRID, Directeur de la Recherche et Monsieur BENBATA, Directeur Gisements, ainsi qu'à leurs prédécesseurs, pour m'avoir autorisé à réaliser cette recherche et pour toutes les facilités qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

Que tous mes collègues du CRD et amis soient remerciés pour le soutien moral et l'aide efficace qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, Madame OUDJEDI en particulier.

Enfin, ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. A celles, en particulier, qui m'ont apporté leur précieuse aide pour la réalisation matérielle du présent document.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

RESUMES

الخلاصة - حسب الخصائص الفيزيائية للبتزول و الاجزاء البتزولية عن طريق التجربة و المعادلات الرياضية في هذه الدراسة اقترحنا معادلات لحسب حوالي عشرون خاصية فيزيائية للمركبات الهيدروكربونية و الاجزاء البتزولية. المرحلة الاولى تمثلت في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات لانشاء معادلات تسمح بتقدير الخصائص الفيزيائية للمركبات الهيدروكربونية. المعادلات المقترحة استعملت بعد ذلك لحسب خصائص الخلائط و الاجزاء البتزولية. النتائج المتحصل عليها تشابه بصفة عامة مع غيرها المتحصلة عليها بالطرق ذات المذكورة في المراجع. المرحلة الثانية اقترحنا عدد ذرات الكربون المكافئ للاجزاء البتزولية و استعملناه في معادلات رياضية لحسب بعض الخصائص الفيزيائية للاجزاء البتزولية. النتائج المتحصل عليها تشابه بصفة عامة مع غيرها المتحصلة عليها بالتجربة او ذات المذكورة في المراجع. الكلمات الجوهرية : معادلات رياضية، الخصائص الفيزيائية و الديناميكا الحرارية، المركبات الهيدروكربونية، الاجزاء البتزولية، مساهمة المجموعات، عدد ذرات الكربون المكافئ.

Résumé- Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations

L'importance de la connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures dans le domaine de la thermodynamique et du raffinage n'est plus à démontrer. Dans la présente étude, nous avons établi de nouveaux modèles numériques pour la prédiction d'une vingtaine de propriétés physiques (thermiques, critiques, optiques, de transport, thermodynamiques et spécifiques) des hydrocarbures purs et de leurs mélanges.

La première approche a consisté en l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles d'hydrocarbures. Comparée à d'autres méthodes de contribution de groupes de la littérature, la méthode établie a amélioré les résultats en termes de déviations standards moyennes. L'application des équations établies aux fractions pétrolières a nécessité l'élaboration d'une méthode de caractérisation de ces mélanges complexes. La comparaison de notre méthode avec d'autres méthodes de la littérature a fourni des résultats acceptables.

Dans la deuxième approche, nous avons proposé de nouvelles équations pour la prédiction des propriétés des fractions pétrolières sur la base d'un nouveau paramètre que nous avons défini et qui est l'Equivalent Carbon Number. Ce dernier a été défini pour caractériser les fractions pétrolières au même titre que le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures purs. Les résultats obtenus montrent que, pour la plupart des propriétés, les résultats sont du même ordre de grandeur, sinon meilleurs, que ceux fournis par des méthodes recommandées dans la littérature.

Mots clés : Corrélations, propriétés physiques et thermodynamiques, hydrocarbures, fractions pétrolières, contribution de groupes, nombre de carbone équivalent.

Abstract - Evaluation of Physical Properties of crude oils and petroleum fractions by experimental methods and correlations

The knowledge of physical properties of hydrocarbons is primordial in thermodynamics and refining. In the present study, we established new numerical models for the prediction of about twenty physical properties (thermal, critical, optic, transport, thermodynamic and specific) of pure hydrocarbons and their mixtures. The first approach consisted in the establishment of a new group contribution method for the estimation of pure hydrocarbon properties belonging to different families of hydrocarbons. The method was tested with satisfactory accuracy, and when compared with other group- contribution methods, it reveals better results in terms of average standard deviations. These new equations were also used to estimate the properties of petroleum fractions. For this purpose, a new characterization method is proposed. The comparison between predicted properties and those calculated by other correlations given in literature, yields a very satisfactory results.

In the second approach, we proposed correlations for the prediction of petroleum fractions properties on the basis of a new parameter that we defined and that is the Equivalent Carbon Number. The latter has been defined to characterize the fractions as the carbon number atom of pure hydrocarbons. A comparison of the estimates with experimental data when available and calculated results given by recommended methods is quite favourable.

Keywords : Correlations, physical and thermodynamic properties, hydrocarbons, petroleum fractions, group contributions, equivalent carbon number.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS ET NOTATIONS	19
INTRODUCTION GENERALE	25
Chapitre 1 LE PETROLE BRUT	
1.1 Généralités sur le pétrole brut	31
1.1.1 Introduction	31
1.1.2 Origine, prospection et production du pétrole brut	31
1.1.3 Le pétrole brut dans le monde	32
1.1.4 Le raffinage du pétrole brut	33
1.2 Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers	34
1.2.1 Constituants purs	34
1.2.1.1 Les hydrocarbures	34
1.2.1.2 Les composés autres que les hydrocarbures	35
1.2.2 Autres composés chimiques complexes	35
1.2.2.1 Les asphaltènes	36
1.2.2.2 Les résines	36
1.2.3 Classification des pétroles bruts	36
1.3 Analyse des pétroles bruts	36
1.3.1 Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers	38
1.3.1.1 Distillation TBP	38
1.3.1.2 Distillation ASTM D86	38
1.3.1.3 Distillation ASTM D1160	38
1.3.1.4 Distillation simulée	39
1.3.2 Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par la détermination de leurs propriétés physico- chimiques	39
1.3.2.1 Normes et spécifications des produits pétroliers	40
1.3.2.2 Caractéristiques liées à la volatilité	40
1.3.2.2.1 Tension de vapeur	40
1.3.2.2.2 Point éclair	40
1.3.2.3 Caractéristiques liées à la combustion	41
1.3.2.3.1 Pouvoir calorifique	41
1.3.2.3.2 Nombre d'octane	41
1.3.2.3.3 Nombre de cétane	42
1.3.2.3.4 Résidu conradson	42
1.3.2.4 Caractéristiques liées au transport et au stockage	42
1.3.2.4.1 Densité	42
1.3.2.4.2 Viscosité	43
1.3.2.4.3 Point de trouble et d'écoulement	43
1.3.2.5 Caractéristiques liées à la composition globale	44
1.3.2.5.1 Teneur en sédiments	44
1.3.2.5.2 Teneur en soufre	44
1.3.2.5.3 Teneur en sels	44
1.3.2.6 Caractéristiques spécifiques liées à la nature chimique	45
1.3.2.6.1 Point d'aniline	45
1.3.2.6.2 Indice de réfraction	45
1.3.3 Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses	45
1.3.3.1 Caractérisation par les techniques chromatographiques	45

1.3.3.2	Caractérisation par la spectrométrie de masse et le couplage chromatographie- spectrométrie de masse	47
1.3.3.3	Caractérisation par la spectrométrie Ultraviolet	47
1.3.3.4	Caractérisation par la spectrométrie infrarouge	48
1.3.3.5	Caractérisation par la résonance magnétique nucléaire	49
Chapitre 2	LES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MELANGES	
PARTIE A-	LA THERMODYNAMIQUE ET LE DOMAINE PETROLIER	53
A.2.1	Introduction à la thermodynamique	53
A.2.2	Les équations d'état	56
A.2.3	Loi des états correspondants	58
A.2.3.1	Introduction	58
A.2.3.2	Fondement théorique	58
A.2.3.3	Corrélations des états correspondants	59
A.2.3.3.1	Corrélations basées sur le facteur de compressibilité critique	59
A.2.3.3.2	Corrélations basées sur le facteur acentrique	60
A.2.4	Principe de contribution de groupes	61
A.2.4.1	Principe	61
A.2.4.2	Fondement thermodynamique	61
A.2.4.3	Corrélations de contribution de groupes	64
PARTIE B-	LES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES	65
B.2.1	Introduction	65
B.2.2	Les propriétés thermiques	65
B.2.2.1	Température d'ébullition	65
B.2.2.2	Tension de vapeur	67
B.2.2.3	Température de congélation	69
B.2.2.4	Chaleur de vaporisation	70
B.2.2.5	Facteur acentrique	72
B.2.3	Les propriétés critiques	75
B.2.4	Les propriétés de transport	80
B.2.4.1	Densité	80
B.2.4.2	Masse molaire	83
B.2.4.3	Volume molaire	83
B.2.4.4	Tension superficielle	84
B.2.4.5	Viscosité	86
B.2.5	Les propriétés optiques	91
B.2.5.1	Indice de réfraction	91
B.2.5.2	Indice de corrélation	91
B.2.6	Les propriétés thermodynamiques	93
B.2.6.1	Capacité calorifique	93
B.2.6.2	Enthalpie et enthalpie de formation	95
B.2.6.3	Entropie	96
B.2.6.4	Chaleur de combustion	96
B.2.7	Les propriétés spécifiques au pétrole brut	99
B.2.7.1	Facteur de caractérisation de Watson	99
B.2.7.2	Point d'aniline	99

B.2.7.3 Paramètre I/d	100
PARTIE C- METHODES EMPIRIQUES DE DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR FAMILLES CHIMIQUES	102
<i>Chapitre 3</i> NOUVELLES CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES POUR L'ESTIMATION DES PROPRIETES DES HYDROCARBURES PURS	
3.1 Introduction	107
3.2 Méthodologie	107
3.3 Les propriétés thermiques	111
3.3.1. Température d'ébullition	111
3.3.2. Température de congélation	114
3.3.3. Tension de vapeur	117
3.3.4. Enthalpie de vaporisation normale	122
3.3.5. Entropie de vaporisation normale	125
3.3.6. Facteur acentrique	128
3.4 Les propriétés critiques	131
3.4.1. Température critique	131
3.4.2. Pression critique	134
3.4.3. Volume critique	137
3.5 Les propriétés de transport	140
3.5.1. Masse volumique liquide à 20°C	140
3.5.2. Volume molaire liquide à 20°C	143
3.5.3. Tension superficielle à 20°C	146
3.6 Les propriétés optiques	149
3.6.1. Indice de réfraction à 20°C	149
3.6.2. Indice de corrélation I	152
3.7 Les propriétés thermodynamiques	155
3.7.1. Capacité calorifique standard du gaz parfait	155
3.7.2. Enthalpie de formation standard	158
3.7.3. Entropie standard du gaz parfait	160
3.7.4. Pouvoir calorifique supérieur standard	163
3.7.5. Pouvoir calorifique inférieur standard	166
3.8 Les propriétés spécifiques au pétrole brut	169
3.8.1. Facteur de caractérisation de Watson Kuop,	169
3.8.2. Paramètre I/d	172
3.9 Conclusion	175
<i>Chapitre 4</i> NOUVELLES METHODES DE CALCUL DES PROPRIETES DES MELANGES ET DES FRACTIONS PETROLIERES	
PARTIE A- DETERMINATION DES PROPRIETES DES MELANGES DE COMPOSITION FINIE - APPLICATION DES CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES	179
A.1. Introduction	179
A.2 Application des corrélations de contribution de groupes au calcul des propriétés des fractions légères du brut d'El-Agreb	179
A.3 Conclusion	181

PARTIE B- DETERMINATION DES PROPRIETES DES FRACTIONS PETROLIERES DONT LA COMPOSITION DETAILLEE N'EST PAS CONNUE	182
B.1. Introduction	182
B.2. Méthode basée sur la composition PNA	182
B.3. Méthode basée sur la simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples	184
B.3.1 Description de la procédure de simulation	184
B.3.2 Application de la procédure établie au calcul des propriétés des fractions pétrolières étroites du brut d'El Agreb	186
B.4. Méthode basée sur l'Equivalent CarbonNumber	189
B.4.1 Introduction	189
B.4.2 Présentation du paramètre "Equivalent Carbon Number"	189
B.4.3 Corrélation de l'Equivalent Carbon Number avec la température moyenne d'ébullition et la densité	190
B.4.4 Corrélation des propriétés des fractions pétrolières avec l'Equivalent Carbon Number	190
B.4.5 Application des corrélations établies au calcul des propriétés des fractions pétrolières étroites du brut d'El Agreb	192
B.5 Méthode graphique par l'utilisation de nomogrammes	194
B.6 Conclusion	202
CONCLUSION GENERALE	205
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	209
Annexe1 : Valeurs des contributions de groupes	221
Annexe 2 : Caractéristiques du pétrole brut d'El Agreb et des fractions étroites issues de sa distillation TBP	233
Annexe 3 : Calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges de composition finie	235
Annexe 4 : Calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières par la méthode de simulation de la composition	242
Annexe 5 : Calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières par la méthode de l'Equivalent Carbon Number	257
TRAVAUX PERSONNELS	271

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

ABREVIATIONS ET NOTATIONS



ABREVIATIONS

AAD (%)	: Average Absolute Deviation (%)
AD (%)	: Absolute Deviation (%)
AFNOR	: Association Française de Normalisation
API	: American Petroleum Institute
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BP	: Boiling Point
CEN	: Comité Européen de Normalisation
CERA	: Cambridge Energy Research Associates
CFR	: Cooperative Fuel Research
CPG	: Chromatographie en Phase Gazeuse
CPL	: Chromatographie en Phase liquide
Dev(%)	: Déviation ou erreur relative en pourcentage
DIN	: Deutshes Institut fur Normung
DIPPR	: Design Institute for Physical Property Data
ECN	: Equivalent Carbon Number
Eq.	: Equation
FBP	: Final Boiling Point
FP	: Fraction Pétrolière
GPL	: Gaz de Pétrole Liquéfiés
IANOR	: Institut Algérien de Normalisation
IBP	: Initial Boiling Point
IP	: Institute of Petroleum from England
IR	: Infrarouge
ISO	: International Standard Organization
MAD (%)	: Maximum Absolute Deviation
MON	: Motor Octane Number
MS	: Mass Spectrometry
Nb.	: Nombre
NF	: Normes Françaises
PNA	: Paraffines- Naphtènes- Aromatiques
PVT	: Pression- Volume- Température
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RON	: Research Octane Number
RT	: Retention Time
SARA	: Saturés- Aromatiques- Résines- Asphaltènes
SI	: Système International
TBP	: True Boiling Point
Tep.	: Tonnes équivalent pétrole
TRC	: Thermodynamic Research Center
UOP	: Universal Oil Products
UV	: Ultra- Violet

NOTATIONS

A	: surface d'un liquide
API	: densité définie par l'American Petroleum Institute
CH	: rapport massique carbone/ hydrogène
C_p	: capacité calorifique à pression constante
$C_p^{\circ 298K}$: capacité calorifique standard à pression constante du gaz parfait
C_v	: capacité calorifique à volume constant
d	: densité
d_4^{15} ou d_{15}	: densité ou masse volumique liquide à 15°C
d_4^{20} ou d_{20}	: densité ou masse volumique liquide à 20°C
E	: niveau énergétique d'un système
F	: fonction mathématique
F_{obj}	: fonction objective
G	: énergie libre de Gibbs
H	: enthalpie d'un système
H_{comb}	: chaleur de combustion
ΔH_v	: enthalpie de vaporisation
H_f	: enthalpie de formation
$H_f^{\circ 298K}$: enthalpie de formation standard du gaz parfait
I	: indice de corrélation de Huang
k	: constante de Boltzmann
k_{IJ}	: coefficients d'interactions binaires
Kuop	: facteur de caractérisation de Watson
m	: fraction massique
M	: masse molaire
N	: nombre de composés dans un mélange
n	: nombre de moles, de molécules ou de groupements chimiques
n_{20} ou n_D^{20}	: Indice de réfraction à 20°C
Nc	: nombre d'atomes de carbone
NO	: nombre d'octane
P	: pression
\bar{P}	: probabilité d'un système de se trouver dans un état d'énergie E donné
[P]	: parachor
PA	: point d'aniline
P_c	: pression critique
PCI	: pouvoir calorifique inférieur
PCS	: pouvoir calorifique supérieur
P_r	: pression réduite
P^{vap}	: tension de vapeur
Q	: quantité de chaleur
R	: constante des gaz parfaits
r	: distance entre les centres d'attraction de deux molécules
R_f	: réfraction molaire
R_i	: refractivity intercept
S	: entropie d'un système
$S^{\circ 298K}$: entropie standard du gaz parfait
SpGr ou $SpGr_{60}^{\circ}$: specific- gravity à 60°F/60°F
S_v	: entropie de vaporisation

T	: température
T _b	: température d'ébullition
T _c	: température critique
T _{cg}	: température de congélation
T _{mav}	: température moyenne d'ébullition
T _{nf}	: fonction du point d'ébullition et de l'indice de réfraction
T _r	: température réduite
U	: énergie interne d'un système
V	: volume
v	: fraction volumique
V _c	: volume critique
V _M	: volume molaire
V _{M 20°C}	: volume molaire à 20°C
w	: coefficient d'expansion liquide
W	: travail
X	: fraction massique, molaire ou volumique
x	: fraction molaire
Z	: facteur de compressibilité
\bar{Z}	: fonction de partition
Z _c	: facteur de compressibilité critique
Z _{RA}	: facteur de compressibilité de Rackett

Lettres grecques

$\Delta\theta_i$: contribution du groupement i à la propriété θ
ϵ	: énergie de cohésion
η	: viscosité dynamique
λ	: enthalpie de changement d'état
μ	: viscosité cinématique
θ	: propriété physique donnée
σ	: tension superficielle
ω	: facteur acentrique

Indices

A	: aromatique
c	: relatif à une propriété critique
cal	: valeur calculée
exp	: valeur expérimentale
FP	: fraction pétrolière
G	: gaz
I	: relatif à un constituant donné
i	: relatif à un groupement chimique
L	: liquide
m ou mel	: relatif à un mélange
mass	: massique
mol	: molaire
N	: naphène
P	: paraffine
r	: relatif à une propriété réduite
S	: solide
V	: vapeur
vol	: volumique

مدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges est indispensable dans l'ensemble des métiers de l'industrie pétrolière : de l'exploitation du pétrole brut, en passant par son transport, jusqu'à son traitement en raffinage et en pétrochimie. En effet, le dimensionnement des équipements, le calcul des bilans de matière et de chaleur, ainsi que la simulation des procédés et leur optimisation, supposent que soient connus ces paramètres.

Cette connaissance découle généralement des méthodes expérimentales dont la plupart sont normalisées. Cependant, les limitations que présentent l'expérience, à savoir le temps de manipulation plus ou moins long et surtout le coût onéreux des équipements, font que, l'ingénieur en raffinage ou le chercheur a souvent recours aux méthodes prédictives qui permettent d'estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût.

Les propriétés d'un grand nombre d'hydrocarbures purs ont été mesurées depuis une cinquantaine d'années et certaines fois estimées puis compilées dans des banques de données. Parmi les compilations les plus utilisées dans l'industrie des hydrocarbures, nous citons celles de Reid, Prausnitz et Sherwood (1977) ou Reid, Prausnitz et Poling (1987), la compilation de l'API développée par l'American Petroleum Institute ou encore celles du DIPPR développée par l'American Institute of Chemical Engineering de Pennsylvanie et de TRC développée par The Thermodynamic Research Center du Texas.

S'agissant des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières, les données spécifiques sont rares, voire inexistantes. Un très grand nombre de modèles numériques sont alors proposés dans la littérature pour prédire leurs propriétés, mais également celles des hydrocarbures purs. Ces méthodes à caractère théorique, empirique ou les deux à la fois, se distinguent par l'étendue de leur domaine d'application, leur précision, leur support théorique et bien évidemment leur complexité. Des logiciels de simulation tels que PRO2, ASPEN+ ou encore HYSIM intégrant certaines de ces méthodes ont été développés et, de ce fait, les méthodes qui semblent relativement complexes, deviennent facilement exploitables par ordinateur. Cependant, la précision de ces méthodes n'est jamais indiquée dans ce type de programmes et les banques de données utilisées ne sont point accessibles.

Parmi les méthodes de prédiction qui ont connu une grande application, notamment dans l'industrie pétrolière, les méthodes dites des états correspondants et celles basées sur la structure chimique et plus communément désignées sous le nom de méthodes de contribution de groupes, ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont donné lieu à un foisonnement de publications et ce, depuis plus d'un demi-siècle.

Pour aller plus loin dans ces travaux, l'étude qui nous a été confiée dans le cadre de cette thèse a pour objectif principal, la mise au point de nouveaux modèles numériques et graphiques pour la prédiction d'une vingtaine de propriétés physiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières.

Le présent rapport de thèse comporte quatre grands chapitres :

Le chapitre 1 expose d'une manière succincte des généralités sur le pétrole brut et l'industrie du raffinage. Une description de cette matière première du point de vue composition chimique est également présentée, suivie des méthodes d'analyses physiques et chimiques auxquelles le raffineur fait appel, pour la mise en œuvre optimale des bruts qu'il a à traiter, ou encore, le chercheur, dans sa perpétuelle quête à caractériser ces mélanges complexes, dans le but d'identifier le maximum de leurs composants.

Le *chapitre 2* est scindé en trois parties :

Dans la première partie de ce chapitre, quelques concepts de base de la thermodynamique classique sont brièvement rappelés. Un paragraphe est consacré aux équations d'état aux nombreuses applications, notamment dans la résolution des problèmes d'équilibres liquide-vapeur fréquemment rencontrés lors de la production du pétrole brut, mais aussi lors des opérations unitaires conduisant à des séparations de phases. Nous avons ensuite montré l'intérêt de la loi des états correspondants et du principe de contribution de groupes, deux concepts très utilisés dans la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Dans la deuxième partie, nous avons abordé le problème de la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs, des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières. Tout au long de cette partie, nous avons présenté plus d'une vingtaine de propriétés que nous avons classées en six familles : thermiques, critiques, de transport, optiques, thermodynamiques et spécifiques. Pour chaque propriété, une définition ainsi qu'un fondement thermodynamique sont donnés. Les méthodes expérimentales, quand elles existent, sont également présentées, suivies des méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent de prédire ces paramètres rapidement dans le cas des corps purs, puis des mélanges simples de compositions finies et enfin des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières.

La troisième partie traite quant à elle des méthodes empiriques de détermination de la composition par familles d'hydrocarbures des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

Les *chapitres 3 et 4* regroupent les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche.

Le *chapitre 3* concerne l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs. Dans cette partie de l'étude, nous avons tenté de remédier aux insuffisances de la plupart des corrélations de contribution de groupes de la littérature et qui consistent en leur échec à distinguer entre les différents isomères notamment les isomères de position, mais aussi dans la prédiction des propriétés des composés à nombres d'atomes de carbone élevés. Dans un tel contexte, nous avons proposé une nouvelle corrélation empirique « généralisée » de contribution de groupes pour l'estimation d'une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs. Comparée à d'autres méthodes de contribution de groupes de la littérature, la méthode établie a enregistré pour la majorité des propriétés de meilleurs résultats en termes de déviations standards moyennes.

Le *chapitre 4* a porté sur l'application des corrélations établies au calcul des propriétés moyennes des mélanges et des fractions pétrolières. Ainsi, les mélanges ont fait l'objet d'une première partie et les fractions d'une deuxième. Dans cette dernière partie, trois méthodes de calcul des propriétés des fractions pétrolières sont présentées.

La première méthode, connue depuis plus d'une vingtaine d'années, consiste à traiter la fraction pétrolière tel un mélange ternaire, composé d'une paraffine, d'un naphène et d'un aromatique. Le calcul de la propriété moyenne de ce mélange est basé sur l'hypothèse de l'additivité des propriétés.

La deuxième méthode que nous avons élaborée dans le cadre de cette recherche, consiste en l'établissement d'une procédure de caractérisation des fractions qui permet de les simuler par des mélanges simples de compositions finies. Par la suite, les corrélations de contribution de groupes établies dans le cas des hydrocarbures purs sont utilisées pour évaluer

les propriétés des différents constituants des mélanges simulés en appliquant des règles de mélange conventionnelles.

Enfin, la troisième méthode a également été élaborée en vue de calculer les principales propriétés des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP des pétroles bruts en se basant sur un nouveau paramètre appelé Equivalent Carbon Number ou ECN. Ce dernier, nous l'avons défini pour représenter le nombre d'atomes de carbone moyen d'une fraction pétrolière au même titre que le nombre d'atomes de carbone d'un corps pur. Par la suite, et par analogie aux corrélations de la littérature qui relie les propriétés des corps purs à leurs nombres d'atomes de carbone, nous avons établi des corrélations similaires donnant les propriétés des fractions pétrolières connaissant simplement leur ECN. Les relations ainsi établies ont également été traduites graphiquement sous forme de nomogrammes qui permettent d'accéder aux différentes propriétés par simple lecture.

La bibliographie comprend trois parties : une première liste comprenant les publications scientifiques auxquelles il est fait référence lors de la présentation des méthodes de caractérisation expérimentales ou de calcul. La deuxième liste indique les bases de données numériques consultées ou utilisées pour réaliser ce travail. Enfin, dans la troisième liste, nous avons rassemblé l'ensemble des ouvrages de bases consultés lors de la réalisation de cette recherche et de la préparation de ce document.

Chapitre 1

LE PETROLE BRUT

1.1 Généralités sur le pétrole brut

1.1.1 Introduction

Le pétrole brut, du latin médiéval « *petroleum* », du latin classique « *petra* », (pierre), et « *oleum* », (huile), est une huile minérale naturelle, de couleur très foncée, douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée. Il se compose en presque totalité d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, et souvent d'un peu de soufre à l'état de combinaisons organiques et de traces de composés oxygénés et azotés.

Le pétrole brut est connu depuis la plus haute antiquité. Ainsi, le bitume est mentionné dans la Bible (Genèse VI, 13-14) pour enduire l'arche de Noé. Les peuples de Mésopotamie l'utilisaient comme mortier dans la construction ou pour calfater les navires. A la Renaissance, certains dépôts de surface étaient distillés en vue d'obtenir des lubrifiants et des produits médicinaux; mais, la véritable exploitation du pétrole brut ne commença que dans la seconde moitié du XIX^e siècle, lorsque le 27 Août 1859, le colonel Edwin Laurentine Drake procéda à des forages pour trouver la «nappe mère», origine des affleurements de pétrole de Pennsylvanie occidentale près d'Oil Creek, aux Etats Unis. Cet événement marqua le début de l'industrie pétrolière moderne.

Le pétrole fit rapidement l'objet de toute l'attention de la communauté scientifique, et des hypothèses furent émises quant à sa formation, sa remontée à travers les couches terrestres et son emprisonnement. Avec l'invention de l'automobile et les besoins en énergie issus de la première guerre mondiale, l'industrie du pétrole devint l'un des fondements de la société industrielle.

1.1.2 Origine, prospection et production du pétrole brut

L'origine du pétrole est, vraisemblablement, organique et marine. Il y a environ 500 millions d'années, les mers renfermaient peu de vie, puis ces mers peu profondes se sont enrichies en organismes aquatiques végétaux et animaux qui se sont accumulés en couches sédimentaires. Sous l'effet de la température, de la pression et des bactéries anaérobies, ce mélange se serait transformé en hydrocarbures liquides qui, sous l'effet du compactage provoqué par la sédimentation, ont migré pour imprégner des sables ou des roches poreuses et perméables tels que grès ou calcaires. Les gisements se localisent toujours en un point singulier ou dans une anomalie naturelle de ces roches, que l'on appelle roche réservoir. Une couche perméable, marne ou argile, par exemple, formant piège, permet l'accumulation des hydrocarbures et les empêche ainsi de s'échapper. Les pièges sont le plus souvent constitués par des anticlinaux, des dômes de sel ou des failles, qui permettent d'amener un terrain imperméable en face de la roche magasin. Le pétrole se présente le plus souvent surmonté d'une couche d'hydrocarbures gazeux et se situe généralement au dessus d'une couche d'eau salée plus dense que lui.

La prospection ou l'exploration du pétrole brut pour la recherche de nouveaux gisements, comporte deux phases :

- La première constituée par les études géologiques et géophysiques qui doivent permettre d'identifier les zones potentielles. Ainsi, la cartographie de surface des affleurements de lits sédimentaires rend possible l'interprétation des caractéristiques de sous- surfaces. Cette approche est complétée par les informations obtenues par l'analyse des prélèvements d'échantillons ou de carottes des couches du sous- sol. De plus, des techniques sismiques de plus en plus sophistiquées, comme la réflexion et la réfraction des ondes sonores propagées à

travers la terre, révèlent des détails de la structure et de l'interrelation des différentes couches des sous- surfaces.

- La seconde étape de la prospection est le forage d'un puits d'exploration qui reste le seul moyen conduisant à une certitude quant à la présence d'hydrocarbures. Il consiste à réaliser un puits de diamètre décroissant (souvent de 90 à 15 cm) jusqu'aux couches supposées pétrolifères. Les profondeurs de forage peuvent dépasser 10 000 m, mais se situent plus fréquemment entre 1500 et 3500 m. Lorsque le gisement se révèle commercialement exploitable, d'autres puits de développement sont forés afin de drainer une quantité maximale d'hydrocarbures.

Par simple décompression d'un puits, on ne récupère qu'une très faible proportion des quantités d'hydrocarbures en place. On peut cependant accroître sensiblement cette proportion grâce aux possibilités de stimulation (acidification, fracturation) et/ou d'activation (pompage, gas- lift) du gisement. Ce type de récupération, qui ne met en œuvre que l'énergie propre du réservoir imprégné et de son aquifère, est souvent qualifié de primaire. Pour améliorer le taux de récupération, et prolonger la durée de production, l'industrie pétrolière a mis au point des méthodes de renforcement de production. Actuellement, l'injection d'eau ou de vapeur sont les deux modes de récupération secondaires les plus utilisés.

1.1.3 Le pétrole brut dans le monde

Depuis que l'homme a découvert les combustibles fossiles, la consommation de l'humanité en énergie n'a cessé d'augmenter. Aujourd'hui, nous consommons sept fois plus d'énergie fossile par personne que dans les années 90. Ces énergies, en particulier le pétrole brut, ont largement contribué à l'essor économique des pays industrialisés.

Les réserves mondiales de pétrole brut prouvées au 1^{er} janvier 2003 ont été évaluées à 165.4 milliards de tonnes équivalent pétrole (tep). Au rythme actuel de la consommation, ces réserves couvriraient les besoins pour les quarante prochaines années. 56.5% des réserves mondiales se concentrent au moyen orient, principalement en Arabie saoudite et en Irak et, à un degré moindre, au Koweït, en Iran et dans les Emirats Arabes Unis. Le reste des réserves est réparti entre l'Amérique du nord (17.7%), l'Amérique latine (8.1%), l'ex. URSS (6.4%), l'Afrique (6.4%), l'Extrême Orient et l'Océanie (3.2%) et enfin l'Europe avec 1.6% (Source: Oil and Gas Journal, 2002).

La production mondiale de pétrole brut s'est accrue pratiquement sans interruption ces dernières années pour s'établir au niveau de 76.59 millions de barils/ jour (Mb/j) en 2002. Parallèlement le nombre de pays producteurs a augmenté, mais la majeure partie de la production provient d'un petit nombre d'entre- eux, tels que l'ex. URSS (9.37 Mb/j), l'Arabie Saoudite (7.38 Mb/j), le Mexique (3.59 Mb/j), la Norvège (3.33 Mb/j), le Venezuela (2.29 Mb/j), l'Irak (2.01 Mb/j) et le Koweït (1.60 Mb/j) (Source : AIE- Monthly Oil Market Report- Août 2003).

Les pays qui produisent le plus ne sont pas les plus industrialisés. De ce fait, il en résulte un déséquilibre de plus en plus profond entre la géographie de la production et celle de la consommation. Cette dernière est restée pratiquement stable ces dernières années, elle est de l'ordre de 3468 millions de tonnes équivalent pétrole en 2002, ce qui représente un peu plus de 34% de la consommation totale en énergie. Pour la période 1990- 2002, c'est en Asie que la croissance de la consommation est la plus forte, en particulier du fait de la substitution du charbon en Chine.

A la question, quelle sera la principale source d'énergie dans les cinquante années à venir, le président de *Cambridge Energy Research Associates* (CERA), Monsieur Joe Stanislaw, a répondu que vraisemblablement, l'âge du pétrole ne s'achèvera pas par manque de pétrole, en référence à Cheikh Yamani, grand personnage de l'industrie, qui disait que « l'âge de pierre ne s'était pas achevé par manque de pierre... ». Au CERA, de nombreux scénarios ont été imaginés, mais, tous dépendent des politiques qui seront choisies et appliquées dans les différents pays. Le pic de production se situerait autour de 100.0 millions de barils par jour. Cet accroissement proviendra essentiellement du secteur des transports où le pétrole brut est consommé pour moitié (voitures, camions et avions) et pour lesquels il n'existe pas de produits de remplacement valables.

Toutes les études de prospective énergétique menées à l'horizon 2030 convergent sur un maintien de la part du pétrole dans le bilan énergétique mondial à hauteur de 40% et sur une forte croissance de la demande pétrolière (+60%) d'ici 2030.

Le pétrole brut a longtemps été une énergie à bon marché, ce qui contribue à expliquer sa part longtemps croissante et encore prépondérante dans le bilan énergétique mondial. Le prix de revient de production d'un baril de pétrole brut varie entre 5 et 10\$, il est vendu en moyenne à 20\$ le baril. L'évolution du prix du baril de pétrole brut est sans rapport avec celle des coûts d'extraction, c'est un prix essentiellement "politique", que les pays industrialisés refusent à indexer sur les prix des produits manufacturés et sur l'inflation, comme d'ailleurs celui pratiqué à la consommation après raffinage. Pour la commission européenne, la limitation de la volatilité des prix pétroliers dépend essentiellement du renforcement du système de stocks de sécurité et d'un approfondissement du dialogue entre pays producteurs et consommateurs. Le défi de la géopolitique est d'arriver à ce résultat.

1.1.4 Le raffinage du pétrole brut

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en œuvre pour transformer et traiter, au moindre coût, le pétrole brut et fabriquer, à partir de ce dernier, toute une gamme de produits : essence, diesel, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie, carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc. Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire, en laboratoire, permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un nouveau pétrole brut. Ainsi, un brut "léger", c'est-à-dire de faible densité, produira plus d'essence; un brut "lourd" produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes.

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstitution des molécules du pétrole brut en vue de la fabrication des produits désirés. L'opération fondamentale du raffinage est la distillation fractionnée continue dont la plupart des produits font, ensuite, l'objet de traitements supplémentaires pour en améliorer la qualité tels que : le reformage catalytique de l'essence lourde et l'hydrodésulfuration du gasoil. On obtient finalement toute une série de produits répondant aux besoins des consommateurs : le marché étant de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes, Il arrive alors que les quantités ainsi produites soient insuffisantes. Il est alors nécessaire d'adjoindre aux procédés de raffinage classiques, des unités de conversion de type craquage catalytique ou thermique ou hydrocraquage, qui permettent d'obtenir des quantités supplémentaires en produits légers à partir de la dissociation des structures moléculaires des produits lourds. Des procédés de types nouveaux ont été introduits dans le raffinage moderne

permettant la synthèse de composés ou de coupes étroites à partir des produits issus des opérations de conversion.

L'industrie du raffinage a accompagné le développement spectaculaire de l'industrie de l'automobile au cours de la deuxième moitié du siècle dernier. Ainsi, après avoir gagné un défi dans les années 70 et 80, en élevant l'indice d'octane des essences et en produisant plus de produits blancs, l'industrie du raffinage s'est attelée à produire des carburants propres sans plomb. Le nouveau millénaire accentue les défis de cette industrie qui doit faire face à de nouvelles contraintes de type financières, technologiques et surtout environnementales de plus en plus restrictives. Pour conjuguer développement et environnement, un certain nombre d'actions ont été menées par les états en concertation avec les acteurs concernés. C'est ainsi que les qualités des carburants sont constamment améliorées, avec des réductions de certains éléments et l'élimination d'autres plus nuisibles. A titre d'exemple, les teneurs en soufre tolérées dans les carburants ont été divisées par dix sur les vingt dernières années.

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ses schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux spécifications, d'où l'importance de pouvoir prévoir les rendements en divers produits et leurs qualités. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées. A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes expérimentales et ce, particulièrement dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables.

1.2 Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers

1.2.1 Constituants purs

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, où la fraction contenant les heptanes et plus lourds est relativement importante. L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés et la difficulté de leur description croissent avec le nombre d'atomes de carbone.

1.2.1.1 Les hydrocarbures

Il est clairement établi que les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont construits à partir de trois sortes seulement de composants de base que sont les groupes paraffiniques, cycloparaffiniques (naphténiques) et aromatiques.

Hydrocarbures paraffiniques : appelés aussi alcanes, ces hydrocarbures sont des composés saturés dans lesquels les atomes de carbone peuvent être structurés en chaînes droites ou branchées. Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Les chaînes droites sont dites normales, quant aux chaînes branchées, elles contiennent deux ou plusieurs groupements méthyl (CH_3) et sont appelées isomères.

Les composés du méthane au butane (C_1 à C_4) sont gazeux à température ambiante. A partir de 5 atomes de carbone les composés sont liquides et au delà de 18 atomes de carbone, ils sont solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une

très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc... des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les isomères ont des propriétés inférieures à celles des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

- **Hydrocarbures naphéniques** : Ce sont des composés cycliques saturés. Les cycles les plus communément rencontrés dans les pétroles bruts sont les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de ces hydrocarbures est C_nH_{2n} .
- **Hydrocarbures aromatiques** : Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure. Leur formule générale est C_nH_{2n-6} . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie. Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

1.2.1.2 Les composés autres que les hydrocarbures

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faible quantités comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques:

- **Les composés soufrés** : le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut. Le soufre peut être présent sous forme inorganique tels que l'hydrogène sulfuré H_2S et l'oxysulfure de carbone COS, ou engagé dans des molécules organiques tels que les sulfures R-S-R, les disulfures R-S-S-R, les thiols ou mercaptans RSH et les thiophènes et leurs dérivés lorsque l'atome de soufre est inséré dans les cycles aromatiques.
- **Les composés oxygénés** : les naphènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.
- **Les composés azotés** : l'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.
- **Les composés organo- métalliques** : les pétroles bruts renferment également des composés organo- métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

1.2.2 Autres composés chimiques complexes

Ces composés sont présents dans les fractions les plus lourdes du pétrole et se forment par oxydation des grosses molécules polyaromatiques concentrées en hétéroéléments.

1.2.2.1 Les asphaltènes : ce sont des particules de type colloïdale, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 1000 à 10 000. Ils sont présents dans les pétroles bruts sous forme de suspensions. Au laboratoire, ils sont précipités à l'heptane normal, la partie soluble étant constituée par les maltènes. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.

1.2.2.2 Les résines : ces produits sont obtenus par chromatographie en phase liquide en éluant avec des solvants très polaires la partie du brut soluble dans le n- heptane. Les résines sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué, leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1000.

1.2.3 Classification des pétroles bruts

La variation énorme dans la composition chimique des pétroles bruts rend très difficile une classification unique de ces fluides.

La caractérisation la plus grossière est la classification en pétroles « légers », « moyens » et « lourds ». Ce type de classification fait intervenir la masse volumique ou la densité API des pétroles. D'une manière approximative, les pétroles bruts dont les densités sont comprises entre 0.77 et 0.84 sont dits légers. Ceux dont les densités sont comprises entre 0.84 et 0.89 sont appelés pétroles moyens. Enfin, les pétroles dont les densités sont supérieures à 0.89 sont dits pétroles lourds.

Un autre type de classification est basé sur le caractère dominant, à savoir la répartition des trois familles chimiques principales qui les constituent : paraffinique, naphénique et aromatique.

Dans son ouvrage sur l'industrie du raffinage, Normand (1977) présente la classification de SACCHANNEN qui classe les bruts en trois catégories : bruts paraffiniques, bruts naphéniques et bruts asphaltiques.

Plus tard, Wauquier et ses collaborateurs (1994) ont défini onze groupes différents de pétroles bruts d'après la masse volumique de la coupe essence lourde et celle du résidu de distillation à une température d'ébullition supérieure à 350°C.

Ces différentes classifications restent cependant assez imprécises, d'où l'introduction par les chercheurs d'autres critères pour discriminer entre les différents types de pétroles bruts. IL s'agit du facteur de caractérisation Kuop, de l'indice de corrélation de Huang ou encore du facteur I/d (rapport de l'indice de corrélation et de la densité) que nous verrons en détail ultérieurement.

1.3 Analyse des pétroles bruts

La diversité des pétroles bruts et des produits qui en dérivent ainsi que la complexité de leurs compositions, entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées, d'où la nécessité d'une caractérisation de ces produits par la détermination de leurs propriétés d'usage et de leur compositions.

L'analyse des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues fait intervenir différentes techniques de fractionnement et d'analyses physiques et chimiques. Le schéma de la figure 1.1 illustre les différentes méthodes mises en œuvre pour une connaissance approfondie d'un pétrole brut.

Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement les méthodes expérimentales de fractionnement et d'analyse des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Les méthodes prédictives de détermination des leurs propriétés physiques et thermodynamiques ainsi que celles donnant leurs compositions seront quant à elles abordées dans le chapitre 2.

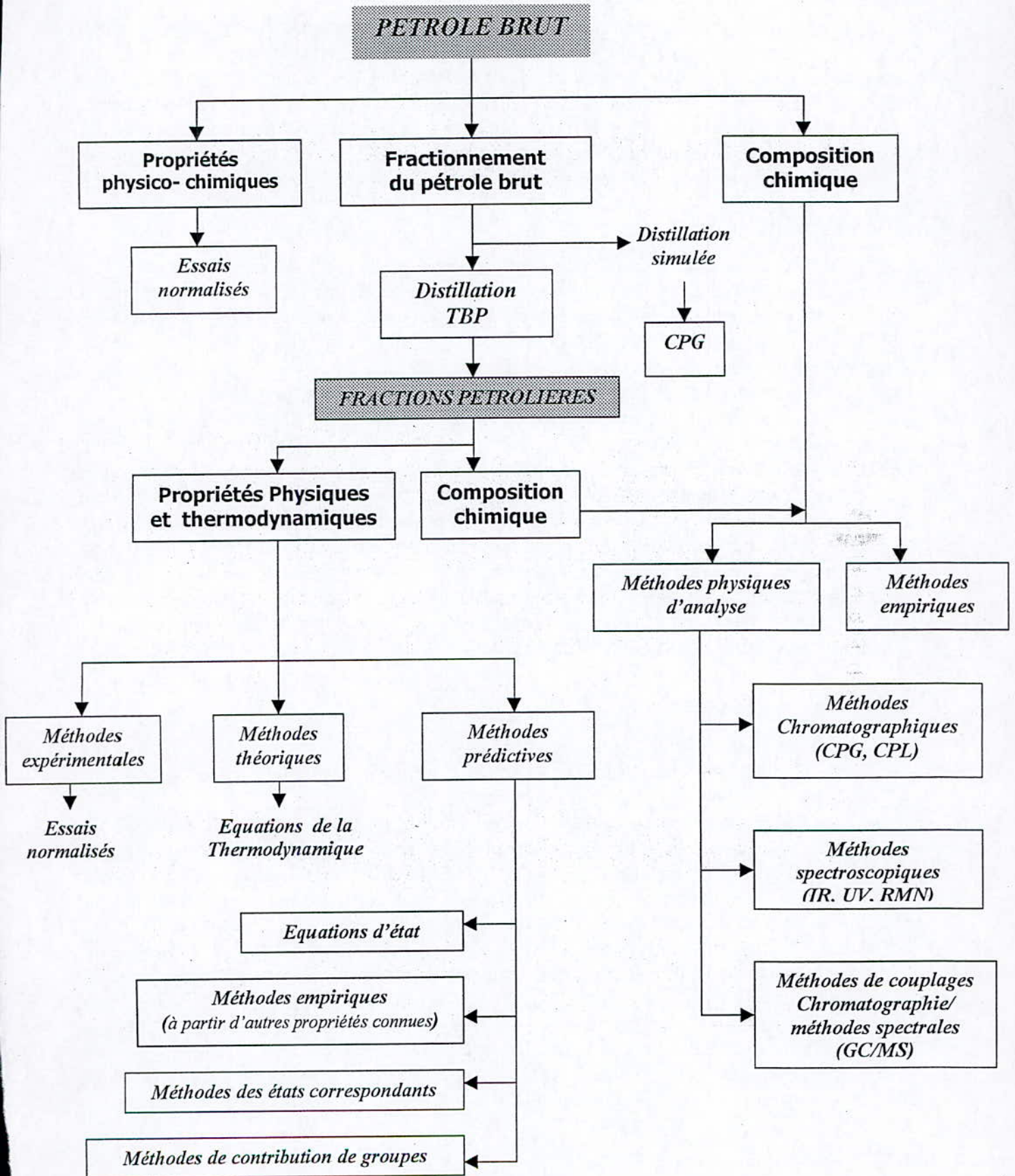


Figure 1.1 Schéma général d'évaluation d'un pétrole brut

1.3.1 Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers

Les pétroles bruts et produits pétroliers formant un continuum d'espèces chimiques depuis les gaz jusqu'aux produits les plus lourds, il est évidemment impossible, vue leur complexité, d'identifier leurs composants. Différentes techniques de fractionnement sont alors mises en œuvre pour la caractérisation de ces produits, elles font l'objet de protocoles normalisés. Certaines sont préparatives et destinées à séparer des fractions pour des analyses ultérieures, d'autres sont analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle-même en évaluant le rendement en différentes coupes.

1.3.1.1 Distillation TBP

La distillation T.B.P (True Boiling Point) permet de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent, d'où son nom. C'est une distillation préparative de laboratoire. Elle fait l'objet de la méthode ASTM D 2892 et s'applique aux pétroles bruts stabilisés et aux fractions ayant un point initial d'ébullition inférieur à 400°C.

Ce test consiste à distiller, dans une colonne de 15 plateaux théoriques et un taux de reflux de 5:1, un volume de produit allant de 0.5 à 30 litres. La distillation est menée sous la pression atmosphérique jusqu'à environ 320°C dans le bouilleur, puis sous une pression réduite jusqu'à 2 mm de mercure et ce, afin d'éviter les risques de craquage thermique des molécules d'hydrocarbures. La distillation ainsi menée, permet de recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et un résidu sous vide. La présentation des résultats consiste à tracer la courbe de distillation reliant la température d'ébullition en fonction soit du % poids soit du % volume recueilli. Cette courbe reflète le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le pétrole brut. Sa détermination est primordiale lors de l'évaluation d'un nouveau pétrole brut, de même qu'elle constitue pour le raffineur, un outil indispensable pour définir les conditions de soutirage de la colonne de distillation.

1.3.1.2 Distillation ASTM D 86

Cette distillation s'applique à tous les types de produits pétroliers à l'exception des gaz de pétrole liquéfiés et des bitumes. Elle fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D86 (NF M 07-002).

Ce test standard consiste en la distillation de 100 ml de produit dans des conditions standards. Les vapeurs formées sont refroidies et condensées dans un tube baignant dans de la glace puis récupérées dans une éprouvette graduée. Les températures et les volumes de condensats correspondants sont notés et reportés sous forme graphique : température d'ébullition en fonction du volume distillé. Les températures initiale et finale ainsi que celles correspondants à tous les 10% distillés sont reportées : le point initiale (IBP) correspondant à l'apparition de la première goutte de condensat et le point final (FBP) correspond à la température maximale notée durant le test.

La distillation ASTM d'un produit pétrolier est moins sélective que les autres types de distillation. Néanmoins, elle présente l'avantage d'être rapide et nous renseigne sur la volatilité des constituants présents dans le mélange distillé.

1.3.1.3 Distillation ASTM D 1160

L'ASTM D 1160 est une méthode standard qui s'applique aux produits pétroliers lourds susceptibles de se décomposer par craquage thermique, sous l'effet de la température élevée, lorsqu'ils sont distillés à la pression atmosphérique. L'échantillon est distillé à des

températures prédéterminées et très précisément contrôlées sous des pressions de 50 à 1 mm de mercure. Cette distillation permet de tracer une courbe de distillation reliant le volume distillé au point d'ébullition corrigé pour être ramené à la pression atmosphérique.

1.3.1.4 Distillation simulée

La distillation simulée est une technique analytique qui permet, à partir du chromatogramme de l'échantillon, de tracer la courbe de distillation d'un produit pétrolier (corrélation entre pourcentage distillé et point d'ébullition). Les différents composés contenus dans le produit à distiller sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse. La phase stationnaire de type apolaire permet la séparation des constituants selon leur point d'ébullition. La correspondance entre les temps de rétention (RT) et les températures d'ébullition (BP) est établie par une calibration réalisée avec un mélange connu de n-paraffines. Les conditions de l'analyse chromatographique, en particulier le débit du gaz vecteur et la programmation de température, doivent être judicieusement choisis de telle manière que la fonction $BP = f(RT)$ reste linéaire sur tout l'intervalle de temps durant lequel l'élution a lieu.

L'utilisation de cette technique dans les laboratoires de l'industrie pétrolière est de plus en plus répandue. Ses applications ont connu un développement très rapide dû essentiellement à l'évolution sans cesse croissante enregistrée dans le traitement des données issues des procédés analytiques. Tout ceci a conduit à un gain de temps considérable ainsi qu'à l'amélioration de la précision des résultats, comparativement aux distillations conventionnelles. La distillation simulée s'applique à tous les types de produits pétroliers, des essences aux résidus. De nombreuses procédures sont disponibles et ne cessent d'être améliorées:

ASTM D 3710 : s'applique aux produits dont le point final est inférieur ou égal à 260°C;

ASTM D2887 : s'applique aux produits dont les points d'ébullition sont supérieures à 38°C et des points finaux de 538°C au maximum. Les résultats fournis par cette méthode sont équivalents à ceux obtenus par la distillation TBP.

1.3.2 Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par la détermination de leurs propriétés physico- chimiques

Une des étapes de l'analyse d'un pétrole brut et des produits pétroliers qui en sont issus consiste à examiner ces derniers sous l'angle de leurs propriétés physico-chimiques de façon à rassembler le maximum d'informations susceptibles de nous renseigner sur la nature de leurs composants.

1.3.2.1 Normes et spécifications des produits pétroliers

L'industrie du pétrole étant dans son ensemble une industrie à caractère international, il est devenu nécessaire de pouvoir parler un même langage entre pétroliers de différents pays. La standardisation des méthodes de mesure des propriétés des produits pétroliers s'est révélée indispensable pour obtenir la répétabilité des mesures dans un même laboratoire et la reproductibilité entre différents laboratoires à travers le monde.

Ces tests standards ou méthodes normalisées sont établis par des organismes internationaux et constituent l'ensemble des prescriptions techniques auxquelles doit se référer impérativement l'opérateur pour contrôler la qualité des produits dont on veut unifier l'emploi ou assurer l'interchangeabilité. Ces méthodes sont élaborées par des bureaux de normalisation professionnels, après soumission à enquête publique et homologation par le commissariat général à la normalisation.

Parmi ces organismes, nous citons:

A.S.T.M.	: American Society for Testing and Materials
I.P.	: Institute of Petroleum from England
I.S.O.	: International Standard Organization
A.F.N.O.R	: Association Française de Normalisation
D.I.N	: Deutsches Institut für Normung
U.O.P	: Universal Oil Product from USA
IANOR	: Institut Algérien de Normalisation

Il existe deux types de normes sur les produits pétroliers:

- les normes de classification et de caractérisation, semblables aux spécifications mais leur respect n'est pas imposé par la loi ;
- et les normes de tests et de méthodes d'essais.

Les produits pétroliers doivent répondre à des spécifications ou caractéristiques de qualité, définies par les autorités locales d'un pays. Ces spécifications ne sont pas nécessairement équivalentes dans tous les pays, elles varient en fonction des conditions locales et sont généralement liées à l'usage. Il existe plusieurs types de spécifications des produits pétroliers. Elles peuvent être administratives ou douanières. Les premières régissent les caractéristiques que doivent respecter les produits sur l'ensemble d'un territoire, les secondes prévoient quant à elles les caractéristiques des produits ayant une incidence fiscale.

En raison de l'évolution des besoins des utilisateurs, de l'évolution des techniques et des réglementations, les normes et les spécifications sont en constante évolution et sont, par conséquent, sans cesse remises à jour.

1.3.2.2 Caractéristiques liées à la volatilité

1.3.2.2.1 Tension de vapeur

Cette caractéristique fait l'objet d'un test standard relatif à la mesure de la tension de vapeur Reid d'un produit pétrolier (ASTM D 323, AFNOR NF M07-007). Il consiste en la mesure de la pression absolue produite par les vapeurs régnant au dessus d'un liquide contenu dans une bombe standardisée à 37.8°C (100°F). La valeur de la tension de vapeur Reid est directement fonction de la teneur en produits volatiles contenus dans un produit. Sa connaissance est nécessaire lors du stockage et du transport des produits pétroliers.

1.3.2.2.2 Point éclair

Le point éclair est la température minimale à laquelle un produit pétrolier, lorsqu'il est chauffé, s'enflamme au contact d'une source (flamme). La méthode expérimentale qui permet sa détermination consiste à chauffer dans un creuset ouvert ou fermé, à vitesse déterminée, un échantillon de produit jusqu'à ce qu'une petite quantité des vapeurs formées explosent au contact d'une flamme de veilleuse. Cet essai est régi par plusieurs normes spécifiques à chaque type de produit:

Méthodes en vase clos:

IP 170- Abel (Point éclair inférieur à 55°C)

IP 34 et ASTM D 93- Pensky- Martens (Point éclair supérieur à 50°C)

NF M 07-036 - Luchaire (pour diesel et fuels)

ASTM D 56 (Point éclair inférieur à 93°C)

IP 113 et NF M 07-011 - Abel (pour les bitumes)

Méthode en vase ouvert:
ASTM D 92 - Cleveland (Point éclair supérieur à 80°C)

1.3.2.3 Caractéristiques liées à la combustion

1.3.2.3.1 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur libérée dans certaines conditions par la combustion d'un kilogramme de produit. Il s'exprime en Btu/Lb ou en Mega. Joule/Kg. Les normes ASTM D 240 et NF 07-030 décrivent une méthode de mesure de cette propriété en brûlant un échantillon de produit dans une bombe à oxygène appelée calorimètre. Le pouvoir calorifique est dit supérieur (PCS) si l'on suppose ramenés à 25°C tous les produits de la combustion, la vapeur d'eau étant alors condensée. Le pouvoir calorifique est inférieur lorsque tous les produits sont à l'état vapeur.

La différence entre les pouvoirs calorifiques de différents fuels dénote une différence dans la nature chimique des hydrocarbures constituant ces produits.

1.3.2.3.2 Nombre d'octane

Cette caractéristique concerne principalement les carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé. Le nombre d'octane (NO) permet de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation. Celle-ci est provoquée par la décomposition brutale de peroxydes, composés oxygénés instables formés lors de la combustion de l'essence, provoquant ainsi un bruit de choc sur la culasse et la tête du piston, semblable à un coup de marteau (cliquetis ou knock). Ce phénomène de détonation entraîne une surchauffe du moteur mettant ce dernier hors service.

Dans le but d'étudier les propriétés anti-détonantes d'une essence, un moteur d'essai appelé moteur CFR (Cooperative Fuel Research) a été mis au point en 1930. La procédure de mesure utilise deux carburants de référence choisis pour leur comportement extrême au point de vue détonation. Il s'agit du n-heptane, très détonant et auquel on attribue un nombre d'octane égal à 0 et de l'isooctane (2,2,4-triméthylpentane), très résistant et auquel un nombre d'octane égal à 100 est attribué. Ainsi, le nombre d'octane d'une essence est évalué à x si, dans le moteur CFR, il provoque un cliquetis équivalent à celui observé pour un mélange de x parties en volume d'isooctane et (100-x) parties de n-heptane.

Deux méthodes normalisées sont utilisées pour mesurer le nombre d'octane d'un carburant, il s'agit de la méthode Research (ASTM D 2699) et de la méthode Motor (ASTM D 2700). La principale différence entre ces deux méthodes réside dans la vitesse de rotation du moteur CFR qui est respectivement de 600 tr/mn et 900 tr/mn pour les méthodes Research et Motor. Notons que la valeur du nombre d'octane Motor (MON) est inférieure au nombre d'octane Research (RON).

Le nombre d'octane d'un produit pétrolier dépend de la structure chimique de ses constituants. En effet, les normales paraffines ont des NO faibles. Les isoparaffines, les oléfines et les aromatiques ont des NO élevés. Les naphthènes ont, quant à eux, des valeurs de NO intermédiaires. Ainsi, une essence de distillation directe possède un faible indice d'octane alors qu'une essence issue d'un reforming catalytique ou d'un cracking catalytique a un indice assez élevé.

1.3.2.3.3 Nombre de cétane

Au même titre que l'indice d'octane des essences, le nombre de cétane d'un gasoil a été introduit pour mesurer ses qualités de combustion dans la chambre de combustion d'un moteur diesel. Dans ce type d'engin, le combustible est injecté dans la chambre de combustion contenant de l'air chauffé durant la phase de compression. La combustion n'est pas instantanée, un délai s'écoule entre l'injection du combustible et le début de la combustion. Ce délai est appelé délai d'allumage et est caractéristique des qualités du combustible. Il ne doit pas être très court pour éviter que le gasoil s'enflamme au contact de l'injecteur qui chauffe et se cokéfie, de même qu'il ne doit pas non plus être trop long, car dans ces conditions, les gouttelettes de combustibles traverseraient la chambre de combustion sans s'enflammer et iraient s'écraser contre les parois chaudes en y laissant des dépôts.

Le délai d'allumage ne peut être mesuré directement. Les performances d'un carburant sont évaluées indirectement par la détermination de son nombre de cétane dans un moteur diesel CFR standard. Ce nombre correspond au volume x de cétane (nC_{16}) mélangé à $(100-x)$ parties en volume d'un composé aromatique (1-méthyl naphthalène) et qui a le même délai d'allumage dans le moteur CFR que le carburant testé. Cet essai fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D 613. Un gasoil riche en normales paraffines, possède un nombre de cétane élevé, contrairement à un gasoil de type oléfinique ou aromatique qui présente un nombre de cétane faible. La relation entre le nombre de cétane et la composition chimique d'un gasoil a été exprimée en introduisant l'indice diesel obtenu par calcul à partir de la densité et du point d'aniline. L'indice de cétane est relié à l'indice diesel par une courbe expérimentale.

1.3.2.3.4 Résidu conradson

Le test de mesure du résidu conradson d'un fuel permet de déterminer la quantité de coke résultant de la pyrolyse d'un produit pétrolier dans des conditions normalisées. Il nous renseigne sur la tendance d'un produit à former du coke lors de sa combustion en vase clos. Le résultat est exprimé en terme de pourcentage massique de résidu par rapport à l'échantillon de départ. Cet essai concerne principalement les bases d'huiles lubrifiantes et les charges lourdes des procédés de conversion. Les normes qui régissent cet essai sont les normes AFNOR NF T60- 116 et ASTM D 189.

1.3.2.4 Caractéristiques liées au transport et au stockage

1.3.2.4.1 Densité

La densité constitue un des critères de qualité des pétroles bruts. Mesurée à une température T , elle est égale au rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à celle du même volume d'eau pris à une température donnée. La densité standard se mesure à $15^{\circ}C$ quand celle de l'eau est à $4^{\circ}C$, elle est notée d_4^{15} . Les anglo-saxons utilisent la specific gravity qu'ils définissent pour deux températures standards identiques, soit $60^{\circ}F$, elle est notée $SpGr_{60}^{60}$.

L'American Petroleum Institute exprime la densité par le degré API défini par:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SpGr_{60}^{60}} - 131.5 \quad (1.1)$$

La mesure expérimentale de la densité est régie par différentes normes. Ainsi, il est possible de la mesurer en utilisant des aéromètres (NF T60- 101, ASTM D 1298), ou encore des pycnomètres (NF T66-007, ASTM D 1217 et ASTM D 1480). Une méthode très précise

et sensible consiste à utiliser un densimètre électronique (ASTM D 4052) dont le principe de mesure est basé sur la variation de la fréquence d'oscillation d'un tube capillaire suite à la variation de sa masse. Cet essai est applicable uniquement dans le cas des liquides dont les tensions de vapeur n'excèdent pas 80 kPa, soit pour des densités comprises entre 0.68 et 0.97.

1.3.2.4.2 Viscosité

La viscosité est la propriété physique la plus importante relative à l'écoulement et au pompage des fluides pétroliers. Sa connaissance est nécessaire pour le calcul des débits et le choix des pompes. Elle est fonction de la résistance à l'écoulement.

Deux types de viscosités sont définies:

- La viscosité dynamique ou absolue qui caractérise les frictions internes entre les particules dans un même fluide. Elle est exprimée en Pa.s, remplaçant le Poise (P) ou son sous-multiple le centipoise (cP);
- La viscosité cinématique qui tient compte des frictions internes entre particules et de la densité du fluide. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique et s'exprime dans le système international en stokes (St) ou centistokes (cSt). Sa mesure expérimentale consiste, le plus souvent, à déterminer le temps d'écoulement d'une quantité donnée de fluide à travers un orifice ou un tube capillaire.

En général, la viscosité des liquides varie très rapidement avec la température, d'où la nécessité d'effectuer la mesure à une température donnée parfaitement contrôlée.

La mesure de la viscosité des pétroles bruts et des produits pétroliers à différentes températures est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinage, ainsi que pour les spécifications des pompes et des échangeurs. Elle est souvent mesurée à 20°C, 50°C, 37.8°C et 98.8°C.

Différentes méthodes normalisées ont été élaborées pour la mesure de la viscosité cinématique des produits pétroliers :

- Viscosimètres Ubbelohde pour les produits transparents et Canon- Fenske pour les produits opaques (ASTM D 445- 65, NF T60- 100 et IP 71/66) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un tube capillaire.
- Viscosimètres Saybolt (ASTM D88- 56) et Engler (ASTM D 1665-61) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un orifice calibré;

1.3.2.4.3 Point de trouble et d'écoulement

La diminution de la température d'un pétrole brut ou d'un produit pétrolier a pour effet d'augmenter sa viscosité. Une diminution importante de la température conduit à la formation de petits cristaux. Ce phénomène est clairement apparent s'agissant des produits clairs et est caractérisé par l'apparition d'un louchissement ou voile laiteux. La température correspondante est appelée point de trouble. Sa mesure s'effectue selon les normes ASTM D2500 ou ISO 3015.

Si l'abaissement de la température est suffisant, le produit cesse d'être fluide et s'approche de l'état solide en s'épaississant. Le passage à l'état solide ne se fait pas, comme dans le cas des corps purs, à une température constante, mais dans un intervalle de températures.

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées. La mesure de cette température est régie par la norme NF

T60-105, ASTM 97 et ISO 3016. La connaissance de ce point nous renseigne sur les limites de températures à respecter lors du pompage du produit, particulièrement en période d'hiver.

D'autres tests standards relatifs aux conditions de refroidissement des produits pétroliers sont également menés en laboratoire. Il s'agit de la mesure des températures limites de filtrabilité (CEN Method 116) et du point de congélation des fuels pour aviation (ASTM D2386).

1.3.2.5 Caractéristiques liées à la composition globale

1.3.2.5.1 Teneur en sédiments

Les sédiments sont constitués de fines particules de sable, de boues de forage, de débris de roche, de métaux sous forme de minerais ou à l'état libre, provenant de l'érosion des pipelines, des bacs de stockage, des vannes ou de toute autre tuyauterie que traverse le brut.

La teneur en sédiments dans les pétroles bruts est limitée vue les problèmes qu'ils engendrent dans les installations de production et de traitement, à savoir la corrosion des équipements et le bouchage des tubes et canalisations. La mesure de leur teneur fait l'objet des normes NF M07- 020, ASTM D 96 et IP 75.

1.3.2.5.2 Teneur en soufre

La connaissance de la teneur en soufre d'un brut est primordiale pour le raffineur car elle constitue une contrainte dans l'établissement du schéma de raffinage et l'élaboration des produits finis. En effet, les produits soufrés sont à l'origine de la corrosion des installations de raffinage et de la diminution de la durée de vie de certains catalyseurs. Ils détruisent la qualité des produits finis en altérant leur couleur et en leur conférant une odeur désagréable sans compter leur effet néfaste sur l'environnement suite à l'émission de SO_2 et de SO_3 produits lors de la combustion des produits pétroliers.

La mesure de la teneur en soufre dans les produits pétroliers est également régie par des normes:

- Cas des produits légers et distillats:
Méthode Wickbold (CEN 41, AFNOR NF T60-142)
Méthode à la bombe (ASTM D 129, AFNOR NF T60-109)
Méthode à la lampe (ASTM D1266, AFNOR NF M07-005)
- Cas des fuels lourds (méthodes à température élevée: ASTM D1552, AFNOR NF 07-025)

La mesure de la teneur en soufre de tous types de produits pétroliers peut également être effectuée par fluorescence X en utilisant la norme ASTM D2622 ou encore par la méthode coulométrique dans le cas des traces de soufre dans les distillats légers.

1.3.2.5.3 Teneur en sels

La teneur en sels dans les pétrole bruts est faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Les chlorures (de sodium, magnésium et calcium) sont presque toujours dominants. Malgré cette faible concentration, leur présence dans les produits pétroliers pose de sérieux problèmes de dépôts au niveau des parois du puits et dans les installations de raffinage.

La mesure de la teneur en chlorures est obtenue par les normes NF M07-023, ASTM D3230 et IP 71/66.

1.3.2.6 Caractéristiques spécifiques liées à la nature chimique

1.3.2.6.1 Point d'aniline

Le point d'aniline est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques. L'aniline possédant un caractère aromatique très prononcé, elle est miscible dans les aromatiques. Ces produits ont de faibles points d'aniline. Au contraire, un produit pétrolier riche en paraffines, donne lieu à deux phases distinctes. La température de miscibilité de ces produits avec l'aniline est très élevée.

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles. L'essai relatif à sa mesure est régi par la norme ASTM D611-64.

1.3.2.6.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un produit pétrolier est défini par le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence sur celui de l'angle de réfraction lors du passage d'un rayon lumineux de l'air vers la substance étudiée. Généralement, la mesure est effectuée par rapport à la raie D jaune du sodium et à 20°C (589.3 μm). Le test de mesure de cette propriété couvre l'intervalle des indices compris entre 1.33 et 1.60. Il est régi par la norme ASTM D1218 qui utilise le réfractomètre d'ABBE.

L'indice de réfraction est une propriété fondamentale qui peut être utilisée en conjonction avec d'autres propriétés pour caractériser les hydrocarbures et leurs mélanges et ce, par le biais des facteurs de caractérisation spécifiques ou des méthodes de calcul de la composition par familles chimiques.

1.3.3 Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses

Si la distillation et les essais normalisés fournissent une bonne évaluation des qualités des pétroles bruts et des coupes pétrolières, les méthodes physiques d'analyses viennent compléter leur caractérisation par une analyse moléculaire détaillée, très utile dans l'interprétation des processus chimiques et des traitements thermiques et catalytiques mis en jeu lors des opérations de raffinage. Ces méthodes sont de plus en plus spécifiques et pointues et s'adaptent à tous les types de produits pétroliers qui deviennent de plus en plus complexes au fur et à mesure de l'augmentation de leur point d'ébullition.

1.3.3.1 Caractérisation par les techniques chromatographiques

La chromatographie est une méthode d'analyse basée sur la séparation des constituants d'un mélange. Les différents composants sont séparés grâce aux différences entre leurs affinités vis à vis de la phase mobile dans laquelle ils sont solubles et, la phase stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. Sous l'effet des deux actions opposées exercées par les phases stationnaire et mobile, les constituants d'un mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont de cette manière séparés.

Les techniques chromatographiques sont très répandues dans les laboratoires d'analyses pétroliers. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a d'ailleurs toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures. Nombre de ses progrès sont issus de laboratoires de l'industrie pétrolière.

Depuis plus d'une trentaine d'années, la CPG est utilisée pour séparer plus d'une centaine de constituants présents dans les coupes essences, en les faisant éluer sur des phases stationnaires apolaires. Un chromatogramme type est donné sur la figure 1.2. L'automatisation de ce type d'analyse a donné lieu à une méthode normalisée NF M07-086.

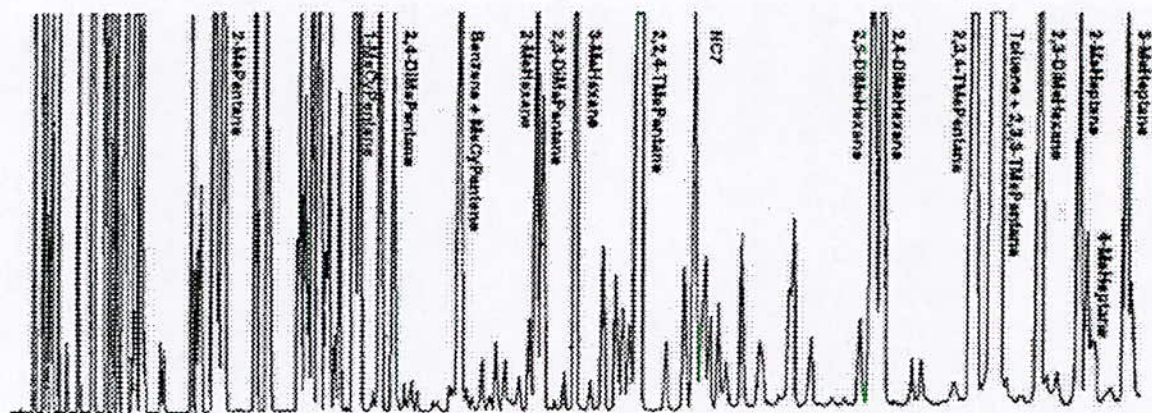


Figure 1.2 Chromatogramme type d'une coupe essence

La haute résolution des colonnes capillaires qui permet de séparer une grande partie des hydrocarbures ayant un point d'ébullition jusqu'à 200°C, n'est plus suffisante pour les coupes pétrolières plus lourdes compte tenu de la complexité croissante de ces coupes. Toutefois, la CPG reste très usitée pour déterminer la présence de composés spécifiques ou de classes de composés. Ainsi, une quantification des paraffines normales dans les pétroles bruts (composés qui se distinguent nettement du massif non résolu) est une application courante dans les laboratoires pétroliers. Mais, les applications les plus importantes concernent la caractérisation et la quantification des fractionnements en familles chimiques obtenus notamment par chromatographie en phase liquide (CPL). Cette dernière méthode est en effet utilisée pour le dosage des hydrocarbures aromatiques et leur répartition en mono, di et polyaromatiques dans les coupes de type gasoil. Pour les coupes lourdes (résidu atmosphérique, sous vide et distillats sous vide), la méthode d'analyse SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) est couramment pratiquée.

La CPG est également utilisée pour simuler la distillation des pétroles bruts et des coupes pétrolières. C'est une technique qui remplace avantageusement les méthodes de distillation traditionnelles pour le contrôle rapide du rendement en produits. Elle permet en effet de déterminer le pourcentage poids de matière distillée en fonction du point d'ébullition des coupes pétrolières. De nos jours, ce type d'analyse a été rendu automatique par l'introduction de l'outil informatique qui a facilité l'acquisition et le traitement des données chromatographiques.

En plus de ces méthodes, les techniques de couplage de la chromatographie à d'autres méthodes d'analyses telles que les méthodes spectrales, constituent des outils analytiques très performants notamment pour l'analyse des coupes lourdes.

1.3.3.2 Caractérisation par la spectrométrie de masse et le couplage chromatographie- spectrométrie de masse

En spectrométrie de masse (SM), les molécules, sous forme gazeuses, sont ionisées et fragmentées; les différents fragments sont ensuite détectés en fonction de leur rapport masse sur charge.

Dans le domaine pétrolier, cette technique est utilisée : soit en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse à des fins d'identification (cas des spectromètres quadrupolaires); soit, seule, pour une analyse par familles d'hydrocarbures de nombreuses coupes pétrolières jusqu'aux distillats sous vide (cas des spectromètres avec secteur magnétique).

La spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse est la principale technique d'identification. Des équipements de plus en plus sophistiqués permettent des mesures à haute résolution. Le travail d'identification est facilité par l'utilisation informatisée de bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse. Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures pour l'analyse détaillée des carburants.

S'agissant des distillats moyens où l'analyse détaillée est impossible, en alliant la séparation par point d'ébullition et par carbone de la CPG à l'analyse par famille de la SM, il est possible d'avoir accès à la répartition par carbone de l'analyse par familles chimiques.

Enfin, le couplage CPG/ SM a marqué une étape importante en géochimie pour le suivi des marqueurs dans les huiles et également dans les analyses relatives aux problèmes de pollution

1.3.3.3 Caractérisation par la spectrométrie Ultraviolet

Dans le spectre du rayonnement électromagnétique, l'ultra- violet (U.V) se situe en énergie entre les rayons X et le visible, ce qui correspond à des énergies d'une centaine à quelques dizaines d'électrons- volt (longueur d'onde entre 180 et 400 nm). Ce rayonnement est susceptible d'exciter les niveaux électroniques correspondant aux liaisons de type π et des liaisons conjuguées. Ainsi, dans le cas des produits pétroliers, seules les molécules de types aromatiques donnent lieu à une absorption dans l'U.V, de même que les oléfines et dioléfines présentes dans les coupes issues des conversions moléculaires. De plus, la condensation des noyaux a pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Sur cette base, une méthode de dosage des mono, di et polyaromatiques dans les gasoils à partir des absorbances mesurées respectivement à 190, 220 et 260 nm a été développée par Burdett en 1955. Un exemple de spectre UV d'une coupe gasoil est donné sur la figure 1.3.

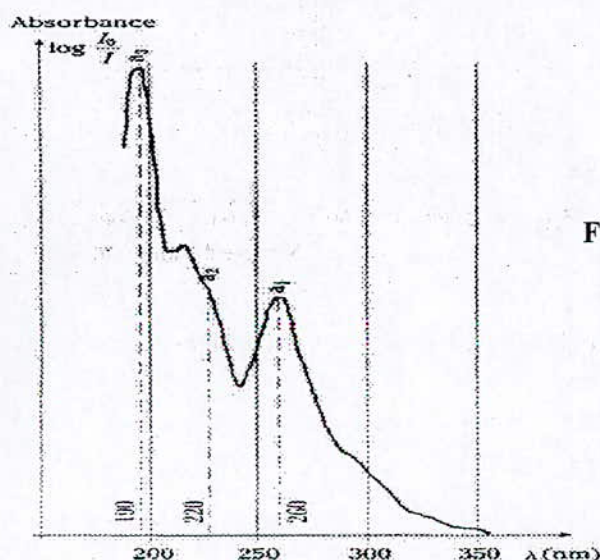


Figure 1.3 Spectre UV d'une coupe gasoil

1.3.3.4 Caractérisation par la spectrométrie infrarouge

Le spectre infrarouge (IR) se situe en énergie entre le visible et les micro-ondes, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 0.8μ et 400μ . Lorsqu'une radiation infrarouge rencontre une molécule, on observe, pour certaines longueurs d'onde, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. La représentation graphique du pourcentage d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence constitue le spectre infrarouge. L'interprétation de ces spectres permet d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures moléculaires et de faire des mesures quantitatives de concentrations. L'une des applications de la spectrométrie infrarouge est l'analyse fonctionnelle qui repose sur la notion de fréquence de groupe qui permet de détecter les différents motifs élémentaires et de reconstruire ainsi la molécule, soit par déduction, soit par comparaison avec des bibliothèques de spectres de référence.

Dans l'industrie pétrolière, cette technique spectrale est utilisée dans la caractérisation des coupes pétrolières en déterminant la répartition par type de carbone. Cette méthode, établie par Brandes en 1958, consiste à mesurer l'absorbance à 1600 cm^{-1} due aux vibrations de valence carbone-carbone dans les cycles aromatiques et à 720 cm^{-1} dues aux déformations des enchaînements paraffiniques, lesquelles sont directement corrélées respectivement à la concentration en carbone aromatique et en carbone paraffinique. Le pourcentage en carbone naphtéinique est déduit à partir des pourcentages des deux autres familles. Un exemple type d'un spectre infrarouge d'une coupe pétrolière est représenté sur la figure 1.4. Cette méthode est applicable pour les fractions dont le poids moléculaire est compris entre 290 et 500 g/mol .

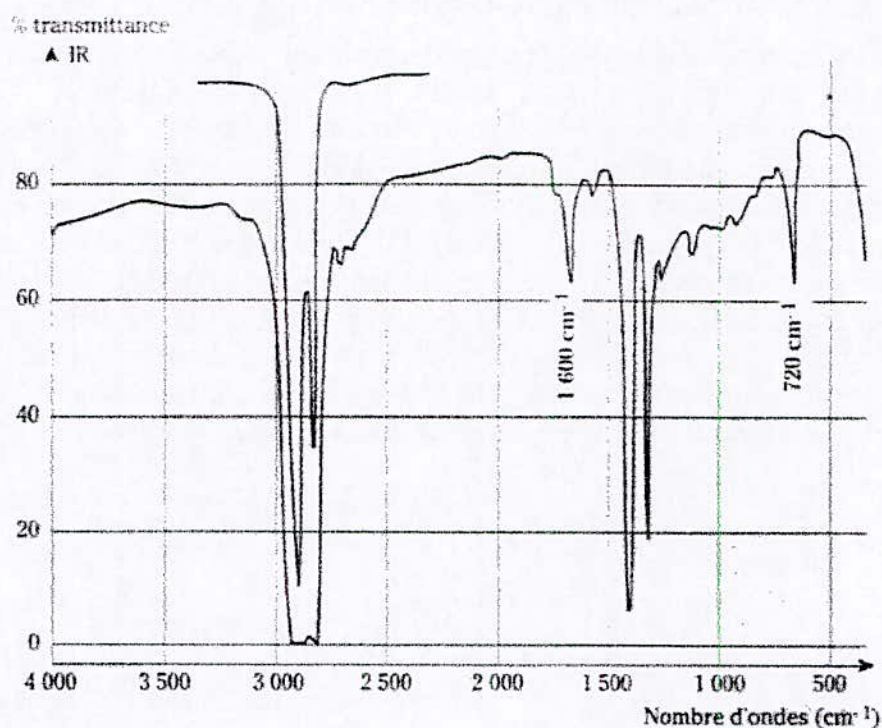


Figure 1.4 Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière

1.3.3.5 Caractérisation par la résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire ou RMN est une méthode d'analyse structurale qui permet l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique nucléaire non nul, tels ^1H et l'isotope 13 du carbone ^{13}C . De tels noyaux, placés dans un champ magnétique donné, ne peuvent s'orienter que selon deux directions auxquelles correspondent deux états énergétiques dans le champ magnétique. La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est, pour un champ donné, caractéristique du noyau. Ainsi par exemple, dans un champ magnétique de 9.4 tesla, les fréquences de résonance du proton ^1H et de l'isotope ^{13}C sont respectivement de 400.13 MHz et 100.6 MHz. De plus, pour un même noyau, il existe des différences dans les ΔE dues à l'environnement chimique du noyau, appelées déplacements chimiques. La mesure de cette différence d'énergie se fait par une méthode de résonance.

Dans les produits pétroliers issus des distillations directes des pétroles bruts, la RMN de l'hydrogène permet de déterminer les pourcentages de différents types d'atomes d'hydrogène: le pourcentage d'hydrogène porté par les carbones des cycles aromatiques, le pourcentage d'hydrogène porté par les carbones situés en position α de ces cycles, le pourcentage d'hydrogène porté par les groupes méthyles (CH_3) situés en position γ et au delà des cycles aromatiques et le pourcentage porté par les CH et CH_2 des chaînes en position β et au delà et les CH_3 en position β .

Avec la RMN du ^{13}C , il est également possible de déterminer: le pourcentage de carbone aromatique (quaternaire et CH), le pourcentage de carbone saturé (quaternaire, CH , CH_2 et CH_3), le facteur d'aromaticité = carbones aromatiques / carbones totaux, le rapport C/H des aromatiques et des saturés et l'index de la condensation moyenne des noyaux aromatiques. La figure 1.5 représente un exemple de spectre RMN du ^{13}C d'un résidu atmosphérique issu de la distillation TBP d'un pétrole brut.

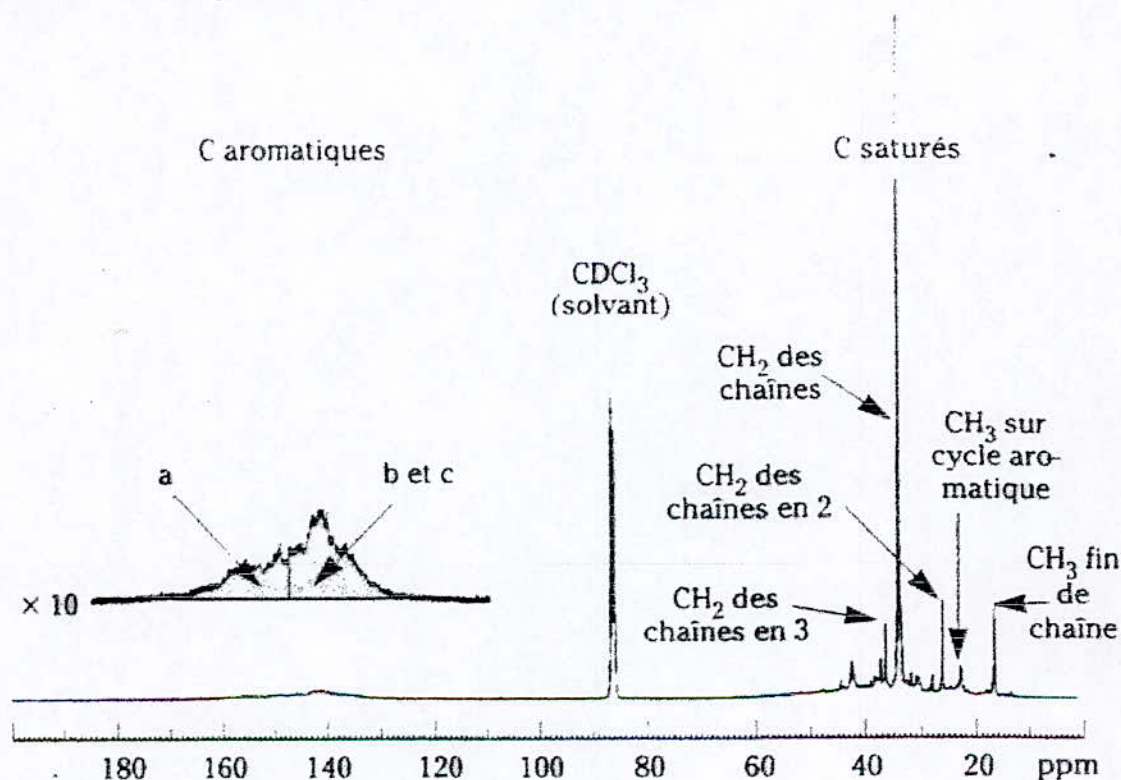


Figure 1.5 Spectre RMN du ^{13}C d'un résidu atmosphérique

Chapitre 2

LES PROPRIETES PHYSIQUES
ET THERMODYNAMIQUES
DES HYDROCARBURES PURS
ET DE LEURS MELANGES

PARTIE A - LA THERMODYNAMIQUE ET LE DOMAINE PETROLIER

A.2.1 Introduction à la thermodynamique

Le terme "thermodynamique" a été forgé en 1849 par W. Thomson, Lord Kelvin, à partir des mots grecs θερμος (thermos), chaud et δυναμις (dunamis), force, pour décrire l'étude de la relation entre la chaleur et le travail. L'encyclopédie définit la thermodynamique comme une branche de la physique qui étudie les propriétés des systèmes où interviennent les notions de température et de chaleur. Une définition plus précise décrit la thermodynamique comme une science qui étudie les variations des propriétés des substances, particulièrement des fluides, en fonction des paramètres température, pression, condition des phases et composition.

Tous les concepts thermodynamiques sont basés sur des observations macroscopiques du système. Une autre approche de ces concepts consiste à caractériser l'état d'un système du point de vue microscopique à partir d'une interprétation statistique du comportement des particules. L'approche macroscopique est souvent identifiée à la thermodynamique classique par opposition à la thermodynamique statistique qui elle, résulte d'une approche microscopique. Les fondements de la thermodynamique statistique ont été posés dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle par Maxwell et Boltzmann. Elle s'est beaucoup développée au 20^{ème} siècle et a permis de donner un meilleur aperçu du comportement des propriétés thermodynamiques sans pour autant altérer les principes de base posés par la thermodynamique classique. Cette dernière s'est développée réellement à partir du 19^{ème} siècle, suite à l'énoncé du premier et du second principe de la thermodynamique par Clausius en 1850. Ces principes ont permis, non seulement, de condenser les observations qui les avaient générés, mais également, d'établir des lois qui ont été vérifiées ultérieurement à partir d'observations puis généralisées par la suite à d'autres faits.

Ainsi, les deux principes de la thermodynamique ont été suggérés à partir de l'observation de certains faits. Le premier principe qui n'est rien d'autre qu'une généralisation de la loi de conservation de l'énergie connue en mécanique, affirme, qu'à tout système, on peut associer une fonction d'état U appelée énergie interne, dont la variation au cours d'une transformation ne dépend pas du chemin parcouru, mais uniquement de l'état initial et de l'état final. Cependant, ce principe ne précise nullement la façon avec laquelle se répartissent les échanges énergétiques au cours d'une transformation. De même qu'il ne précise pas les conditions que doivent remplir les propriétés d'un système pour que son état soit favorisé par rapport à l'ensemble des transformations possibles et respectant certaines conditions, telles que température et pression constantes et qu'il soit ainsi en équilibre. Le second principe de la thermodynamique, ou principe de Carnot, vient compléter ce premier principe en prévoyant le sens des transformations irréversibles. Il affirme que lorsqu'on laisse des systèmes évoluer spontanément, leur évolution a lieu dans un sens privilégié et la transformation inverse ne peut pas se produire spontanément. Ce principe a été énoncé de différentes manières mais qui sont en fait toutes équivalentes. L'un de ces énoncés est basé sur la notion de l'entropie, que nous verrons ultérieurement, et qui n'est autre qu'une formulation quantitative du second principe.

A l'échelle macroscopique, l'état d'un système est caractérisé par ses propriétés ou grandeurs d'état : température, pression, volume, quantité de matière, composition, etc... Les représentations des trois grandeurs, pression, volume et température (PVT) sont extrêmement utiles pour la compréhension des comportements des différentes phases d'un fluide, ainsi que

pour le développement des équations d'état et des corrélations basées sur la loi des états correspondants.

Les paramètres PVT définissent l'état physique d'un produit qui peut être solide, liquide ou gazeux. Chacun de ces états définit une phase homogène et, lorsque ces phases coexistent dans un système, elles sont séparées par une barrière distincte. Les relations entre la pression, le volume et la température (PVT) peuvent être représentées graphiquement en trois dimensions. Cependant, les représentations en deux dimensions sont les plus couramment utilisées, le troisième paramètre étant fixé.

Dans un diagramme P- T d'un corps pur tel que représenté sur la figure 2.1, les courbes de sublimation, de fusion et de vaporisation convergent au point triple T qui délimite les domaines relatifs aux états liquide, solide et gazeux. La courbe de vaporisation est limitée par le point critique C au delà duquel le changement de phase n'est plus observé.

Le diagramme P- V de la figure 2.2 est, quant à lui, obtenu en traçant un réseau d'isothermes marquées par la présence de paliers de liquéfaction. Chaque palier est compris entre deux extrémités : point d'ébullition et point de rosée. En reliant les points d'ébullition et les points de rosées, on obtient les courbes d'ébullition et de rosée qui se rejoignent au point critique. La température et la pression en ce point particulier sont appelées respectivement température critique et pression critique. Pour des températures inférieures à la température au point critique, la longueur des paliers de liquéfaction croît quand la température diminue et s'éloigne du point critique. Pour les températures supérieures, les isothermes se régularisent progressivement, et, dans ce cas, il n'y a plus qu'une seule phase : le gaz. L'isotherme passant par le point critique C présente en ce point précis un point d'inflexion et une tangente horizontale. Cette observation est exprimée mathématiquement par les deux équations suivantes qui constituent le critère de stabilité :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.2)$$

Dans un diagramme P-T d'un mélange multicomposant tel que représenté sur la figure 2.3, le domaine d'équilibre liquide- vapeur se situe entre la courbe de bulle et la courbe de rosée qui représentent respectivement les conditions de saturation lorsque le mélange est entièrement liquide (100% de phase liquide) et entièrement gazeux (0% de phase liquide). La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoignent au point critique C. Le point critique C d'un système multicomposant correspond à un état pour lequel les propriétés intensives du gaz et du liquide sont identiques. Les courbes tracées en pointillées représentent les courbes d'équilibre correspondant à différentes proportions molaires de phase liquide.

Un tel diagramme permet de définir le type de réservoir dans le cas des fluides pétroliers. En effet, lorsque la température dans le réservoir est inférieure à la température critique du fluide, on parle d'un réservoir d'huile ou de brut. Au contraire, lorsque la température du réservoir est supérieure à la température critique, nous avons à faire à un réservoir de gaz.

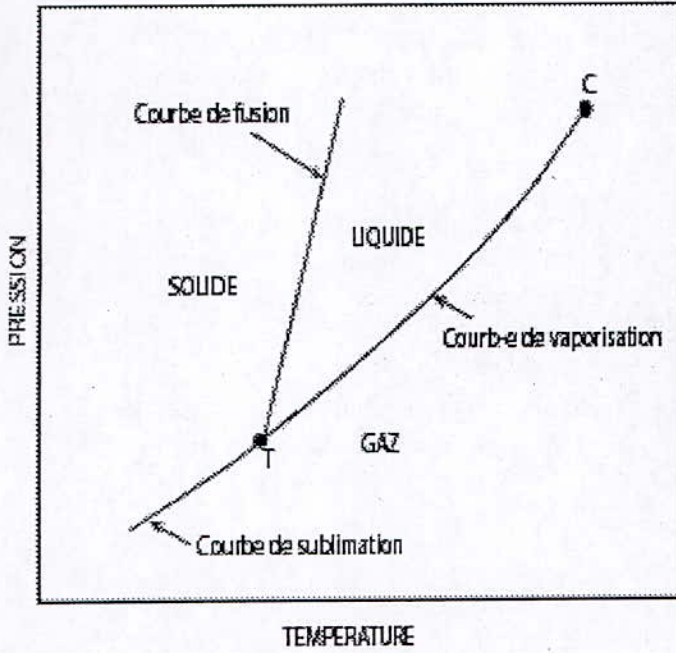


Figure 2.1 Diagramme P-T d'un corps pur

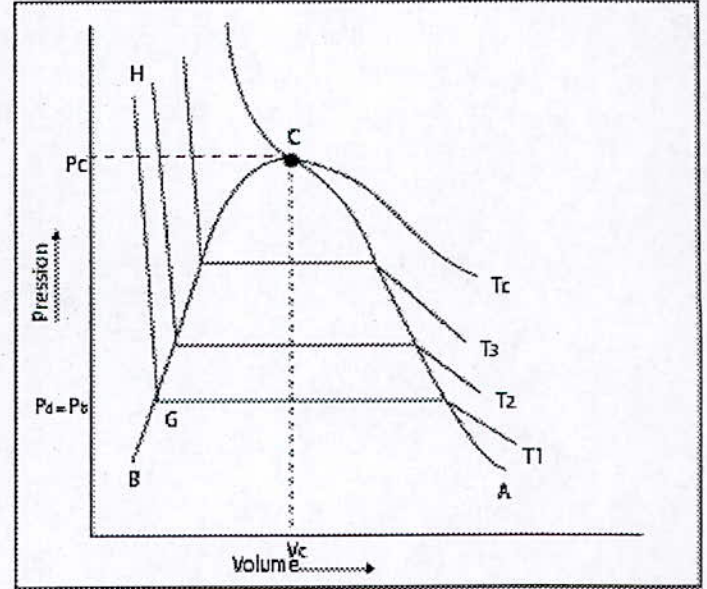


Figure 2.2 Diagramme P-V d'un corps pur

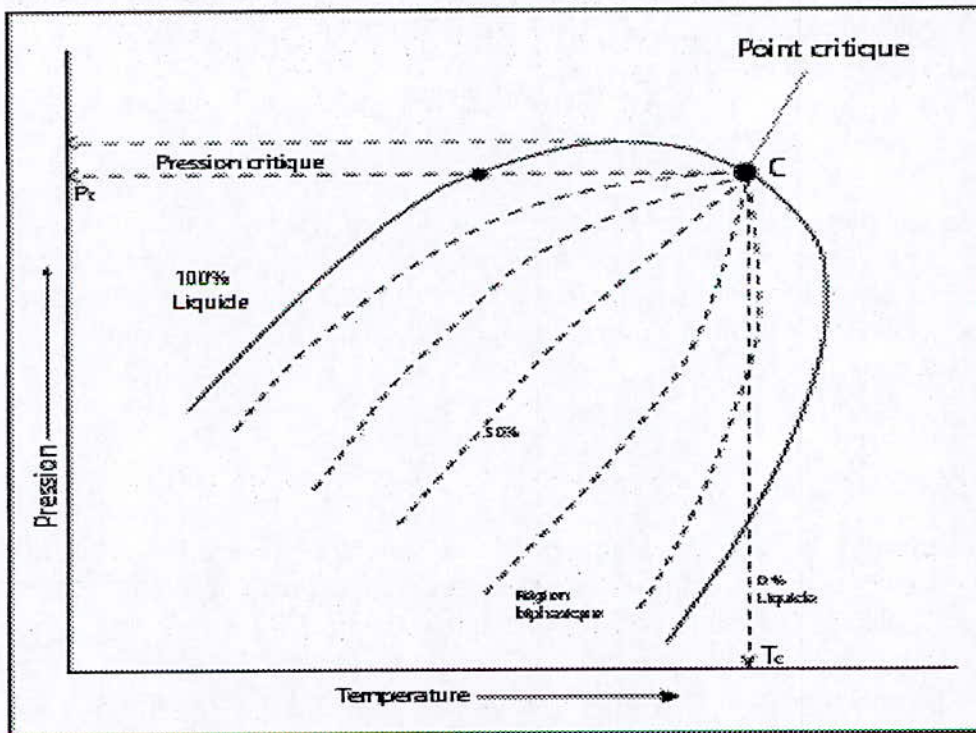


Figure 2.3 Diagramme P-T d'un mélange multicomposant

A.2.2 Les équations d'état

Les équations d'état sont d'une très grande utilité dans les calculs d'engineering et plus particulièrement dans le domaine pétrolier. Ces équations interviennent dans les calculs d'équilibres liquide-vapeur des fluides de gisements et dans la prédiction de leurs propriétés physiques et thermodynamiques.

Une équation d'état est une expression analytique reliant la pression P , la température T , le volume V et la quantité de matière x pour un système donné, sous la forme $f(P, V, T, x)=0$. Dans le cas d'un corps pur, le terme x est égale à 1. En général, une équation d'état est rapportée à une mole de substance, ce qui se traduit par l'égalité : $f(P, V, T) = 0$.

L'équation d'état du gaz parfait découlant de la loi de Boyle- Charles et Gay-Lussac du 17^{ème} et 18^{ème} siècles derniers, est l'exemple le plus simple d'une équation d'état. Elle s'exprime sous la forme:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (2.3)$$

Cette équation n'est cependant valable que dans un très faible domaine de pressions, ce qui a amené les chercheurs depuis plus d'un siècle à développer de nouvelles expressions, de plus en plus complexes, permettant de prédire convenablement le comportement des fluides réels sur de larges intervalles de températures et de pressions.

Ce développement des équations d'état a démarré en 1873 avec la publication de l'équation d'état de Van der Waals qui fut le pionnier dans ce domaine. Depuis, des centaines d'équations d'état ont vu le jour, avec des formes très variées, allant des plus simples à deux ou trois paramètres aux plus compliquées contenant parfois plus d'une trentaine de paramètres dans leurs expressions.

L'équation d'état de Van der Waals est donnée par l'expression suivante:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.4)$$

Dans cette équation, b représente le volume réellement occupé par les molécules, appelé covolume. Le paramètre a est la pression interne qui tient compte des forces d'attraction entre molécules. Leurs valeurs sont propres à chaque corps pur. Elles peuvent être déterminées en appliquant le critère de stabilité au point critique pour déduire les deux expressions suivantes :

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.5)$$

$$\text{et } b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.6)$$

L'équation d'état de Van der Waals présente l'avantage d'être simple et facile à résoudre sans faire appel à un processus itératif. Sa précision reste cependant insuffisante, notamment dans l'évaluation du facteur de compressibilité critique estimé à 3/8 par cette équation, valeur qui reste supérieure à la valeur réelle (entre 0.27 et 0.3) pour la plupart des corps purs. De même que le calcul du volume molaire en phase liquide est entaché d'erreurs par excès.

D'autres équations d'état, de formulation voisine de celle de Van der Waals, ont été développées par Redlich- Kwong (1949), Soave- Redlich- Kwong (1972), Peng- Robinson (1976), Ishikawa- Chung- Lu (1980), Schmidt- Wenzel (1980), Kubic (1982), Patel- Teja

(1982), Adachi- Lu- Sugie (1983), Heyen (1983) et bien d'autres. Ce type d'équations d'état porte le nom d'équations d'état cubiques et sont très utilisées dans de nombreux domaines.

Redlich et Kwong (1949) ont été les premiers à proposer une modification du terme d'attraction a/V^2 de l'équation de Van der Waals, ce qui a conduit à une amélioration considérable de la prédiction des propriétés physiques et volumétriques de la phase vapeur.

Plus tard, Soave (1972) a amélioré l'équation de Redlich et Kwong en introduisant dans l'expression du terme d'attraction le facteur acentrique ω , défini par Pitzer (1955) pour exprimer la non sphéricité des molécules.

Avec cette modification, Soave a permis d'améliorer la prédiction des tensions de vapeur. Celle des volumes molaires de la phase liquide restent non représentatives.

D'autres modifications de ces équations d'état ont continué à être proposées dans le but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et des volumes molaires liquides. La première d'entre- elles et néanmoins la plus célèbre est celle de Peng et Robinson (1976).

Les équations d'état de Redlich- Kwong et Peng- Robinson se sont révélées irremplaçables dans les calculs d'équilibres liquide- vapeur des mélanges sous pression de l'industrie pétrolière. Leur application aux fluides pétroliers a fait l'objet d'un grand nombre de travaux visant à corriger leurs imperfections.

Parmi les auteurs qui se sont intéressés à ce sujet, Pénéloux et Rauzy (1982) ont apporté des modifications dans les volumes de l'équation de Soave- Redlich- Kwong en introduisant une correction dans le volume calculé. D'autres méthodes de translation de volume ont été proposées par Soreide (1989), Magoulos et Tassios (1990), Ungerer et Batut (1997) et plus récemment Wang et Gmehling (1999).

Twu et coll. (1995) modifièrent les équations d'état de Redlich- Kwong et de Peng- Robinson en utilisant la loi des états correspondants. En se basant sur cette même loi, Souahi, Sator et Chitour (1998) ont modifié les équations d'état de Redlich-Kwong, Peng-Robinson et Van der Waals.

Une équation d'état est développée tout d'abord pour une substance pure. L'extension aux mélanges est rendue possible grâce aux règles de mélange qui permettent de pondérer les paramètres des équations d'état. En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre b et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction a comme suit :

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad (2.7)$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (2.8)$$

$$\text{avec } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2} \quad \text{avec } k_{ij} = k_{ji} \quad (2.9)$$

Les termes k_{ij} dans l'équation (2.9) sont des coefficients d'interaction binaires dont les valeurs peuvent être obtenues en effectuant des régressions à partir des données expérimentales d'équilibre liquide- vapeur de mélanges binaires. Souvent, quand il s'agit de traiter des systèmes réguliers tels que les mélanges d'hydrocarbures, ces coefficients sont considérés nuls en première approximation.

A.2.3 Loi des états correspondants

A.2.3.1 Introduction

La loi des états correspondants a trouvé une très large application dans les corrélations des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges.

Elle a été énoncée pour la première fois par Van der Waals en 1873 par le biais de son équation d'état exprimée sous sa forme réduite. Par la suite, et sur la base de la mécanique statistique, cette loi a pu être démontrée théoriquement à partir des fonctions de partition ou encore en se basant sur les expressions du potentiel de cohésion, en particulier celles à deux paramètres qui semblent s'appliquer parfaitement pour certains systèmes.

A.2.3.2 Fondement théorique

La loi des états correspondants repose sur les hypothèses suivantes :

- Les potentiels liés aux degrés de liberté internes des molécules (translation, rotation et vibration) et externes (cohésion) peuvent être exprimés indépendamment ;
- L'énergie de cohésion d'un système s'exprime par sommation des interactions binaires entre les centres d'attraction ;
- Les interactions binaires se réduisent aux forces de dispersion et peuvent être exprimées sous la forme d'une fonction f universelle par $\varepsilon = \varepsilon_0 f(r_0/r)$, ε_0 et r_0 étant caractéristiques de chaque substance. Une des premières expressions du potentiel de cohésion a été établie par Lennard- Jones dans le cas des molécules apolaires. C'est une combinaison entre les forces d'attraction s'exerçant à moyenne distance, et les forces de répulsion qui prédominent à courte distance. Son expression est la suivante :

$$\varepsilon = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.10)$$

Dans cette équation, la variation de l'énergie de cohésion ε est exprimée en fonction de la distance r entre les centres d'attraction supposés placés au centre de la molécule qui est assimilée à une sphère. Cette énergie passe par un minimum ε_0 de coordonnées ε_0 et r_0 , caractéristiques de chaque substance, telle que représentée sur la figure 2.4 suivante.

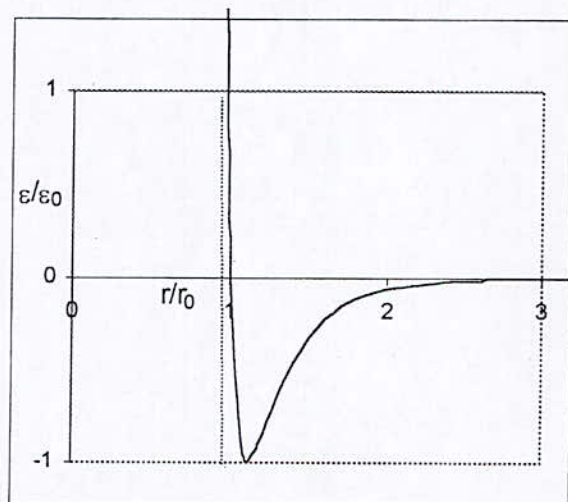


Figure 2.4 Potentiel de Lennard- Jones

A partir de ces hypothèses, on admet que les effets macroscopiques des interactions moléculaires peuvent s'exprimer en fonction, d'une part, de deux paramètres caractéristiques de la substance (ε_0 , r_0) et, d'autre part, de variables d'état telles que la pression et la

température. De plus, il a été démontré que les deux paramètres ε_0 et r_0 sont directement reliés aux coordonnées critiques. A partir de là, la loi des états correspondants s'énonce comme suit : les écarts aux lois du gaz parfait ou grandeurs résiduelles ne dépendent que des coordonnées critiques.

L'une des premières applications de ce théorème a concerné le facteur de compressibilité Z . En effet, il a été démontré, pour certains groupes de composés, que l'évolution du facteur Z en fonction de la température réduite et de la pression réduite est indépendante du composé considéré.

Le succès de cette corrélation a encouragé le développement de corrélations similaires pour d'autres propriétés qui dépendent des forces intermoléculaires telles que les termes résiduels d'enthalpie et d'entropie, la capacité calorifique et le coefficient de fugacité. Cependant, cette approche s'est avérée applicable uniquement pour des molécules sphériques non polaires. Sa généralisation à d'autres molécules plus complexes ou au voisinage du point critique a conduit à des déviations assez importantes, d'où la nécessité d'introduire dans ces corrélations des paramètres supplémentaires qui prennent en compte ces écarts. A partir de là, de nombreuses corrélations à caractère empirique ont été développées et se sont distinguées par le choix du ou des termes supplémentaires. Ce choix repose sur les divergences les plus caractéristiques entre le comportement réel des fluides et la loi des états correspondants à deux paramètres. Parmi ces corrélations, celles ayant introduit un troisième paramètre restent les plus courantes.

A.2.3.3 Corrélations des états correspondants

A.2.3.3.1 Corrélations basées sur le facteur de compressibilité critique

Meissner et Seferian (1951) furent les premiers à introduire le facteur de compressibilité critique comme troisième paramètre pour l'estimation du facteur de compressibilité.

Hougen et Watson (1959) ont établi un ensemble de corrélations portant sur le facteur de compressibilité, les termes résiduels d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie, la capacité calorifique à pression constante et les coefficients de fugacité. Ces auteurs proposent d'utiliser en première approximation, une corrélation en fonction de la pression et de la température réduites d'un composé dont le facteur de compressibilité critique est égal à 0.27, valeur moyenne voisine des valeurs des compressibilités des composés apolaires les plus communs tels que les hydrocarbures. Une correction du second ordre est ensuite appliquée, proportionnelle à l'écart entre la valeur du facteur de compressibilité critique effective et la valeur de 0.27 et, dépendant des coordonnées réduites. Les termes correctifs sont fournis sous forme graphique et numérique.

En prenant le cas du facteur de compressibilité Z , la corrélation de Hougen et Watson s'écrit :

$$Z = [Z(P_r, T_r)]_{0.27} + (Z_c - 0.27) \cdot \Delta_Z(P_r, T_r) \quad (2.11)$$

Δ_Z représente le coefficient correctif.

Rackett (1970) a quant à lui proposé une corrélation des états correspondants pour le calcul du volume molaire de la phase liquide saturée sous la forme :

$$V_L = RT_c / P_c \cdot Z_c^{[1+(1-T_r)^{2.7}]} \quad (2.12)$$

Spencer et Danner (1972) ont proposé de substituer au facteur de compressibilité Z_c un paramètre spécifique de cette méthode, le facteur de compressibilité dit de Rackett et noté Z_{Ra} , dont les valeurs ont été tabulées par ces mêmes auteurs pour un certain nombre de composés.

A.2.3.3.2 Corrélations basées sur le facteur acentrique

La manifestation la plus évidente des forces de cohésion intermoléculaires est l'équilibre liquide-vapeur. Pour des molécules sphériques et de faibles volumes, la loi des états correspondants à deux paramètres est bien vérifiée. Des divergences assez importantes sont observées dans le cas des molécules de grande taille ou présentant une forme allongée telles les hydrocarbures.

Pour tenir compte de ces effets dus à la taille des molécules, le facteur acentrique défini par Pitzer en 1955 a été utilisé dans les nouvelles corrélations des états correspondants. Pitzer et Lippmann (1955) ont proposé la corrélation suivante pour le facteur de compressibilité :

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (2.13)$$

Où $Z^{(0)}$ est le facteur de compressibilité du fluide simple représenté par une molécule sphérique et $Z^{(1)}$ un terme correctif. Leurs valeurs ont été tabulées en fonction de la température et de la pression réduites.

En 1958, Curl et Pitzer ont établi des corrélations similaires pour le coefficient de fugacité et les termes résiduels de l'enthalpie et de l'entropie.

La méthode de Pitzer a été reprise par Lee et Kesler en 1975 qui ont établi une interpolation linéaire des propriétés résiduelles basée sur celles du fluide simple ($\omega=0$) et d'un fluide de référence lourd ($\omega=0.3978$), le n-octane. Cette méthode n'est pas valable pour les molécules polaires, de même qu'il faut rester très prudents lors de l'application de cette méthode à des molécules dont les facteurs acentriques sont nettement supérieurs à celui du fluide de référence.

L'extension des corrélations des états correspondants aux fluides polaires a souvent été un échec. Le problème rencontré lors du développement de ces corrélations réside dans le choix du ou des paramètres supplémentaires qui caractérisent au mieux ce type de composés. Certains auteurs ont tenté d'utiliser le moment dipolaire. Les résultats obtenus sont restés peu probants. Des résultats assez intéressants ont été cependant obtenus par Halm et Stiel (1970) et Stipp et al. (1973) qui ont utilisé un facteur de polarité défini de manière analogue au facteur acentrique à partir de la tension de vapeur, ou encore par les travaux de Wu et Stiel (1985) qui ont procédé à une extension de la méthode de Lee- Kesler par l'introduction de l'eau comme troisième composé de référence dans la corrélation de départ.

Concernant l'application des corrélations des états correspondants aux mélanges, il est recommandé de substituer aux propriétés critiques des corps purs, les paramètres dits pseudocritiques. Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant la règle de pondération de Kay (1936) comme suit :

$$T_{c,m} = \sum x_I T_{c,I} \quad (2.14)$$

$$P_{c,m} = \sum x_I P_{c,I} \quad (2.15)$$

où x_I est la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Pour le facteur acentrique, une règle de mélange linéaire est également recommandée.

A.2.4 Principe de contribution de groupes

A.2.4.1 Principe

Toute propriété macroscopique est fonction de la structure moléculaire qui régit les forces intermoléculaires et leur magnitude. A titre d'exemple, la structure moléculaire conditionne la capacité de stockage d'énergie d'une molécule et par conséquent, sa capacité calorifique.

Cette correspondance étant établie, il découle que chaque liaison, atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule donnée, apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Ceci suggère que toute propriété macroscopique d'une substance peut être calculée à partir des contributions des groupements chimiques constituant la molécule. D'ailleurs, les régularités observées dans le cas des séries homologues confirment cette optique.

Les méthodes basées sur ce concept portent le nom de méthodes de contribution de groupes et ont pour objectif principal de rapporter les propriétés des corps purs à leur structure moléculaire.

Le développement de ce type de corrélations possède, dans la plupart des cas, un caractère purement empirique. Toutefois, le concept en lui-même possède un fondement théorique basé sur la thermodynamique statistique.

A.2.4.2 Fondement thermodynamique

Les bases fondamentales des méthodes de contribution de groupes découlent de la thermodynamique statistique de Boltzmann qui a permis de montrer que, par l'intermédiaire des fonctions de partition, on peut calculer les fonctions thermodynamiques d'une substance à partir de la structure moléculaire.

Cette fonction de partition qui décrit la manière dont les molécules sont réparties entre les domaines de l'espace, découle directement du second principe de la thermodynamique. Ce principe permet d'établir que la probabilité \bar{P}_1 qu'a un des systèmes de se trouver dans un état d'énergie E_1 peut s'écrire:

$$\bar{P}_1 = \frac{1}{Z} e^{-E_1/kT} \quad (2.16)$$

k étant la constante de Boltzmann et E_1 un niveau énergétique occupé par n_1 molécules.

La constante de proportionnalité $1/\bar{Z}$ se détermine en exprimant la condition de normalisation:

$$\sum_I \bar{P}_I = 1 \quad (2.17)$$

d'où :

$$\bar{Z} = \sum_I e^{-E_I/kT} \quad (2.18)$$

\bar{Z} étant appelée fonction de partition.

Boltzmann admet que l'état d'un gaz qui correspond à un équilibre statistique est celui dont la probabilité \bar{P}_1 est maximum. Cette probabilité \bar{P} d'une configuration macroscopique donnée est égale à :

$$\bar{P}_1 = n! / \prod_I n_I! \quad (2.19)$$

où \prod_I signifie le produit.

En passant au logarithme, l'expression précédente devient :

$$\text{Log } \bar{P}_1 = \text{Log } n! - \sum \text{Log } n_i! \quad (2.20)$$

n étant très grand, nous pouvons appliquer l'approximation de Sterling qui permet d'écrire que :

$$\text{Log } n! = n (\text{Log } n - 1) \quad (2.21)$$

En opérant cette transformation sur l'équation (2.20), on obtient :

$$\text{Log } \bar{P}_1 = n \text{Log } n - n - \sum n_i \text{Log } n_i + \sum n_i \quad (2.22)$$

Comme $\sum n_i = n$, cette équation se simplifie à :

$$\text{Log } \bar{P}_1 = n \text{Log } n - \sum n_i \text{Log } n_i \quad (2.23)$$

En différenciant l'équation précédente, on obtient :

$$d \text{Log } \bar{P}_1 = - \sum n_i \frac{dn_i}{n_i} - \sum \text{Log } n_i \, dn_i = - \sum dn_i - \sum \text{Log } n_i \, dn_i \quad (2.24)$$

Or comme $\sum n_i = n = \text{Constante}$, on montre aisément que :

$$\sum dn_i = 0 \quad (2.25)$$

On peut donc écrire que :

$$d \text{Log } \bar{P}_1 = - \sum \text{Log } n_i \, dn_i \quad (2.26)$$

Pour que \bar{P}_1 soit maximal, il faut que $d \text{Log } \bar{P}_1$ soit nul, d'où :

$$\sum \text{Log } n_i \, dn_i = 0 \quad (2.27)$$

D'autre part, la constance de l'énergie interne $U = \sum E_i n_i = \text{Constante}$, impose aux dn_i la condition suivante :

$$\sum E_i \, dn_i = 0 \quad (2.28)$$

Les deux conditions (2.25) et (2.28) permettent d'appliquer la méthode des multiplicateurs de Lagrange à l'équation (2.27) qui devient :

$$\sum (\text{Log } n_i + \alpha + \beta E_i) \, dn_i = 0 \quad (2.29)$$

D'où on peut écrire que :

$$\text{Log } n_i = -\alpha - \beta E_i \quad (2.30)$$

En posant $A = e^{-\alpha}$, on obtient :

$$n_i = A e^{-\beta E_i} \quad (2.31)$$

L'équation précédente permet de conclure que, la répartition statistique qui correspond à un état macroscopique de probabilité maximum est caractérisée par une loi de répartition de forme exponentielle. Cette répartition dépend de deux paramètres A et β .

En explicitant la constance du nombre total de molécules, soit $\sum n_i = n$, on explicite le paramètre A comme ceci :

$$A = n / \sum e^{-\beta E_i} \quad (2.32)$$

Pour le paramètre β , il y a lieu de faire le parallélisme entre grandeurs thermodynamiques et grandeurs statistiques en introduisant la signification statistique de la notion de température par la relation $T = dQ/dS$, appliquée à une transformation réversible.

En vertu du postulat de Boltzmann relatif à l'existence d'une relation entre l'entropie et la notion statistique de la probabilité \bar{P}_i , cette relation devient :

$$T = dQ/k \, d(\log \bar{P}_i) \quad (2.33)$$

En remplaçant $d \log \bar{P}_i$ par son expression dans l'équation (2.26) et en supposant une transformation à volume constant, l'expression de T devient :

$$T = - \sum E_i \, dn_i / k \sum \log n_i \, dn_i \quad (2.34)$$

En remplaçant le dénominateur par son expression de l'équation (2.29), on obtient :

$$k \sum \log n_i \, dn_i = k [-\alpha \sum dn_i - \beta \sum E_i \, dn_i] = k [-\alpha \sum dn_i - \beta \sum E_i \, dn_i] \quad (2.35)$$

Or comme $\sum dn_i = 0$, ceci revient à écrire que

$$T = \sum E_i \, dn_i / k \beta \sum E_i \, dn_i \quad (2.36)$$

Ceci nous permet de tirer une expression pour le terme β comme suit :

$$\beta = 1/kT \quad (2.37)$$

L'expression de n_i devient alors :

$$n_i = n / \sum e^{-1/kT E_i} \cdot e^{-1/kT E_i} \quad (2.38)$$

En faisant intervenir la fonction de partition \bar{Z} , on peut écrire que :

$$n_i = n / \bar{Z} e^{-E_i/kT} \quad (2.39)$$

Sur la base de cette dernière expression, il nous est possible d'exprimer toutes les fonctions thermodynamiques en fonction de la fonction de partition \bar{Z}

Ainsi pour l'énergie interne U et l'entropie S, nous obtenons les équations suivantes :

$$U = n k T^2 \, d \log \bar{Z} / dT \quad (2.40)$$

et

$$S = n k [\log \bar{Z} + T d \log \bar{Z} / dT] \quad (2.41)$$

Il est ainsi possible d'exprimer toutes les fonctions thermodynamiques d'un gaz en fonction de \bar{Z} et de ses dérivées par rapport à T.

Des expressions similaires sont établies pour d'autres propriétés thermodynamiques.

A.2.4.3 Corrélations de contribution de groupes

Des centaines de corrélations de contribution de groupes ont été proposées depuis le milieu des années cinquante à la suite des tout premiers travaux effectués par Lydersen en 1955 pour les propriétés critiques.

Leurs formes et leurs précisions sont assez variées. Du point de vue forme, les corrélations de contribution de groupes établies par différents auteurs ont connu une évolution importante dans le temps et ce, en raison de la nécessité qui est rapidement apparue de tenir compte de l'environnement du groupe ou de l'atome dont on évalue la contribution. Quant à la précision avec laquelle on peut prédire les propriétés des corps purs à l'aide de ce type de corrélations, elle dépend largement du choix des motifs structuraux. Un facteur également important réside dans le nombre et l'exactitude des données expérimentales que fournit la littérature et dans le choix de la fonction mathématique pour représenter les données expérimentales. Cette dernière doit en effet, permettre un bon lissage des données expérimentales et extrapoler convenablement les propriétés aux composés à grande masse moléculaire.

Parmi ces corrélations, les plus simples sont celles établies pour des séries homologues de composés chimiques et qui lient les propriétés en fonction de la longueur de la chaîne. D'autres, plus élaborées, décomposent la valeur d'une propriété donnée en contributions qui sont attribuées aux différents groupes constitutifs de la molécule. Il s'agit là d'une approche particulièrement intéressante du fait qu'elle permet de ramener le traitement d'un très grand nombre de composés chimiques à celui d'un nombre nettement plus restreint de groupements chimiques rencontrés dans la plupart des composés organiques.

Dans ce type de corrélations, généralité et simplicité d'une part, imprécision d'autre part, vont souvent de pair. Généralement, les méthodes de contribution de groupes élaborées sont le fruit d'un heureux compromis entre ces diverses exigences.

C'est dans un tel contexte que se place une série de travaux menés par divers auteurs tels que Benson et al. (1969), Rihani et Doraiswamy (1965) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques, ou encore Lydersen (1955), Joback (1984), Ambrose (1980), Klincewicz et Reid (1984), Constantinou et Gani (1994, 1995) dans le cas des propriétés critiques, etc. Ces méthodes ainsi que de nombreuses autres méthodes seront abordées plus en détail dans la partie B de ce chapitre qui sera consacrée à la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs.

L'extension de ce concept aux mélanges a été suggéré pour la première fois par Langmuir (1925) et depuis, plusieurs méthodes ont été développées pour l'estimation des propriétés des mélanges et plus particulièrement les grandeurs d'excès et les coefficients d'activité.

Les méthodes les plus connues sont, sans nul doute, la méthode proposée par Abrams et Prausnitz (1975) et connue sous le nom de méthode UNIFAC et, la méthode ASOG développée par Derr et Deal (1969). Ces deux méthodes font intervenir dans leurs expressions la différence de taille et de forme des constituants d'un mélange par le biais d'un terme dit combinatoire et, des interactions entre groupes différents par l'intermédiaire d'un terme résiduel. Les deux méthodes sont similaires de part leur principe, elles diffèrent par la définition des groupes et les modèles utilisés pour exprimer les termes combinatoire et résiduel. Elles présentent des limitations quant à leur applicabilité aux systèmes dont les constituants présentent une trop grande différence de volumes molaires, malgré la prise en compte, dans le modèle, de ce facteur par le terme combinatoire.

PARTIE B - LES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES ET DE LEURS MELANGES

B.2.1 Introduction

Tout au long de ce chapitre, nous aborderons le problème de la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges.

Les propriétés étudiées sont classées en six grandes familles :

- Les propriétés thermiques: température d'ébullition, tension de vapeur, température de congélation, chaleur de vaporisation et facteur acentrique;
- Les propriétés critiques : température critique, pression critique et volume critique ;
- Les propriétés de transport : densité, masse molaire, volume molaire, tension superficielle et viscosité;
- Les propriétés optiques : indice de réfraction et indice de corrélation de Huang ;
- Les propriétés thermodynamiques : capacité calorifique, enthalpie, entropie et chaleur de combustion ;
- Les propriétés spécifiques au pétrole brut: facteur de caractérisation Kuop, point d'aniline et facteur I/d.

Chaque propriété sera traitée en adoptant la démarche suivante : en un premier lieu, nous donnerons une définition de la propriété ainsi qu'un exposé succinct de son fondement thermodynamique, quand il existe. Nous décrirons ensuite, brièvement, les méthodes de mesure expérimentales. Enfin, nous présenterons, en dernier lieu, les méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer cette propriété dans le cas des corps purs, puis dans le cas des mélanges simples et enfin dans le cas des fractions pétrolières. Dans cette dernière partie, nous n'avons point l'ambition de présenter une revue exhaustive de toutes les méthodes existantes mais, plutôt, de passer en revue celles qui ont connu un grand succès et une large application dans les différentes industries traitant des hydrocarbures.

B.2.2. Les propriétés thermiques

B.2.2.1 Température d'ébullition

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide à une température bien déterminée. A la pression atmosphérique (1.013 bar abs.), cette température est appelée température normale d'ébullition. Sur le diagramme des phases P-T, l'ébullition est représentée par la courbe de tension de vapeur.

La température d'ébullition est obtenue par mesure directe au laboratoire et s'exprime en K ou °C. Elle est souvent utilisée, avec la specific gravity, comme paramètre pour corrélérer d'autres propriétés physiques et thermodynamiques.

La température d'ébullition des hydrocarbures purs augmente avec la masse molaire et, à nombre de carbone égal, elle croît des paraffines aux aromatiques (voir figure 2.5, page 74).

Un certain nombre de méthodes estimant cette propriété ont été proposées dans la littérature. Parmi les méthodes existantes, nous citons :

- Kreglewski et Zwolinsky (1961) ainsi que Stiel et thodos (1962) ont proposé des équations permettant d'estimer le point d'ébullition des hydrocarbures aliphatiques saturés connaissant seulement leur nombre d'atomes de carbone.
- Joback et Reid (1984) ont établi une équation simple basée sur le principe de contribution de groupes de la forme :

$$T_b = 198 + \sum n_i \cdot \Delta T_{bi} \quad (2.42)$$

ΔT_{bi} et n_i représentent respectivement la valeur de la contribution du groupe i et le nombre de ce même groupement dans la molécule étudiée.

- Constantinou et Gani (1994) ont établi eux aussi des corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de cette propriété. L'estimation de la température d'ébullition par cette dernière méthode s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, seuls les groupes simples, dits du premier groupe, sont pris en compte dans la relation de contribution de groupes. Par la suite, des groupements de second ordre sont utilisés pour tenir compte des effets de proximité entre groupements et distinguer entre différents types d'isomères. L'équation qu'ils proposent est de la forme :

$$\text{Exp}(T_b/204.359) = \sum n_{1i} \cdot \Delta T_{b1i} + \sum n_{2i} \cdot \Delta T_{b2i} \quad (2.43)$$

- Riazi et El- Sahhaf (1995) ont relié la température d'ébullition à la masse moléculaire pour les hydrocarbures appartenant aux familles des n -paraffines, n -alkylcyclopentanes, n -alkylhexanes et n -alkylbenzènes :

$$T_b = a - \exp(b - c M^d) \quad (2.44)$$

a , b , c et d sont des constantes définies pour chaque famille d'hydrocarbures.

- Skander, Souahi et Chitour (2000) ont quant à eux proposé une équation donnant cette propriété à partir du nombre de groupement $-\text{CH}_2-$.

$$T_b = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.45)$$

Les paramètres a , b , c et d sont des constantes définies pour différentes familles d'hydrocarbures.

- Avaullee, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont exprimé le point d'ébullition des hydrocarbures en fonction d'un nombre de carbone équivalent qu'ils ont exprimé en termes de contribution de groupes. L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes de contribution de groupes précédentes réside dans le fait qu'elle soit applicable même pour les hydrocarbures lourds.
- Pardillo- Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) d'une part et, Marrero-Morejón et Pardillo-Fontdevila (1999) d'autre part, ont utilisé une nouvelle approche basée sur les contributions des interactions entre groupes chimiques au lieu des contributions des groupements. Cette méthode permet de mieux distinguer entre les différents isomères d'une même molécule.
- Chalakov, Wakeham et Stateva (1999) ont proposé à leur tour une autre forme de méthode de contribution de groupes en utilisant des descripteurs moléculaires et plus particulièrement les indices topologiques et les descripteurs de l'énergie moléculaire qui sont déterminés par simulation numérique du mécanisme moléculaire. Toutes les

méthodes précédentes ne s'appliquent pas convenablement aux molécules complexes. Cette limitation a pu être contournée par Marrero et Gani (2001) qui ont établi une méthode basée sur les groupements du premier et du second ordre tels que adoptés par Constantinou et Gani (1994), auxquels il ont rajouté des groupements d'ordre trois qui permettent de décrire convenablement les structures complexes de type hétérocycles et molécules à plusieurs fonctions.

Pour les mélanges, une température d'ébullition unique ne peut pas être définie, car un mélange bout dans un intervalle de températures. Il existe cependant différentes manières de définir une température moyenne d'ébullition d'un mélange selon que l'on pondère les points d'ébullition des constituants en masses, en volumes ou en moles comme ceci :

$$\text{Volume average boiling point : } T_{b\ vol} = \sum V_I T_{bI} \quad (2.46)$$

$$\text{Molar average boiling point : } T_{b\ mol} = \sum x_I T_{bI} \quad (2.47)$$

$$\text{Weight average boiling point : } T_{b\ mass} = \sum m_I T_{bI} \quad (2.48)$$

Ces différentes expressions donnent des valeurs qui restent assez proches dans le cas des mélanges contenant des hydrocarbures avec des températures d'ébullition très proches tels que les fractions pétrolières étroites.

Dans le cas des fractions pétrolières, on convient en général, de définir une température moyenne pondérée ou température mean average T_{mav} qu'on détermine à partir de la courbe de distillation ASTM ou TBP par une méthode empirique faisant intervenir la pente ainsi que quelques points particuliers de la courbe de distillation. Cette procédure ne se justifie que pour les coupes larges. En pratique, lorsque le découpage se fait en fractions étroites, le point milieu est pris comme point d'ébullition moyen de la fraction.

Enfin, il est possible également d'estimer la température d'ébullition moyenne d'une fraction pétrolière en admettant l'additivité des températures d'ébullition des hydrocarbures hypothétiques de type paraffinique, naphénique et aromatique, de même masse molaire que la fraction pétrolière. Dans ce cas, la composition globale par familles d'hydrocarbures doit être connue.

B.2.2.2 Tension de vapeur :

La tension de vapeur représente la pression de vapeur qui règne au dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte.

Le principe de mesure de cette propriété au laboratoire consiste à mesurer, à l'aide d'un manomètre, la pression des vapeurs produites par un liquide placé dans un récipient fermé lorsqu'il est chauffé à une température T donnée. Dans l'industrie pétrolière, la méthode de mesure de la tension de vapeur des bruts et des produits pétroliers fait l'objet de normes telles que les normes ASTM D323 et AFNOR NF M07-007.

La tension de vapeur des hydrocarbures diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. A même nombre d'atomes de carbone, la tension de vapeur diminue des paraffines aux aromatiques (voir figure 2.6, page 74).

La tension de vapeur et le point d'ébullition sont intimement reliés par l'équation de Clapeyron (1834):

$$\frac{dP^{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(\overline{V}_G - \overline{V}_L)} \quad (2.49)$$

où P est la tension de vapeur, T est la température, \overline{V}_G et \overline{V}_L sont respectivement les volumes du gaz et du liquide et ΔH_V est la chaleur latente de vaporisation à la température T .

A partir de la connaissance de la tension de vapeur à une température T donnée, il est possible de déduire la tension de vapeur à une autre température et vis versa. Souvent, on utilise la température d'ébullition normale à la pression de 1 atmosphère.

Antoine (1888) a modifié l'équation de Clapeyron comme suit :

$$\ln P^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.50)$$

Les constantes A , B et C , appelées constantes d'Antoine ont été déterminées par plusieurs auteurs et pour un grand nombre de composés à partir des données expérimentales de tensions de vapeur en effectuant des régressions. Elles ne peuvent cependant être utilisées que dans l'intervalle dans lequel elles ont été obtenues, soit pour des pressions comprises entre 0.01 et 2 bars.

Une autre équation à plusieurs paramètres a été établie par Wagner (1973) en faisant intervenir la température réduite.

Cox (1923) a proposé une méthode graphique qui permet de déterminer la tension de vapeur de n'importe quel composé dont on connaît la température d'ébullition à partir de la tension de vapeur d'un composé de référence.

Ghomez et Thodos(1977) ont corrélié la tension de vapeur en fonction de la température d'ébullition et de la température critique pour différentes classes de composés chimiques.

Des équations des états correspondants ont également fait l'objet de nombreuses corrélations pour l'estimation de la tension de vapeur. Parmi elles, Riedel (1954) a proposé une équation donnant le logarithme de la tension de vapeur réduite en fonction de la température réduite.

Lee et Kesler (1975) ont proposé une autre méthode des états correspondants pour prédire la tension de vapeur quand la température critique, la pression critique et le facteur acentrique sont connus. Cette méthode qui a été traduite également sous forme graphique, utilise une expression des états correspondants à trois paramètres de la forme:

$$\ln P_r^{\text{vap}} = [(\ln P_r^{\text{vap}})^{(0)} + \omega(\ln P_r^{\text{vap}})^{(1)}]_{T_r} \quad (2.51)$$

Où $(\ln P_r^{\text{vap}})^{(0)}$ et $(\ln P_r^{\text{vap}})^{(1)}$ sont exprimées sous forme d'équations en fonction de la température réduite T_r . Quand les paramètres critiques sont connus, cette équation permet de prédire la tension de vapeur avec une erreur de 3 à 4% et avec des erreurs plus importantes quand ils sont estimés par corrélations. Elle ne peuvent cependant pas être utilisées au dessous du point de congélation.

Li, Ma, Yi, Zhao et Cong (1994) ont, quant à eux, établi une méthode basée, à la fois, sur les états correspondants et les contributions de groupes. Cette méthode nécessite la connaissance de la température d'ébullition uniquement.

La tension de vapeur des mélanges simples peut être estimée en pondérant les tensions de vapeur des constituants en fractions molaires.

S'agissant des fractions pétrolières, les méthodes de Lee et Kesler (1975) ou de Wagner (1973) peuvent être utilisées. Il en est de même de l'abaque de Cox (1923), appelée "Cox-chart" et qui permet de déduire directement la tension de vapeur d'une fraction pétrolière en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction.

B.2.2.3 Température de congélation

La température à laquelle un liquide demeure immobile lorsqu'il est refroidi dans une éprouvette inclinée de 45° est appelé température de congélation. Cette caractéristique est en relation directe avec la teneur en paraffines d'un produit pétrolier. Sa connaissance est indispensable lors du pompage des produits et plus particulièrement en période d'hiver.

La mesure au laboratoire de cette propriété s'effectue selon des normes spécifiques à chaque type de produit :

- Normes NF 1088 et ASTM D1477 pour les carburateurs
- Norme NF T60-116 pour les gasoils et les fuels
- Norme NF T60-105 pour les huiles lubrifiantes

Les températures de congélation des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone. Les n-paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les naphthéniques ont, quant à eux, des températures intermédiaires comme le montre les courbes de la figure 2.7 (page 74).

Les méthodes existantes pour estimer le point de congélation ne sont pas très précises. Pour une approximation de cette propriété, Reid et al. (1987), dans leur ouvrage sur les propriétés des gaz et des liquides, recommandent d'utiliser la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) qui a fourni une erreur moyenne de 11% lorsqu'elle a été testée sur 388 composés organiques.

$$T_{cg} = 122 + \sum n_i \cdot \Delta T_{cgi} \quad (2.52)$$

Constantinou et Gani (1994), Marrero et Gani (2001) ont, eux aussi, établi des corrélations de contribution de groupes pour la prédiction du point de congélation.

Riazi et El-Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire cette propriété à partir de la connaissance uniquement de la masse moléculaire, et ce, pour les séries homologues de type n-alcane, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour le calcul des températures de congélation des n-alcane, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements -CH₂-.

$$T_{cg} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.53)$$

Les paramètres a, b, c et d sont des constantes définies pour les différentes familles

La température de congélation est une propriété non additive. Cependant, nous pouvons, en première approximation, estimer la température de congélation moyenne d'un mélange en effectuant une pondération des températures de congélation des constituants en pourcentages molaires.

La température de congélation des fractions pétrolières peut être estimée au moyen de la corrélation de Riazi et Daubert (1980) qui relie ce paramètre à la masse molaire, la specific-gravity et la viscosité cinématique à 100°F. Cette corrélation a pour équation :

$$T_{cg} = 234.8 \text{ SpGr}^{2.970566} M^{(50.61235 - 0.473575 \cdot \text{SpGr})} \mu_{100^\circ\text{F}}^{(0.310331 - 0.32834 \cdot \text{SpGr})} \quad (2.54)$$

Merghache et Chitour (1995) ont proposé deux corrélations : l'une est fonction de la température d'ébullition moyenne et l'autre fait intervenir la specific-gravity et la température d'ébullition moyenne.

Enfin, la méthode de l'additivité à partir des températures de congélation des pseudocomposés paraffinique, naphthénique et aromatique reste valable, notamment quand on désire connaître une valeur approximative de cette propriété.

B.2.2.4 Chaleur de vaporisation

La chaleur de vaporisation ΔH_v d'une substance est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser à température et à pression constantes une unité de poids ou une mole de cette substance. Elle correspond à la différence des enthalpies de la vapeur et du liquide saturés à la température considérée. Dans le système SI, elle s'exprime en joules par gramme ou par mole.

La figure 2.8 de la page 74, illustre les variations des enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. A nombre de carbone constant, l'enthalpie de vaporisation augmente des n-paraffines aux aromatiques.

Cette propriété peut être mesurée avec une assez bonne précision par calorimétrie, mais également à partir de la mesure de la variation de la tension de vapeur en fonction de la température. L'application de l'équation de Clapeyron (1834) donnée par l'expression (2.49) permet de déduire ΔH_v d'une façon constante.

De plus, en supposant que l'enthalpie de vaporisation reste invariable dans un intervalle réduit de températures, loin du point critique, il est possible d'intégrer l'équation précédente comme suit :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.55)$$

Malgré l'incertitude des hypothèses, cette équation est tout de même assez utilisée.

De nombreuses techniques de calcul ont été développées pour estimer l'enthalpie de vaporisation des corps purs :

- A partir de la différenciation des données de tensions de vapeur. Il suffit de remplacer dans l'équation de Clapeyron (1834) l'expression de celle-ci en fonction de la température par des expressions de type équations d'Antoine (1888), Wagner (1973) ou Lee et Kesler (1975).
- A partir des corrélations des états correspondants telles que celles proposées par Pitzer, Lippmann, Curl, Huggins et Petersen (1955) ou encore Watson (1943). Ces méthodes nécessitent la connaissance des paramètres critiques.
- Il est également possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à partir des corrélations donnant l'entropie de vaporisation ou à partir de la règle de Trouton (1884).

Des méthodes de contribution de groupes ont été récemment développées pour estimer cette propriété. Il s'agit des corrélations établies par :

- Constantinou et Gani (1994) pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation standard à 298K ;
- Svoboda et Dockalova (1990) ont proposé une équation de contribution de groupes qui permet d'estimer la chaleur de vaporisation en fonction de la température réduite. Une extension de cette méthode à d'autres types de composés a été effectuée par Basarova et Svoboda (1995) qui proposent d'utiliser l'expression suivante dans laquelle les termes A et α sont exprimés en terme de contribution de groupes:

$$\Delta H_v = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r) \quad (2.56)$$

- Li, Liang, Ma et Zhu (1997) ont proposé une méthode d'estimation de l'enthalpie de vaporisation à différentes températures en combinant les principes des états correspondants et de contribution de groupes. Dans cette méthode, deux équations sont établies. La première est similaire à l'équation de Watson (1943) dans laquelle le terme relatif à la température critique est exprimé sous forme d'une équation de contribution de groupes. Cette équation nécessite la connaissance de l'enthalpie de vaporisation au point d'ébullition. La deuxième équation est obtenue en remplaçant l'enthalpie de vaporisation normale dans la première équation par une relation similaire à celle de l'équation de Riedel (1954) donnant l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale. Les paramètres critiques qui sont utilisés dans cette dernière équations sont quant à eux évalués en terme de contribution de groupes.

En plus de l'équation de Riedel (1954), d'autres corrélations ont été proposées dans la littérature pour estimer l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition normale. Parmi elles, nous citons :

- Les équations de Chen (1965) et de Vetere (1973).
- Les équations de Skander, Souahi et Chitour (2000) en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour des familles d'hydrocarbures homologues :

$$\Delta H_v = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.57)$$

a, b, c et d sont des constantes dont les valeurs ont été déterminées dans le cas des n-paraffines, des n-alkylcyclohexanes et des n-alkylbenzènes.

L'enthalpie de vaporisation des mélanges simples peut être déterminée par une règle de mélange simple de type règle de Kay (1936) exprimée en pourcentages molaires.

Pour les fractions pétrolières, la méthode de l'additivité ainsi que les corrélations de Riazi et Daubert (1980) ou encore Riazi et Daubert (1987) peuvent également être utilisées. Ces dernières équations nécessitent la connaissance de la température mean- average et de la specific- gravity de la fraction.

Enfin, des méthodes graphiques sont fournies par Nelson (1958), Maxwell (1961) et Wuithier (1972) pour la prédiction des enthalpies de vaporisation à différentes températures. Elles nécessitent la connaissance de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity de la fraction.

B.2.2.5 Facteur acentrique

Le facteur acentrique ω a été proposé par Pitzer (1955) pour caractériser la non-sphéricité des molécules, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini, conventionnellement, à la température réduite de 0.7 sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante:

$$\omega = -\log (P^{\text{vap}} / P_c)_{T_r=0.7} - 1 \quad (2.58)$$

Où P^{vap} est la tension de vapeur et P_c la pression critique, exprimées toutes deux en atmosphères.

Ce facteur a joué un rôle très important dans l'élaboration des corrélations des états correspondants à trois paramètres et dans le développement des équations d'état empiriques.

Les facteurs acentriques des séries homologues augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphthéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les aromatiques possèdent quant à eux, des facteurs intermédiaires (voir figure 2.9, page 74).

Lorsque les valeurs expérimentales des pressions de saturation et des pressions critiques ne sont pas disponibles, nous pouvons estimer les facteurs acentriques à partir des corrélations proposées par différents auteurs.

Edmister (1958) est le premier à avoir proposé une méthode d'estimation du facteur acentrique en se basant sur l'équation de tension de vapeur d'Antoine. Cette équation est valable aussi bien pour les corps purs que pour les fractions pétrolières. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log P_c}{T_c / T_b - 1} \right] - 1 \quad (2.59)$$

Lee et Kesler ((1975) ont développé une corrélation pour l'estimation des facteurs acentriques des substances à partir de la connaissance de leur température d'ébullition et des température et pression critiques. Ces mêmes auteurs ont établi en 1976 une équation pour la prédiction de ce facteur dans le cas des fractions pétrolières lourdes dont les températures réduites sont supérieures à 0.8.

Plus tard, Lin et Chao (1984) ont établi une méthode basée sur la température d'ébullition, la masse molaire et la specific-gravity. Ces méthodes sont applicables aussi bien pour les corps purs que pour les mélanges complexes tels que les fractions pétrolières.

Watanasiri, Owens et Starling (1985) ont également proposé une équation empirique pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures et des fractions pétrolières à partir de la masse molaire, la température d'ébullition et la specific-gravity.

Hoshino et al. (1982) ont proposé, quant à eux, une méthode permettant d'accéder aux facteurs acentriques des n-alcanes à partir uniquement de la structure moléculaire.

De même que Han et Peng (1993) ont établi des équations de contribution de groupes pour la prédiction de ce paramètre sans avoir recours aux paramètres critiques.

La corrélation établie par Constantinou et Gani (1995) fait intervenir les contributions de groupes du premier ordre $\Delta\omega_{1i}$ et du second ordre $\Delta\omega_{2i}$ comme suit :

$$\text{Exp}(\omega/0.4085)^{0.505} - 1.1507 = \sum n_{1i} \cdot \Delta\omega_{1i} + \sum n_{2i} \cdot \Delta\omega_{2i} \quad (2.60)$$

Par ailleurs, Riazi et El- Sahhaf (1995) ont proposé une équation pour le calcul des facteurs acentriques des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes à partir de la connaissance de la masse molaire uniquement.

Skander, Souahi et Chitour (1999) ont eux également élaboré des équations spécifiques à des familles d'hydrocarbures. Leur corrélation est une équation de forme polynomiale de type :

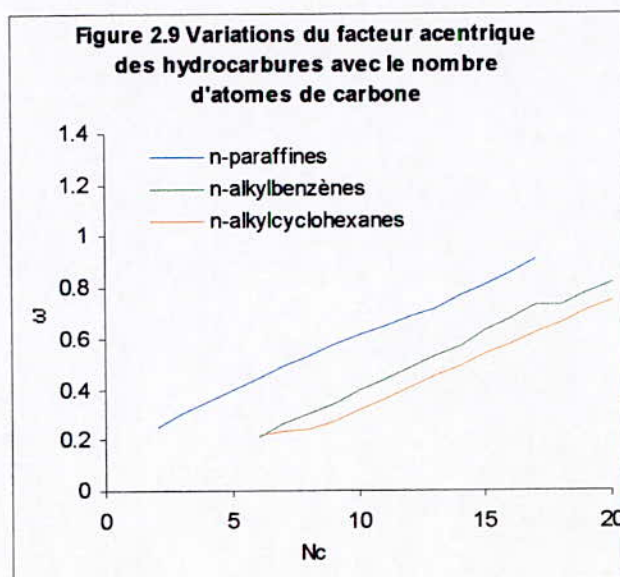
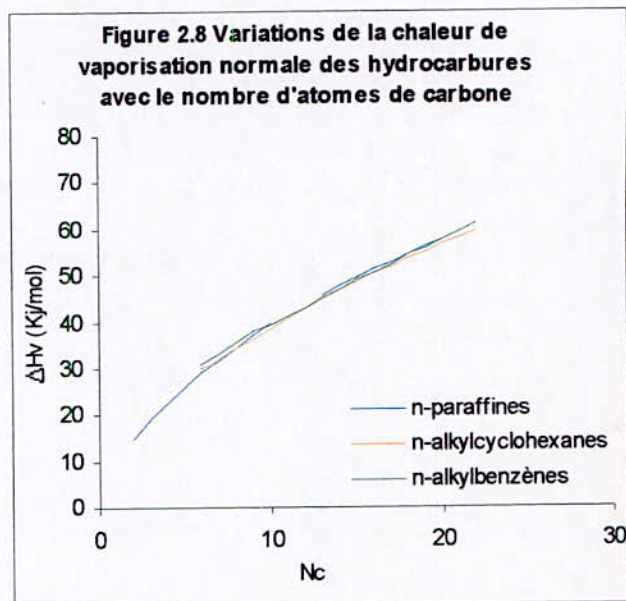
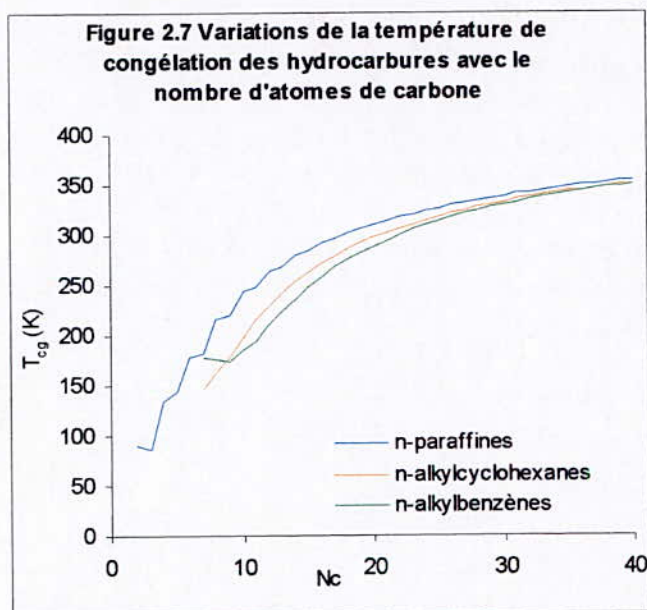
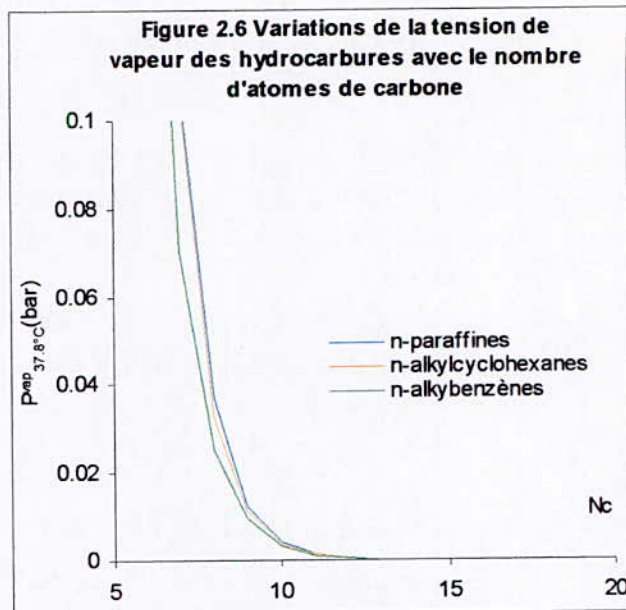
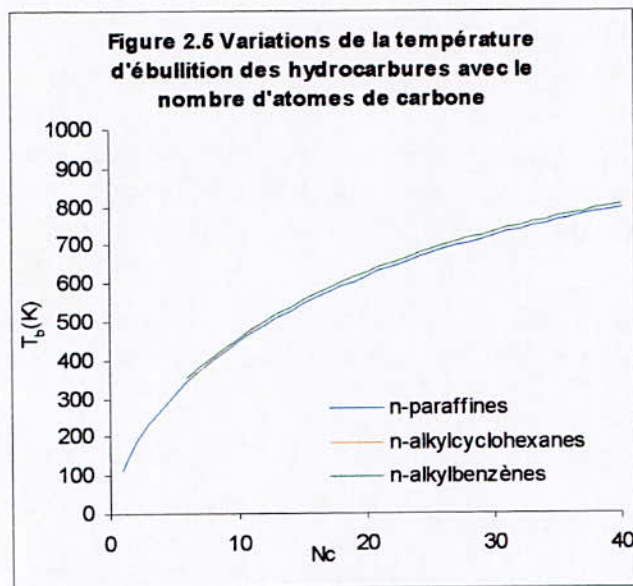
$$\omega = a + b.N_c + c.N_c^2 + d.N_c^3 + e.N_c^4 \quad (2.61)$$

Les constantes a, b, c, d et e dépendent de la famille d'hydrocarbure.

Comme dans le cas de la température d'ébullition et des propriétés critiques, Auaullee, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont établi une corrélation de contribution de groupes pour l'estimation du facteur acentrique en fonction d'un nombre de carbone équivalent.

Liu et Chen (1996) ont établi des équations donnant le facteur acentrique des hydrocarbures purs en fonction des constantes d'Antoine et de la specific-gravity. Ils ont également proposé des équations spécifiques pour les différentes familles d'hydrocarbures telles que les paraffines, les naphènes, les oléfines et les aromatiques.

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, l'API recommande d'appliquer la règle de Kay en pondérant les facteurs acentriques des hydrocarbures purs en pourcentages molaires.



B.2.3 Les propriétés critiques

La connaissance des propriétés critiques est indispensable dans le traitement des mélanges d'hydrocarbures où la coexistence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide est fréquente. Ils permettent de prévoir le comportement des fluides dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases. Ce sont également les paramètres clés de la prédiction des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs par le biais de la loi des états correspondants.

Dans un domaine de coordonnées pression- température, la pression et la température critiques sont les coordonnées du point critique qui représente la borne supérieure au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible. Il correspond donc à la limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. Dans le cas d'un mélange, il se trouve à la jonction des courbes de bulle et de rosée.

Le point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur. La séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point où la chaleur de vaporisation devient nulle.

Dans leur étude bibliographique sur les propriétés critiques des éléments et des composés, Ambrose et Young (1995) ont rapporté que Cagniard De la Tour (1822) fut le premier à avoir observé le phénomène au point critique; il mesura la température en ce point pour l'éther, l'alcool et l'eau. Le terme "critique" a été proposé par Andrews (1869, 1876, 1887) dans ses travaux sur les propriétés du dioxyde de carbone. Les travaux de Van der Waals (1873) et le développement de la loi des états correspondants furent le point de départ d'une multitude de méthodes expérimentales visant à mesurer les propriétés critiques des corps purs. Le principe de la mesure consiste à chauffer un fluide jusqu'à la disparition du ménisque séparant les phases liquide et vapeur et apparition d'un brouillard opalescent. La température, la pression et le volume du fluide, à cet instant précis, correspondent aux propriétés critiques de la substance étudiée. Suite aux travaux de De la Tour, plusieurs appareils de mesure des paramètres critiques ont été décrits par un grand nombre d'auteurs tels que Andrews (1869, 1876, 1887), Ramsay et Young (1887), Cailletet (1869), Young (1891), Ambrose et Townsend (1963), Kay (1936, 1947), Young (1972), Smith, Teja et Kay (1987), Anselme et Teja (1988), Rosenthal et Teja (1989), Quadri et al. (1991) et bien d'autres auteurs. Les équipements modernes ne diffèrent pas de point de vue principe des premiers appareils conçus pour effectuer cette mesure. Les équipements utilisés de nos jours sont généralement dotés de dispositifs de contrôle, de régulation, d'acquisition, de visualisation automatique et pilotés par ordinateurs dotés de logiciels spécifiques. Les contraintes environnementales de plus en plus sévères ont conduit les concepteurs d'appareils modernes de mesure de ces paramètres à éliminer le mercure utilisé comme fluide de déplacement. Ainsi, Stenby, Amin et Jespen (1993) ont mis au point un équipement sans mercure pour la mesure des propriétés critiques des gaz à condensat et des huiles volatiles qui permet, également, d'effectuer des mesures de densités et de viscosités en parallèle.

Les valeurs expérimentales des propriétés critiques des corps purs ont été compilées par différents auteurs dans des banques de données dont les plus importantes sont celles établies par Ambrose (1980), Kudchadker, Alani et Zwolinsky (1968) pour les composés organiques et Mathews (1972) pour les composés inorganiques et ce, en plus des banques du DIPPR, de l'API et de TRC.

Les variations des températures, pressions et volumes critiques des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone des séries homologues sont représentées respectivement dans les figures 2.10, 2.11 et 2.12 (page 79) qui montrent que les températures et les volumes critiques augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que les pressions critiques diminuent au fur et à mesure que les molécules s'alourdissent.

Cependant, vu que la détermination expérimentale des propriétés critiques n'est pas toujours aisée ou possible, notamment celle du volume critique et dans le cas des molécules lourdes instables thermiquement, le recours aux méthodes de calcul pour l'estimation de ces propriétés est devenu très courant dans le domaine pétrolier. Simmrock et al. (1986) ont répertorié 56 méthodes pour le calcul de la température critique, 55 pour la pression critique et 54 pour le volume critique.

Kreglewski- Zwolinski (1961), Tsonopoulos (1987), Teja- Lee- Rosenthal- Anselme (1990) ont corrélé la température et la pression critique en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes.

Reidel (1954) a établi quant à lui une corrélation pour la prédiction du volume critique.

Nokay (1959) a proposé une équation pour le calcul de la température critique qui a été améliorée par Spencer et Danner (1973).

La corrélation de contribution de groupes de Lydersen (1955) est de loin la plus connue. Elle est applicable aux hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools, cétones, aldéhydes, acides, esters, amines, nitriles, thiols et mercaptans. Les équations proposées par cet auteur pour les trois propriétés critiques ont pour expressions :

$$\frac{T_c}{T_b} = [0.567 + \sum \Delta T_{ci} - (\sum \Delta T_{ci})^2]^{-1} \quad (2.62)$$

$$P_c = M.(\sum \Delta P_{ci} + 0.34) \quad (2.63)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V_{ci} \quad (2.64)$$

Ambrose (1980) a proposé une corrélation de contribution de groupes pour l'estimation des mêmes paramètres connaissant la température d'ébullition et la masse molaire. Sa précision est comparable à celle de Lydersen (1955) et comme celle-ci, couvre un grand nombre de fonctions.

Tsonopoulos (1987) a montré que ces deux méthodes ne peuvent être appliquées aux hydrocarbures lourds, et qu'elles divergeaient l'une de l'autre dès l'hydrocarbure en C₂₀.

Joback (1984) a amélioré la corrélation de Lydersen (1955) en proposant d'autres types de groupes et en réévaluant les valeurs de ceux déjà existants.

Fedors (1982) a établi une équation de contribution de groupes pour estimer la température critique, moins précise que les deux précédentes mais qui présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance de la température d'ébullition.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) recommandent les corrélations de Joback ou d'Ambrose pour prédire les trois paramètres critiques.

D'autres méthodes basées sur le principe des contributions de groupes ont été également proposées par plusieurs autres auteurs tels que Klinecicz et Reid (1984), Sanchez (1985) et Constantinou et Gani (1994). Vetere (1987) a proposé une équation pour l'estimation du volume critique.

Tu (1995) a, quant à lui, modifié l'équation de Teja, Lee Rosenthal et Anselme (1990) en utilisant les contributions de groupes. La nouvelle méthode s'applique à d'autres types de molécules organiques autres que les n-alcanes. De plus, contrairement à la majorité des méthodes de contribution de groupes établies dans le cas de la température critique, cette dernière corrélation ne nécessite pas la connaissance de la température d'ébullition et est basée uniquement sur la structure chimique.

Riazi et El-Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire ces propriétés à partir de la connaissance uniquement de la masse moléculaire et ce pour les séries homologues de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Leurs équations ont pour expressions :

$$\left(\frac{T_c}{T_b}\right)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d) \quad (2.65)$$

$$Pc = a - \exp(b - c.M^d) \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{Vc}{M}\right)^{-1} = a - \exp(b - c.M^d) \quad (2.67)$$

Skander, Souahi et Chitour (2000) ont proposé des équations en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour l'estimation des propriétés critiques des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Avaullee, Trassy, Neau et Jaubert (1997) ont établi une corrélation pour l'estimation des paramètres critiques en fonction d'un nombre de carbone équivalent dont la valeur est déterminée par sommation de contribution de groupes. Cette méthode donne des résultats très satisfaisants dans le cas des hydrocarbures à haut poids moléculaires.

Marrero-Morejón et Pardillo-Fontdevila (1999) ont utilisé l'approche des contributions des interactions entre groupements chimiques pour développer des corrélations permettant d'estimer les propriétés critiques. Cette méthode a donné des résultats très intéressants, particulièrement dans le cas des molécules branchées.

La même approche a été utilisée par Pardillo-Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) pour la prédiction de la température critique.

Marrero et Gani (2001) ont étendu la méthode de Constantinou et Gani (1994) aux molécules complexes de type hétérocycle et polyfonctionnel.

Récemment, Wakeham, Chalakov et Stateva (2002) ont élaboré une méthode de contribution de groupes pour la prédiction des propriétés critiques des hydrocarbures en fonction des descripteurs moléculaires de l'atome de carbone, des indices topologiques ainsi que des descripteurs de l'énergie moléculaire calculés à partir d'une simulation numérique du mécanisme moléculaire.

D'autres méthodes basées sur la connaissance d'autres paramètres physiques ont également été proposées pour la prédiction des propriétés critiques des corps purs.

Ainsi, Riazi et Daubert (1980) ont développé un modèle simple à deux paramètres. Ces équations empiriques de type généralisé sont basées sur la température d'ébullition et la specific-gravity. L'équation de base est de la forme:

$$\theta = aT_b^b \cdot SpGr^c \quad (2.68)$$

Où θ est une parmi les trois propriétés critiques et les paramètres a, b et c des constantes données pour chaque propriété.

Les erreurs enregistrées par ces équations sont de 1.3%, 3.1% et 2.3% respectivement pour la température, la pression et le volume critique. Cette méthode reste précise dans l'intervalle des températures d'ébullition compris entre 100 et 850°F.

En 1987, ces mêmes auteurs ont amélioré la prédiction des paramètres critiques en modifiant l'équation précédente comme suit :

$$\theta = a\theta_1^b \cdot \theta_2^c [d\theta_1 + e\theta_2 + f\theta_1\theta_2] \quad (2.69)$$

(θ_1 , θ_2) étant un couple de paramètres pouvant caractériser les forces moléculaires et la taille des molécules tels que (T_b , SpGr) ou (M , SpGr),...ect.

Lin et Chao (1984) ont corrélé les propriétés critiques avec la masse moléculaire, la specific- gravity et la température d'ébullition. Leur équation a été établie sur la base de la théorie de perturbation. En effet, ils proposèrent des équations donnant les propriétés des n-alkanes allant du C_1 au C_{20} en fonction de la masse molaire et exprimèrent par la suite les propriétés des autres hydrocarbures sous la forme de perturbations à partir de celles des n-paraffines en faisant intervenir la température d'ébullition et la specific- gravity. Cette méthode a donné des déviations absolues moyennes de l'ordre de 0.15% pour la température critique et 1.0% pour la pression critique.

Concernant les mélanges, leurs propriétés critiques vraies sont utilisées dans la prédiction du comportement des phases des mélanges et dans les calculs de dimensionnement des équipements. Cependant, les propriétés pseudo- critiques sont souvent utilisées pour remplacer ces paramètres.

Pour les mélanges finis, Spencer, Daubert et Danner (1973) recommandent la méthode de Li (1972) pour estimer la température critique vraie des mélanges d'hydrocarbures, à l'exception des mélanges renfermant du méthane à plus de 50%.

Pour le calcul des pressions critiques vraies des mélanges simples, la méthode de Kreglewski et Kay (1969) a été démontrée comme étant la plus précise.

Le volume critique vrai des mélanges finis peut être, quand à lui, estimé correctement avec la méthode de Chueh et Prausnitz (1967).

Les propriétés pseudo- critiques sont obtenues en utilisant la règle de mélange de Kay (1936).

Celles des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières, elles peuvent être estimées en utilisant les nomogrammes établis par Winn (1957) ou encore les corrélations de Cavett (1962), de Kesler et Lee (1976) en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific- gravity.

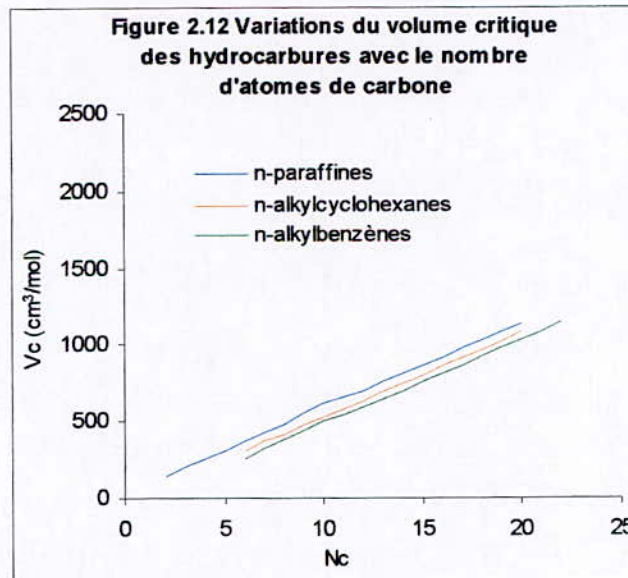
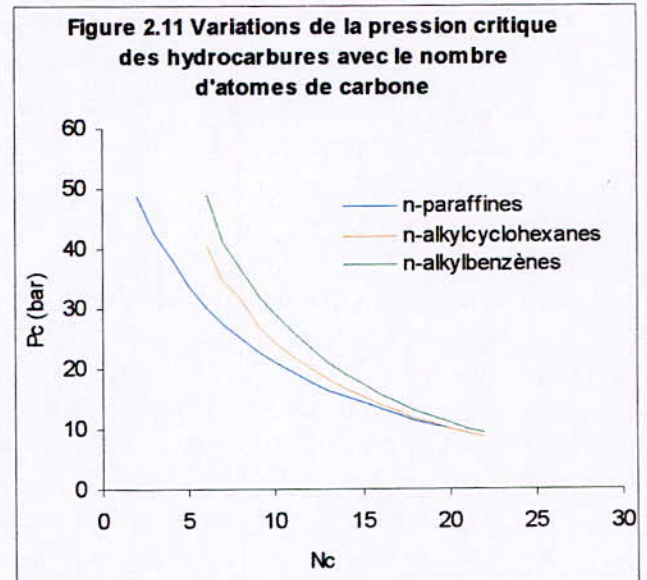
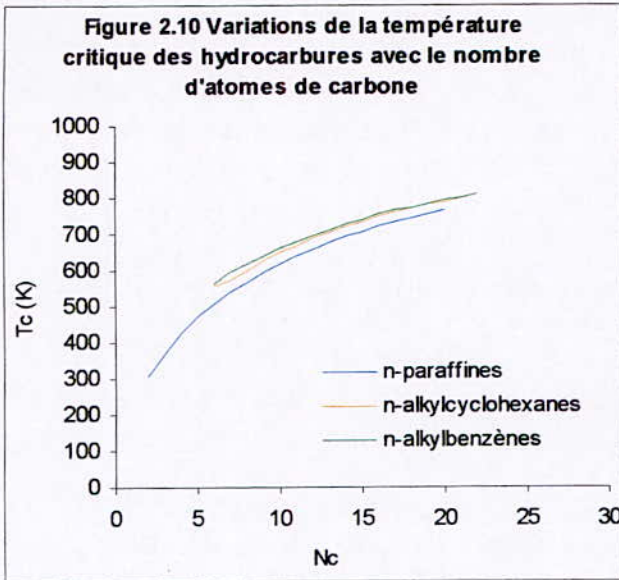
A partir des mêmes paramètres, Twu (1984) a établi des équations pour calculer la température, la pression et le volume critique des produits pétroliers.

Par ailleurs, Watanasiri, Owens et Starling (1985) ont établi des corrélations pour estimer les propriétés critiques des hydrocarbures et de leurs mélanges connaissant la température d'ébullition, la specific- gravity et la masse molaire. Watanasiri a reporté des déviations moyennes absolues respectivement de 3.8%, 5.2% et 11.8% pour la température critique, la pression critique et le volume critique.

D'autres méthodes basées sur la composition PNA des fractions pétrolières ont été proposées par Robinson et Peng (1978) d'une part et Bergman, Tek et Katz (1977) d'autre part. Whitson (1984) a suggéré que ces deux méthodes ne sont pas très recommandées pour caractériser les fluides pétroliers contenant des hydrocarbures plus lourds que le C_{20} .

Rowe (1978) ainsi que Standing (1977) ont proposé des méthodes de prédiction des propriétés critiques de la fraction C_{7+} des fluides pétroliers.

Enfin, des méthodes graphiques sous forme d'abaques sont proposées dans la littérature pour une estimation rapide des paramètres critiques des fractions pétrolières. Parmi ces méthodes graphiques, les abaques de Wuithier (1972) sont très utilisés dans le domaine pétrolier.



B.2.4. Les propriétés de transport

B.2.4.1 Densité

La densité est un paramètre très important dans la plupart des calculs de dimensionnement des équipements tels que : capacité de stockage, hauteur des colonnes, compresseurs et dimensions des pipes. Elle intervient également dans les calculs d'équilibre liquide-vapeur et comme paramètre pour estimer d'autres propriétés physiques.

La densité d'une substance est le rapport entre sa masse volumique à une température donnée T et celle de l'eau à une température standard, généralement prise égale à 4°C. Elle est notée d_4^T . La densité standard se mesure à 20°C.

Les anglo-saxons utilisent la notion de specific gravity, notée SpGr et définie pour deux températures identiques de 60°F (15.55°C). La SpGr est reliée à la densité à 15°C par la relation suivante:

$$\text{SpGr} = 1.002 d_4^{15} \quad (2.70)$$

La densité est également exprimée par l'American Petroleum Institute en degrés API (Eq. 1.1 du chapitre 1)

La densité API des pétroles bruts varie généralement de 47°API pour les bruts légers à 10°API pour les bruts lourds à caractère asphaltique.

Au laboratoire, la densité est mesurée par différentes méthodes normalisées :

- Mesure au moyen d'un aéromètre : normes NF T60-101, ASTM D1657, ASTM D1298;
- Mesure au moyen d'un pycnomètre : normes NF T66-007, ASTM D1217, ASTM D1480;
- Mesure au moyen d'un densimètre électronique : norme ASTM D4052

La densité des hydrocarbures purs croit des paraffines aux aromatiques, les naphènes ont des densités intermédiaires. Elle augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans le cas des hydrocarbures paraffiniques et naphéniques, et décroît dans le cas des hydrocarbures aromatiques (voir figure 2.13, page 90). Les densités des trois familles tendent vers une valeur limite qui correspond à la densité de l'hydrocarbure à nombre de groupement $-\text{CH}_2-$ infini. Wuithier (1972) propose la valeur de 0.856 pour la densité à 20°C de cet hydrocarbure.

La densité à une température T et celle à 20°C sont reliées par la relation :

$$d_4^{20} = d_4^T \pm K(T - 20) \quad (2.71)$$

K est une constante dont les valeurs sont tabulées en fonction de la valeur de la densité d_4^{20} . Des tables de conversion des densités à 15°C vers d'autres températures sont données par l'ASTM D1250-80.

L'effet de la pression sur la densité des liquides devient significatif aux températures élevées. Il est quantifié au moyen d'un coefficient d'expansion w défini par la relation suivante:

$$\frac{d_1}{w_1} = \frac{d}{w} \quad (2.72)$$

La densité à une température et à une pression données peut être convertie à une autre température et une autre pression par une équation simple attribuée à Lu (1959) et qui utilise des facteurs correctifs fonction des paramètres réduits T_r et P_r :

$$d_{T,P} = d_{ref} \frac{C(T_r, P_r)}{C(T_{ref}, P_{ref})} \quad (2.73)$$

Ces facteurs correctifs sont obtenus à partir d'abaques.

La densité liquide à 20°C des hydrocarbures purs a été corrélée avec d'autres propriétés physiques. Ainsi, Kitous et Chitour (1990) ont corrélé cette propriété avec la température d'ébullition des hydrocarbures purs. Riazi et El-Sahhaf (1995) ont, quant à eux, établi des corrélations en fonction de la masse molaire des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes comme suit :

$$d_{20} = a - \exp(b - c M^d) \quad (2.74)$$

Les constantes a, b, c et d dépendent de la famille chimique.

D'autres corrélations faisant intervenir le nombre d'atomes de carbone ont été établies par Zidelkheir et Chitour (1993) et Skander, Souahi et Chitour (2000).

Récemment, et en adoptant la même démarche que celle utilisée dans le cas de la température d'ébullition, Wakeham, Chalakov et Stateva (2002) ont élaboré une méthode de contribution de groupes pour la prédiction de la densité à 20°C des hydrocarbures à partir de la connaissance d'un certain nombre de paramètres appelés descripteurs moléculaires. Pour élaborer leur corrélation, ces auteurs ont utilisé des descripteurs de l'atome de carbone, des indices topologiques ainsi que des descripteurs de l'énergie moléculaire. Ces derniers sont obtenus par simulation numérique du mécanisme moléculaire.

La densité des liquides saturés peut quant à elle être estimée avec une assez bonne précision en utilisant l'équation de Rackett (1970) sous sa forme originale ou encore modifiée par Spencer et Danner (1973) et donnée par la relation suivante :

$$d_s = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^{1.0+(1.0-T_r)^{2.7}} \quad (2.75)$$

Cette équation est généralement applicable entre le point triple et le point critique. Les valeurs du facteur Z_{RA} appelé facteur de Rackett, sont tabulées par les auteurs de cette équation pour un grand nombre d'hydrocarbures et d'autres composés non hydrocarbonés.

Gunn et Yamada (1973) ont proposé une équation qui permet de calculer le facteur Z_{RA} à partir du facteur acentrique.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) recommandent pour le calcul de la densité du liquide saturé la corrélation de Hankinson et Thomson (1979) ou celle de Spencer et Danner (1972), les deux méthodes ayant des précisions équivalentes. La première méthode connue sous le nom de méthode COSTALD (Corresponding States Liquid Density) ne peut être utilisée que dans un intervalle réduit de températures réduites, soit $0.25 < T_r < 0.95$. Au contraire, la méthode de Spencer et Danner (1972) est applicable jusqu'au point critique.

Thomson, Brobst et Hankinson (1982) ont proposé une équation généralisée qui permet, à partir de la densité liquide saturée de Hankinson et Thomson (1979), de calculer la densité à haute pression et pour des températures réduites comprises entre 0.25 et 0.95.

Plus tard, Chang et Zhao (1990) ont établi une équation pour le calcul de la densité à pression élevée en utilisant la densité saturée calculée par l'équation de Spencer et Danner (1972). Cette corrélation est valable jusqu'au point critique.

Rogalski et Neau (1990) ont exprimé le terme Z_{RA} de l'équation de Rackett (1970) en terme de contribution de groupes.

La prédiction de la densité liquide à haute pression a nettement été améliorée par la méthode de Aalto, Keskinen, Aittamaa et Liukkonen (1996) qui ont modifié l'équation de Chang et Zhao (1990) et ont utilisé la densité saturée de Hankinson et Thomson (1979). Cette méthode est, elle aussi, valable jusqu'au point critique.

Pour les mélanges finis, une estimation de la densité liquide peut être obtenue en divisant la masse molaire moyenne par le volume molaire moyen du mélange. Ceci suppose donc l'idéalité du mélange. La règle d'additivité en fractions molaires est également très usitée.

A l'ébullition, la densité des mélanges peut être calculée au moyen de la méthode de Rackett modifiée sous la forme :

$$d = V_c Z_{RA}^{1.0+(1.0-T_r)^{2.7}} \quad (2.76)$$

où

$$V_c = \sum_{i=1}^n x_i V_i \quad (2.77)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{mc}} \quad (2.78)$$

$$\text{et } Z_{RA} = \sum_{i=1}^n x_i Z_{RA,i} \quad (2.79)$$

T_{mc} est la température critique vraie du mélange et x_i la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Pour les mélanges d'hydrocarbures non finis tels que les pétroles bruts et les fractions pétrolières, leur densité à la pression P et à la température T peut être estimée par le biais des équations d'état ou encore à partir des corrélations faisant intervenir d'autres propriétés.

Il est également possible d'appliquer la règle d'additivité faisant intervenir les densités et les pourcentages des fractions paraffinique, naphénique et aromatique contenues dans le mélange.

Riazi et Daubert (1980) ont proposé une équation donnant la densité à 20°C en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity.

Riazi et El-Sahhaf (1996) ont établi une équation permettant de calculer la densité à 20°C des fractions pétrolières identifiées par leur nombre de carbone moyen et allant du C₆ au C₅₀.

Enfin, la densité d'une coupe pétrolière large ou d'un brut peut également être déduite à partir des densités des fractions qui la composent en utilisant la règle de mélange suivante :

$$d = \frac{\sum_I m_i}{\sum_I \frac{m_i}{d_i}} \quad (2.80)$$

où m_i est la fraction massique de la fraction I et d_i sa densité.

B.2.4.2 Masse molaire

La masse molaire est une caractéristique physico-chimique très importante. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur «moyenne» de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière.

La mesure au laboratoire s'effectue moyennant différentes méthodes : cryoscopie, ébullioscopie, osmomètre et spectrométrie de masse.

La masse moléculaire d'un corps pur est aisément calculée à partir de sa structure chimique.

La détermination de la masse moléculaire d'un mélange de corps purs est quant à elle obtenue en pondérant en moles les masses molaires des différents constituants :

$$M = \sum M_i \cdot x_i \quad (2.81)$$

x_i étant la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Lorsqu'on ne dispose pas de mesure directe, la masse molaire des fractions pétrolières peut être estimée à partir de la connaissance de la température d'ébullition et de la densité standard, ou encore à partir des viscosités à 100°F et 210°F et de la densité.

Nous disposons également de plusieurs corrélations permettant d'estimer la masse molaire moyenne des fractions pétrolières. Winn (1957) propose une méthode nomographique, alors que Lee et Kesler (1976), Penn- State (1978), Riazi et Daubert (1980, 1987), Twu (1984), Rao et Bardon (1985) et beaucoup d'autres ont établi des équations empiriques en fonction de la température d'ébullition moyenne et de la densité de la fraction.

Des méthodes graphiques sont également disponibles dans la littérature. L'abaque dite du Kuop est très utilisée dans l'industrie pétrolière. D'autres abaques donnent cette propriété en fonction de la viscosité cinématique à 100°F et 210°F.

B.2.4.3 Volume molaire

Le volume molaire d'un corps pur est le volume qu'occupe une mole de ce corps à une température donnée T et une pression donnée P. Il est relié à la masse molaire M et à la densité d par la relation suivante:

$$V_M = \frac{M}{d_4^T} \quad (2.82)$$

Le volume molaire des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone et, à même nombre de carbone, il diminue des paraffines aux aromatiques, les naphthéniques possédant des volumes intermédiaires. Ceci est clairement illustré par les courbes de la figure 2.14 (page 90).

Le volume molaire à la température d'ébullition normale a été corrélé avec une méthode de contribution de groupes par Le Bas (1915) et Fedors (1974).

Schotte (1992) a proposé une autre méthode de contribution de groupes applicable aussi bien pour les hydrocarbures que les non- hydrocarbures.

Constantinou, Gani et O'Connell (1995) ont établi une méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume molaire à 298K. Leur équation est de la forme :

$$V_M = 0.01211 + \sum \Delta V_{Mi} \quad (2.83)$$

Le volume au point d'ébullition peut être estimé à partir d'autres types de corrélations telles que celles proposées par Tyn et Calus (1975) qui exprime le volume molaire en fonction du volume critique.

Skander, Souahi et Chitour (2000) ont proposé une corrélation en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour l'estimation des volumes molaires au point d'ébullition des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes :

$$V_M = a + b.N_c \quad (2.84)$$

les constantes a et b sont déterminées pour chacune des familles homologues.

Le volume molaire des mélanges finis peut être calculé en première approximation en utilisant la règle de Kay (1936) en pourcentages molaires. Dans ce cas, l'idéalité du mélange est admise.

Il peut également être déduit à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité moyennes du mélange considéré.

Dans le cas des fractions pétrolières, il est possible d'estimer leur volume molaire en utilisant la corrélation de Riazi et Daubert (1980) ou encore en admettant l'additivité des volumes molaires de la paraffine, le naphène et l'aromatique hypothétiques de mêmes masses molaires ou températures d'ébullition que la fraction pétrolière.

B.2.4.4 Tension superficielle

Les molécules situées à la surface d'un liquide en équilibre avec une phase gazeuse, sont soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur du liquide. La surface de séparation est ainsi soumise à une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle.

La tension superficielle σ représente le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide d'une unité. Elle est définie par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (2.85)$$

Où,

G : énergie de Gibbs

A : surface

T : température

V : volume molaire

n : nombre de molécules

Cette caractéristique intervient dans l'étude des écoulements où coexistent plusieurs phases. Elle s'exprime en N/m ou en dyne/cm.

La mesure au laboratoire de cette propriété peut être effectuée moyennant différentes techniques dont les plus connues sont les méthodes dites de l'arrachement de l'anneau, de la goutte pendante ou encore de la goutte tombante.

La norme ASTM D971-50 décrit la mesure de cette propriété en utilisant la méthode de l'arrachement de l'anneau.

A la température réduite comprise entre 0.45 et 0.65, la tension superficielle d'un grand nombre de liquides organiques possède une valeur qui varie entre 20 et 40 dynes / cm.

La tension superficielle des hydrocarbures purs croît avec le nombre d'atomes de carbone. La représentation des tensions superficielles des familles homologues d'hydrocarbures en fonction des nombres de carbone, montrent que les aromatiques possèdent les tensions les plus élevées et les paraffines les plus basses (voir figure 2.15, page 90).

Macleod (1923) a suggéré une relation entre la tension superficielle et la densité du liquide et de la vapeur :

$$\sigma = K.(d_L - d_V)^4 \quad (2.86)$$

où K est une constante caractéristique de la substance et dépendant de la température.

Sugden (1924) a modifié l'équation précédente comme suit :

$$\sigma = ([P](d_L - d_V))^4 \quad (2.87)$$

Sugden (1924) a appelé le terme [P] Parachor et a proposé une méthode qui permet de l'estimer à partir de la structure moléculaire. D'autres méthodes sont également disponibles dans la littérature pour le calcul du Parachor des hydrocarbures. Ali (1994) a cité dans sa revue bibliographique des méthodes de calcul du parachor les équations de Ferguson et Kennedy (1936), Nokay (1959) et Fanchi (1990).

Brock et Bird (1955) ont démontré que la tension superficielle des composés purs apolaires peut être approximée par une équation des états correspondants comme ceci :

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.133 \alpha_c - 0.281) \cdot (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.88)$$

où α_c est appelé paramètre de Riedel (1954) et donné par la relation :

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br}). \quad (2.89)$$

D'autres méthodes basées sur les états correspondants ont également été publiées par Miller (1963), Hakim, Steinberg et Stiel (1971), Rice et Teja (1982), Boundi (cité par Hwang et al. (1982)) ou encore Lielmezs et Herrick (1986).

Des méthodes de contribution de groupes ont également été proposées pour la prédiction de la tension superficielle. En effet, Sugden (1924) a proposé une méthode de contribution de groupes pour le calcul du parachor. Sur la base du même principe, Ma et Li (1993) et Ma et Li. (1994) ont établi des équations pour le calcul de la tension superficielle pour une grande variété de substances à la température d'ébullition et à 20°C.

Li, Ma, Dai et Cao (1996) ont combiné entre les deux principes des états correspondants et de contribution de groupes pour établir deux équations donnant la tension superficielle à différentes températures. La première équation utilise la relation de Brock et Bird (1955) combinée avec des équations de contribution de groupes pour la détermination des paramètres critiques. La deuxième équation utilise la relation d'Othmer (cité par Yaws et al., 1991) qui permet de calculer la tension superficielle à une température donnée lorsque sa valeur à une autre température est connue. La température critique qui intervient comme paramètre dans

cette relation est également exprimée en terme de contribution de groupes. La tension superficielle à 20°C doit être connue dans le cas de la deuxième équation. Les auteurs de ces deux équations affirment que leurs équations sont plus efficaces que les méthodes des états correspondants conventionnelles.

Riazi et El-Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire la tension superficielle à 25°C des hydrocarbures de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction de la masse moléculaire.

Skander et Chitour (1997) ont proposé une équation pour estimer cette propriété à 20°C en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour les n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Escobedo et Mansoori (1996) ont établi une équation généralisée à partir de la relation de Macleod (1923) dans laquelle le paramètre de l'équation est exprimé sous la forme d'une équation des états correspondants.

Pelofsky (1966) et Pedersen et al. (1988) ont démontré, expérimentalement, que pour les hydrocarbures purs et les bruts à la pression atmosphérique, il existe une dépendance linéaire entre l'inverse de la viscosité et le logarithme de la tension superficielle :

$$\ln \sigma = \ln A + \frac{B}{\eta} \quad (2.90)$$

Pedersen et al (1988) ont proposé des expressions donnant A et B en fonction de la masse molaire et de la composition PNA (paraffines, naphènes et aromatiques) en fractions molaires de la coupe.

La tension superficielle d'un mélange n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des composants vue que la composition de la surface est différente de celle à l'intérieur du liquide. Généralement, la tension superficielle d'un mélange est inférieure à celle calculée en pondérant les tensions superficielles des constituants en fractions molaires. Un calcul plus adapté consiste à utiliser la corrélation de Macleod- Sugden appliquée aux mélanges. Dans ce cas, il est recommandé d'utiliser les corrélations donnant le parachor qui peut être calculé par les équations établies par Ahmed (1989), Fanchi (1990) ou encore Katz et Firoozabadi (1978).

Enfin, une valeur approchée de la tension superficielle des fractions pétrolières peut être déterminée par la méthode de l'additivité des tensions superficielles des pseudo- composants.

B.2.4.5 Viscosité

La viscosité absolue η (ou dynamique) est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse de cisaillement. Ce rapport étant constant pour un fluide newtonien. Elle s'exprime en Pa.s ou encore en mPa.s appelée également centipoise (cP).

La viscosité cinématique μ est le rapport de la viscosité absolue à la masse volumique mesurée à la même température. Elle s'exprime en m^2/s et plus couramment en mm^2/s ou centistoke (cSt).

La viscosité a été introduite pour caractériser la résistance d'un fluide à l'écoulement. Elle constitue un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits pétroliers et définir le type d'écoulement dans les canalisations.

La détermination au laboratoire de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps d'écoulement du produit à travers un orifice calibré : cas des viscosimètres Saybolt (norme ASTM D88-56) ou Engler (norme ASTM D1665-61), ou encore à travers un tube capillaire: cas des viscosimètres Ubbelohde ou Cannon- Fenske (NFT 60-100, ASTM D445-65).

Les courbes de la figure 2.16 (page 90) montrent, qu'à nombre d'atomes de carbone constant, les viscosités des hydrocarbures liquides augmentent des paraffines aux naphthènes. De plus, l'écart entre les différentes familles s'accroît au fur et à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

La viscosité des liquides est une des propriétés les plus difficile à calculer avec précision. De nombreuses méthodes ont cependant été proposées dans la littérature. Certaines possèdent un fondement semi- théorique basé soit sur le principe des états correspondants, soit sur la base de la mécanique statistique. D'autres, au contraire, sont totalement empiriques.

Parmi les équations des états correspondants proposées, nous citons la méthode de Ely et Hanley (1981) qui utilise le méthane comme fluide de référence. Cette équation s'est avérée satisfaisante pour les normales paraffines uniquement.

Pour améliorer cette méthode, Ely (1982) et un peu plus tard Ely (1984), a remplacé le fluide de référence par le propane et a introduit un facteur de forme. Les résultats n'étaient pas assez probants.

Hwang et Whiting (1987) ainsi que Monnery, Mehrotra et Svrcek (1991) ont tenté à leur tour d'améliorer la méthode en modifiant le facteur de forme.

Une approche similaire a été établie par Pedersen, Fredenslund, Christensen et Thomassen (1984) pour l'estimation des viscosités des hydrocarbures et des pétroles bruts en fonction de la viscosité réduite, de la température et de la pression réduites. Ces mêmes auteurs ont introduit dans leur méthode une équation de mélange empirique pour la détermination de la masse molaire, ce qui a permis d'estimer la viscosité des composés purs et des mélanges avec une erreur ne dépassant pas les 8%.

Pedersen et Fredenslund (1986) ont effectué une extension de la méthode précédente pour des températures réduites inférieures à 0.4.

Teja et Rice (1981) ont proposé, quant à eux, une méthode des états correspondants à 3 paramètres.

Aasberg-Petersen, Knudsen et Fredenslund (1991) se sont basés sur la méthode précédente pour établir une corrélation dans laquelle la masse molaire est utilisée comme 3^{ème} paramètre au lieu du facteur acentrique.

Enfin, une méthode des états correspondants à 4 paramètres et utilisant trois fluides de références a été proposée par Okeson et Rowley (1991).

Andrade (1934) fut l'un des premiers à proposer une corrélation empirique liant la viscosité liquide à la température :

$$\ln \eta = A + B/T \quad (2.91)$$

Cette équation a subi de nombreuses modifications qui ont donné lieu à d'autres équations telles que celles établies par Thomas (1946), van Velzen (1972), Orrick et Erbar (1974), Joback (1984) et Luckas et Lucas (1986). Ces auteurs ont exprimé les constantes de l'équation d'Andrade sous forme de contribution de groupes.

Reid et al. (1987) ont testé les corrélations précédentes et ont reporté des déviations absolues moyennes de 14.8% et 10.8% respectivement pour les méthodes de Orrick et Erbar (1974) et de van Velzen (1972). Cette dernière méthode n'est pas applicable pour les premiers termes des séries homologues.

Allan et Teja (1991) ont généralisé les constantes de l'équation d'Andrade en fonction d'un nombre d'atomes de carbone équivalent. Cette dernière méthode n'est applicable que pour des nombres de carbone inférieurs à 22.

Une autre équation à deux paramètres a été proposée par l'ASTM (1981). Mehrotra (1991) a testé cette dernière méthode et a reporté une erreur de 0.8% pour les n-paraffines et jusqu'à 1.4% pour les aromatiques non condensés. Il a également établi une relation linéaire entre les deux paramètres de l'équation pour en déduire une nouvelle corrélation à un seul paramètre.

Mehrotra (1994) a établi une autre méthode en combinant entre la méthode précédente et celle de Allan et Teja (1991). La nouvelle méthode est applicable pour des nombres de carbone supérieurs à 22.

Sastri et Rao (1992) ont proposé une corrélation donnant la viscosité absolue au point d'ébullition connaissant la structure chimique de la substance. L'extension de cette méthode aux températures basses exige la connaissance de la température d'ébullition. Son application aux températures élevées nécessite la connaissance de la température et de la pression critiques. Cette méthode présente une précision similaire à celle obtenue avec la corrélation de Van Velzen (1972) dans le domaine des basses températures.

Orbey et Sandler (1993) ont établi une méthode qui permet de calculer la viscosité absolue des hydrocarbures à différentes températures connaissant simplement la température d'ébullition.

S'agissant des mélanges, il existe deux approches différentes pour le calcul de leurs viscosités. La première connue sous le nom du modèle des fluides multiples consiste à appliquer des règles de mélanges à partir des viscosités des constituants présents dans le mélange. La deuxième, appelée approche du fluide unique traite le mélange tel un composé unique et des règles de mélanges sont alors appliquées sur les paramètres de la corrélation utilisée pour évaluer la viscosité.

Concerant la première approche, des règles de mélanges ont été proposées dans la littérature pour calculer les viscosités des mélanges de composition connue. L'équation de mélange la plus simple étant de la forme :

$$f(\eta_{\text{mél}}) = \sum x_i f(\eta_i) \quad (2.92)$$

où $f(\eta_i)$ peut prendre différentes formes : η , $\ln(\eta)$ ou $1/\eta$.

Pour les mélanges contenant des constituants dont les structures ne sont pas très différentes, l'équation suivante donne de meilleurs résultats :

$$\eta_{\text{mél}} = (\sum x_i \eta_i^{1/3})^3 \quad (2.93)$$

Irving (1977) a présenté une revue bibliographique des différentes équations de mélanges qui existent dans la littérature pour le calcul de la viscosité. Dans son étude, il recommande l'utilisation des équations de type parabolique avec un seul paramètre d'interaction telle que celle de Grunberg et Nissan (1949) qui fait intervenir dans son modèle un terme d'interaction binaire.

Reid et al. (1987) recommandent, en plus de la méthode précédente, une autre méthode basée sur les états correspondants, celle de Teja et Rice (1981) qui utilise deux fluides de références.

Allan et Teja (1991) ont proposé une méthode de calcul de la viscosité des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières à différentes températures à partir de la connaissance de sa valeur à une température quelconque. Cette méthode utilise un nombre d'atomes de carbone effectif dont la valeur est déduite à partir d'une équation d'Andrade modifiée.

Concernant les pétroles bruts et les fractions pétrolières, de nombreuses méthodes ont été proposées pour estimer leurs viscosités.

Ainsi, Baltatu (1982) a appliqué la méthode des états correspondants de Ely et Hanley (1981). Son équation nécessite la connaissance des paramètres pseudo-critiques, de la masse molaire et du facteur acentrique de la fraction.

De même, Johnson et al. (1987) ont modifié l'équation de Ely et Hanley (1981) et l'on appliqué à des bitumes.

Une autre méthode des états correspondants a été proposée par Pedersen et al. (1984) puis modifiée et améliorée par Pedersen et Fredenslund (1987). Les erreurs moyennes absolues sont passées de 6-14% à 3-8% pour 14 pétroles bruts et de 9-13% à 6-10% pour les fractions pétrolières.

Des corrélations empiriques liant la viscosité cinématique des pétroles bruts et des fractions pétrolières à d'autres paramètres physiques ont également été établies. Parmi elles, nous citons celle de Amin et Madox (1980) qui ont proposé une corrélation basée sur une modification de l'équation d'Eyring (1936) dans laquelle les constantes A et B sont fonction du point 50% d'ébullition et du facteur de caractérisation de Watson.

Beg, Amin et Hussain (1988) ont établi une corrélation du même type avec les constantes de l'équation fonction de la densité API et du point 50% de distillation comme ceci :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2.94)$$

avec

$$A = -0.0339 \text{API}^{0.188} + 0.241 \left(\frac{T_{\text{mav}}}{B}\right) \quad (2.95)$$

$$\text{et } B = \exp(5.471 + 0.00342 T_{\text{mav}}) \quad (2.96)$$

Mehrotra (1995) et Svrcek et Mehrotra (1988) se sont basés sur le modèle de l'équation de l'ASTM pour établir leur modèle.

Wakabayashi (1997) a proposé une équation donnant la viscosité à 50°C.

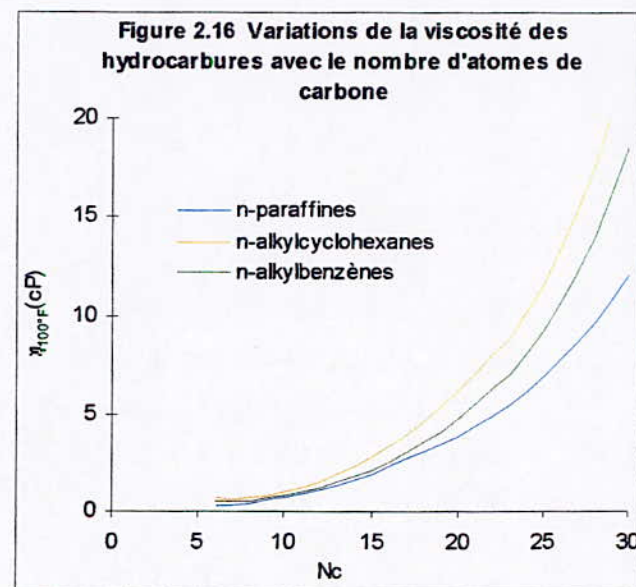
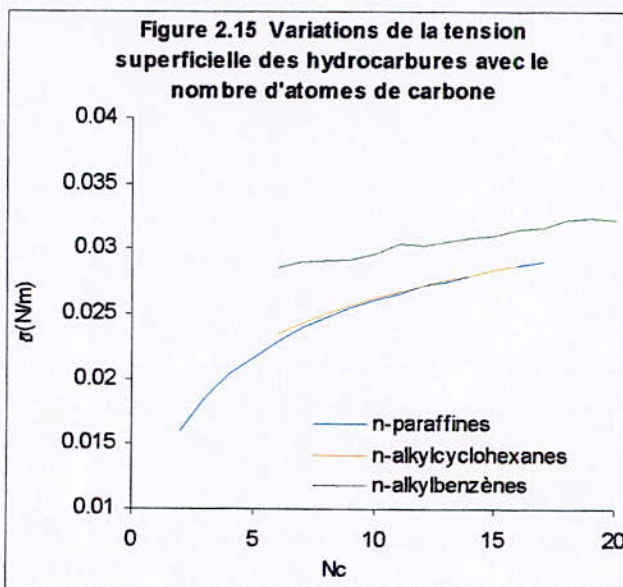
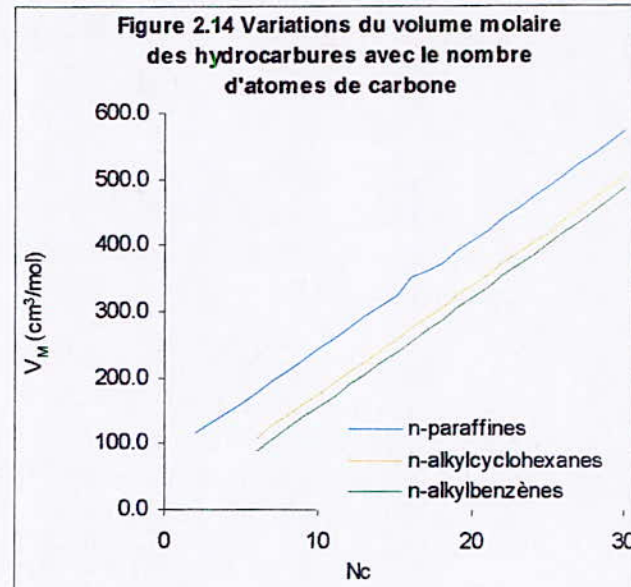
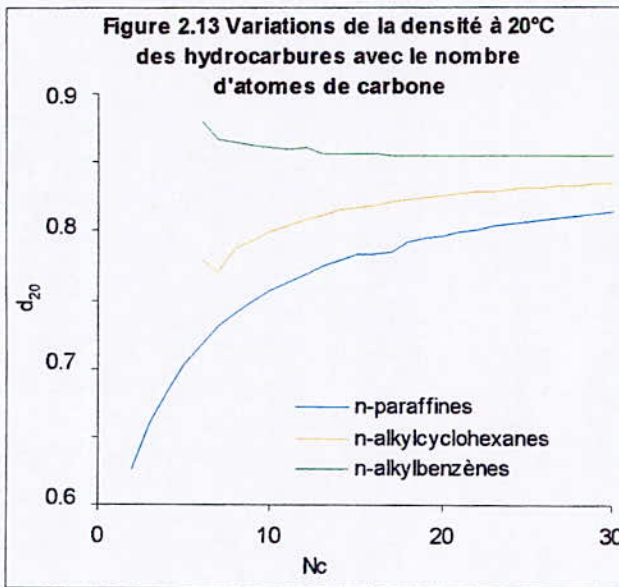
Moharam, El-Mehaideb et Fahim (1995) ont proposé, quant à eux, une corrélation donnant la viscosité des produits pétroliers en fonction de la température et nécessitant la connaissance de la température d'ébullition uniquement.

Twu (1985) a développé une corrélation donnant la viscosité cinématique des hydrocarbures et des fractions pétrolières à 100°F et 210°F basée sur le modèle de la perturbation. Dans cette équation, les n-paraffines sont utilisées comme fluides de référence.

Les erreurs enregistrées par cette méthode sont respectivement de 6.8% et 8.5% à 100°F et 210°F.

Aboul-Seoud et Moharam (1999) ont proposé quant à eux une méthode qui permet d'estimer la viscosité cinématique des fractions pétrolières en fonction de la température. Leur méthode présente une certaine flexibilité quant aux paramètres d'entrée, elle peut utiliser soit une valeur de la viscosité à une température donnée, soit uniquement la température d'ébullition et la specific-gravity, soit encore la température d'ébullition moyenne seule.

Enfin, l'API Technical Data Book (1983) propose des nomogrammes donnant la viscosité cinématique des fractions pétrolières à 100°F et 210°F à partir de la densité API et du facteur de caractérisation Kuop.



B.2.5 Les propriétés optiques

B.2.5.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égale au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction.

Généralement, cet indice est mesuré par rapport à la raie D jaune du sodium de longueur d'onde 589.3 nm et à une température de 20°C. Il est alors noté : n_D^{20} .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. Cet effet de la température est traduit par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - 4.10^{-4}(T - 20) \quad (2.97)$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières. Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. Il varie dans le même sens que la densité. La figure 2.17 (page 92) montre l'évolution des indices de réfraction des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone.

L'essai de cette caractéristique fait l'objet de la norme ASTM D1218 qui utilise un réfractomètre d'ABBE.

L'indice de réfraction des hydrocarbures purs peut être calculé en utilisant différentes corrélations dont celles proposées par Lipkin et Martin ou encore Zidelkheir et Chitour (1993). Skander et Chitour (1997) ont établi des équations spécifiques à différentes familles d'hydrocarbures. Leurs expressions sont de la forme :

$$n_{20} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.98)$$

Une autre méthode consiste à déduire l'indice de réfraction à partir de l'indice de corrélation de Huang.

L'indice de réfraction des mélanges simples peut être déterminé par une simple pondération molaire des indices des différents constituants.

Enfin, s'agissant des fractions pétrolières, la corrélation de Lipkin et Martin est valable. De même qu'il est possible de déterminer une valeur moyenne de cette propriété connaissant les indices de réfraction des hydrocarbures moyens représentatifs des trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques et le pourcentages de chacune des trois familles dans le mélange.

B.2.5.2 Indice de corrélation

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

$$I = \frac{n_{20}^2 - 1}{n_{20}^2 + 2} \quad (2.99)$$

Etant donné son caractère discriminant par rapport aux différentes familles d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut, ce paramètre a été introduit comme critère d'identification de la

nature chimique. Les variations de cet indice à l'intérieur des trois principales familles d'hydrocarbures rencontrées dans les pétroles bruts sont les suivantes :

Paraffines :	0.267 - 0.273
Naphtènes :	0.278 - 0.308
Aromatiques :	0.298 - 0.362

La figure 2.18 représente les variations des indices de corrélation des différentes familles avec le nombre d'atomes de carbone.

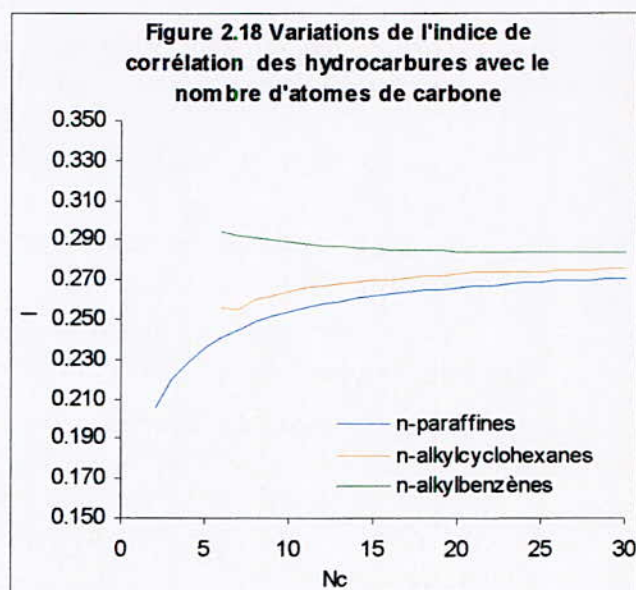
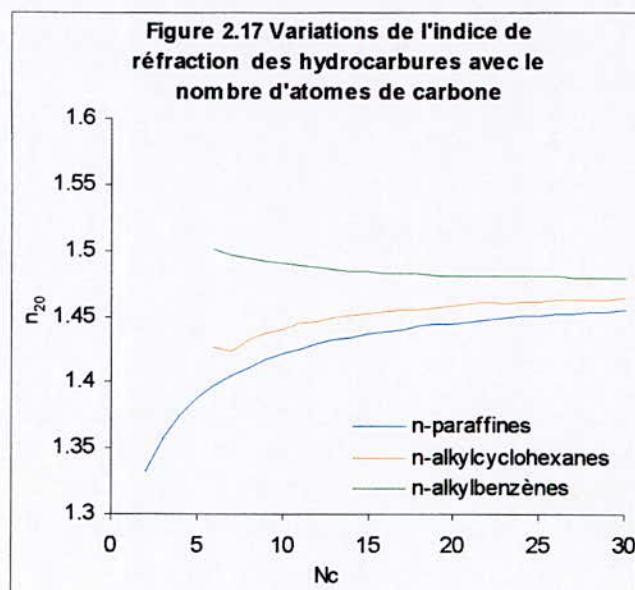
Cet indice a été corrélé par Riazi et El-Sahhaf (1995) en fonction de la masse moléculaire des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes, n-alkylhexanes et n-alkylbenzènes.

Skander et Chitour (1997) ont quant à eux proposé une équation pour estimer cette propriété en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour les n-alcanes, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes.

L'indice de corrélation des mélanges simples peut être déduit, en première approximation, en admettant l'additivité en moles ou encore à partir de l'indice de réfraction moyen du mélange.

Pour les fractions pétrolières, il est possible de l'estimer à partir de la corrélation de Riazi et Daubert (1980) qui est fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity :

$$I = 0.3824T_{\text{mav}}^{-0.02269} \text{SpGr}^{0.9182} \quad (2.100)$$



B.2.6 Les propriétés thermodynamiques

B.2.6.1 Capacité calorifique

La capacité calorifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de cette substance pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime en $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ dans le système S.I. Elle est définie soit à pression constante C_p , soit à volume constant C_v :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.101)$$

$$\text{et } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.102)$$

La capacité calorifique à pression constante C_p est la plus fréquemment utilisée, notamment à la température standard de 298K. Les valeurs de cette dernière ont été tabulées pour un grand nombre de composés pris à l'état de gaz parfaits. Elles croissent avec le nombre d'atomes de carbone et augmentent des aromatiques aux paraffines (voir figure 2.19, page 98).

Les variations de cette propriété avec la température ont été souvent exprimées sous la forme d'un polynôme de type :

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (2.103)$$

A, B, C et D sont des constantes propres à chaque substance dont les valeurs sont données dans les tables.

L'effet de la pression sur la capacité calorifique des gaz est négligeable au dessous de 1 atm. A des pressions plus élevées, la chaleur spécifique C_p augmente avec la pression et atteint une valeur infinie au point critique. Au delà de la pression critique, l'effet de la pression est réduit avec l'augmentation de la température.

Les capacités calorifiques des liquides sont souvent supérieures à celles des solides et vapeurs correspondants. Elles augmentent avec la température et l'effet de la pression est assez modéré.

La méthode de Hadden (1964) est recommandée pour la prédiction de la capacité calorifique des hydrocarbures liquides à une température inférieure à leur point d'ébullition. Au delà de cette température, les méthodes des états correspondants sont recommandées telles que la méthode de Lee et Kesler (1975).

La capacité calorifique des liquides peut également être estimée à partir des méthodes de contribution de groupes de Johnson et Huang (1955), Shaw (1969), Chueh et Swanson (1973) ou encore de Missenard (1965).

Gilyazetdinov (1995) a établi une méthode de contribution de groupes pour l'estimation des capacités calorifiques des hydrocarbures liquides en fonction de la température. Il préconise d'utiliser sa méthode pour le calcul des capacités calorifiques des fractions pétrolières connaissant leur composition par familles chimiques.

La capacité calorifique des corps purs pris à l'état de gaz parfaits peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) qui exprime cette propriété sous la forme d'une fonction polynomiale de la température et dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en terme de contribution de groupes.

D'autres auteurs ont établi d'autres formes d'équations, de type exponentiel telle que celle de Yuan et Mok et citée par Duran (1976) ou encore de type hyperbolique telle que celle établie par Aly et Lee (1981). Quoique ces équations se sont avérées plus précises, elles restent néanmoins peu utilisées du fait de la complexité de l'intégration de ce type d'équations pour déduire les enthalpies et les entropies du gaz parfait.

Reid, Prausnitz et Poling (1987) ont comparé quatre méthodes de contribution de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique du gaz idéal. Il s'agit des méthodes de Benson (1969), Yoneda (1979), Thinh et Trong (1976) et Joback (1984). Ils affirment que, pratiquement, les quatre méthodes permettent d'estimer ce paramètre avec la même précision. La méthode de Joback présente cependant l'avantage d'être simple et donc facile à utiliser. Son équation est de la forme :

$$C_p^\circ = \sum \Delta C_{pi}^\circ \quad (2.104)$$

A l'exception de la méthode de Thinh et Trong (1976), les autres corrélations ne peuvent être appliquées en dehors de l'intervalle de température compris entre 280K et 1100K. Celle de Thinh et al. peut être utilisée dans un intervalle plus large compris entre 200K et 1500K.

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour estimer cette propriété à l'état standard en fonction du nombre de groupements $-\text{CH}_2-$ dans le cas des n-alcane, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Ces équations ont pour expression :

$$C_p^\circ = a + b.N_c + c.N_c^2 + d.N_c^3 \quad (2.105)$$

Les constantes a, b, c et d dépendent de la famille d'hydrocarbures.

Coniglio et Daridon (1997) ont élaboré une méthode basée sur les contributions de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique à l'état de gaz idéal dans un large intervalle de températures (entre 150K et 3000K). Ces auteurs ont développé leur modèle sur la base de la mécanique statistique et les groupes qu'ils ont utilisés sont ceux générés par Constantinou et Gani (1994). Ils ont cependant rajouté trois autres groupements du second ordre pour différencier entre les isomères des molécules polyaromatiques. Leur méthode a enregistré des erreurs moyennes par rapport aux données de la banque TRC ne dépassant pas les 0.7% et ce, pour un grand nombre d'hydrocarbures.

La capacité calorifique à pression constante des mélanges suit une loi de pondération en masse.

La capacité calorifique des fractions pétrolières, généralement comprise entre 0.4 et 0.6 cal/g.K, peut être estimée par la corrélation de Watson et Nelson (1933), reprise par Johnson et Grayson (1961) et par la suite par Lee et Kesler (1975). Cette dernière présente une précision moyenne de l'ordre de 5%.

Une autre méthode consiste à utiliser la méthode des états correspondants établie par Lee et Kesler (1976) qui permet d'exprimer la capacité calorifique d'un mélange liquide à partir du mélange à l'état de gaz parfait et d'une correction réduite de la capacité calorifique.

Lee et Kesler (1976) et l'API (1983) proposent également des méthodes de calcul de la capacité calorifique isobare des fractions pétrolières pris à l'état de gaz parfaits à différentes températures.

B.2.6.2 Enthalpie et enthalpie de formation:

L'enthalpie d'une substance est définie comme étant la quantité de chaleur contenue dans ce système dont l'état thermodynamique est défini par une pression P et une température T données.

Les variations d'enthalpies entre deux états fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer pour passer de l'un à l'autre. L'enthalpie s'exprime en fonction de la capacité calorifique par la relation :

$$H = \int C_p \cdot dT + \lambda \quad (2.106)$$

λ étant l'enthalpie de changement d'état s'il a lieu.

Le calcul de l'enthalpie d'une substance nécessite le choix d'un état de référence. Le plus utilisé est celui du zéro absolu et pour lequel l'enthalpie est nulle.

L'enthalpie du gaz parfait peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en terme de contribution de groupes.

Skander et Chitour (1997) ont établi des équations en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour les n -alcanes, les n -alkylcyclohexanes et les n -alkylbenzènes. Dans ces équations, il n'est pas tenu compte des effets de proximité.

L'enthalpie des fractions pétrolières peut être déterminée par la méthode des états correspondants de Lee et Kesler (1975).

L'enthalpie de formation d'un corps pur est, quant à elle, définie par la quantité de chaleur nécessaire pour former ce corps à partir de ces éléments dans des conditions standards, définies normalement à 1 atmosphère et 298K. Par définition, l'enthalpie de formation des éléments est nulle.

La connaissance de ce paramètre est essentiel lors de la détermination de la variation d'enthalpie d'un système accompagnant une réaction chimique.

Les valeurs des enthalpies de formation des corps purs sont généralement déterminées à partir des valeurs expérimentales des chaleurs de combustion. Celles des hydrocarbures purs diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente et, croissent des paraffines aux aromatiques. Ces variations sont représentées sur la figure 2.20 (page 98).

Des corrélations de contribution de groupes sont proposées dans la littérature pour estimer l'enthalpie de formation standard des corps purs. Nous citons les méthodes de Benson (1969), Thinh et Trong (1976), Yoneda (1979), Joback (1984), Constantinou et Gani (1994) et Marrero et Gani (2001). Ces différentes équations ont pour expression générale :

$$\Delta H_f^0 = a + \sum \Delta H_{fi}^0 \quad (2.107)$$

a étant une constante définie par chacun des différents auteurs.

Reid et al. (1987) recommandent d'utiliser les méthodes de Benson (1969) ou de Yoneda (1979).

Pardillo- Fontdevila et Gonzalez-Rubio (1998) ont proposé une corrélation faisant intervenir les contributions des interactions entre groupements chimiques pour la prédiction de l'enthalpie de formation des corps purs. Ces auteurs ont utilisé le modèle de l'équation de Joback (1984) dans le développement de leur corrélation.

B.2.6.3 Entropie

L'entropie d'un système définie comme une mesure du désordre, est une caractéristique particulièrement importante. Par définition, l'entropie de tout corps pur, solide, cristallisé est nulle à la température zéro absolu.

Dans le cas particulier des corps pris dans leur état idéal de gaz parfaits, des entropies standards à 298K sont définies et leurs valeurs tabulées pour un grand nombre de composés chimiques. La figure 2.21 (page 98) montre que les entropies des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone des aromatiques aux paraffines.

L'entropie du gaz parfait peut être estimée à l'aide de la méthode publiée par Rihani et Doraiswamy (1965) dans laquelle les constantes de l'équation sont exprimées en terme de contribution de groupes.

Benson (1969), Yoneda (1979) et Thinh et al. (1976) ont proposé eux aussi des corrélations basées sur le même principe pour la prédiction de l'entropie du gaz parfait à 298K. D'après Reid et al. (1987), ces trois dernières méthodes ont des précisions presque similaires.

Différentes techniques ont été développées pour l'estimation de l'entropie de vaporisation des composés organiques à leur point d'ébullition. La première et la plus connue est la relation de Trouton (1884). Ce dernier a observé que le rapport entre l'entropie de vaporisation au point d'ébullition et la température d'ébullition est pratiquement constant et égal à 88 J/K.mol.

D'autres corrélations ont été proposées et font intervenir les propriétés critiques et la température d'ébullition normale, c'est le cas des équations de Chen (1965) et de Riedel (1954).

Hoshino et al. (1983) ont, quant à eux, établi une corrélation de contribution de groupes, et, plus récemment, Ma et Zhao (1993), ont développé le même type de corrélation à partir d'une description des groupements fonctionnels plus élaborée.

Myrdal et al. (1996) ont proposé une équation donnant l'entropie de vaporisation en fonction du nombre de liaisons hydrogène et de la flexibilité de la molécule. Cette dernière exprime l'aptitude des atomes d'une molécule à effectuer des rotations autour des liaisons simples. Elle s'exprime en fonction du nombre de liaisons de type sp^3 , sp^2 et du nombre de cycles dans la molécule.

B.2.6.4 Chaleur de combustion

La chaleur libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète d'un kilogramme de produit est appelée chaleur de combustion. Cette dernière conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Dans le domaine pétrolier, le terme de pouvoir calorifique est souvent utilisé pour désigner l'opposé de la chaleur de combustion. Il s'exprime en Btu/lb ou en Mega. joule/kg. On distingue entre pouvoir calorifique supérieur et pouvoir calorifique inférieur selon que l'eau formée se trouve à l'état liquide ou à l'état vapeur.

Une méthode calorimétrique décrit la mesure expérimentale du pouvoir calorifique des produits pétroliers. Elle est régie par les normes ASTM D 240-64 et NF M07-030.

La figure 2.22 (page 98) représente l'évolution du pouvoir calorifique de différentes familles d'hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone. Cette propriété augmente avec le nombre de carbone et, à même nombre de carbone, croit des aromatiques aux paraffines.

Les chaleurs de combustion des corps purs peuvent être déduites directement à partir de leurs chaleurs de formation en utilisant la relation :

$$H_{\text{comb}} = H_f(\text{produits}) - H_f(\text{réactifs}) \quad (2.108)$$

Cardozo (1986) a utilisé la correspondance entre la chaleur de combustion et le nombre total d'atomes de carbone dans les séries homologues, pour établir une corrélation très simple permettant de prédire cette propriété à l'état standard de 298K dans le cas des gaz, les liquides et des solides comme suit :

$$H_{\text{comb}(G)} = -198.42 - 615.N_c \quad (2.109)$$

$$H_{\text{comb}(L)} = -196.98 - 610.13N_c \quad (2.110)$$

$$H_{\text{comb}(S)} = -206.21 - 606.56N_c \quad (2.111)$$

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations donnant le pouvoir calorifique supérieur des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements $-\text{CH}_2-$.

La chaleur de combustion des mélanges de composition finie peut être calculée en pondérant les chaleurs de combustion des constituants en pourcentages molaires.

Dans le cas des fractions pétrolières, une valeur estimée de cette propriété peut être obtenue par la méthode d'additivité des chaleurs de combustion des pseudocomposants, ou en utilisant les corrélations établies par Merghache et Chitour (1995).

Armstrong, Fano, Jessup, Marantz, Mears et Walker (1962) ont corrélé la chaleur de combustion des coupes pétrolières de type kerosène avec le point d'aniline et la densité API.

Enfin, Maxwell (1961) et Wuithier (1972) proposent dans leurs ouvrages respectifs des abaques qui permettent d'estimer cette propriété.

Figure 2.19 Variations de la capacité calorifique standard des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone

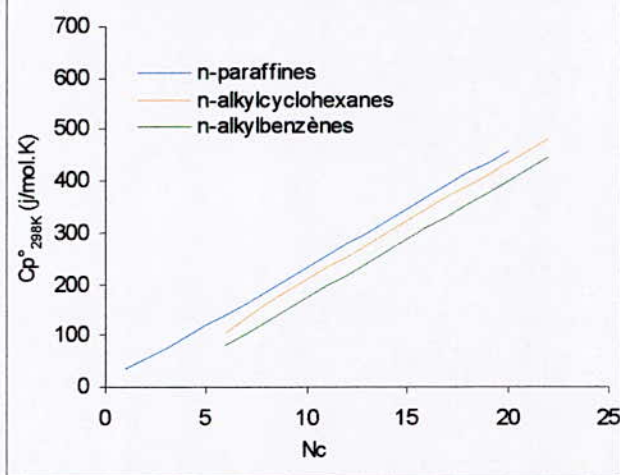


Figure 2.20 Variations de l'enthalpie de formation standard des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone

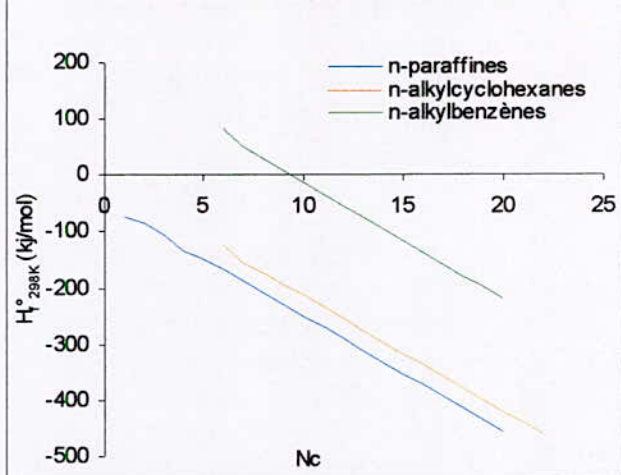


Figure 2.21 Variations de l'entropie standard des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone

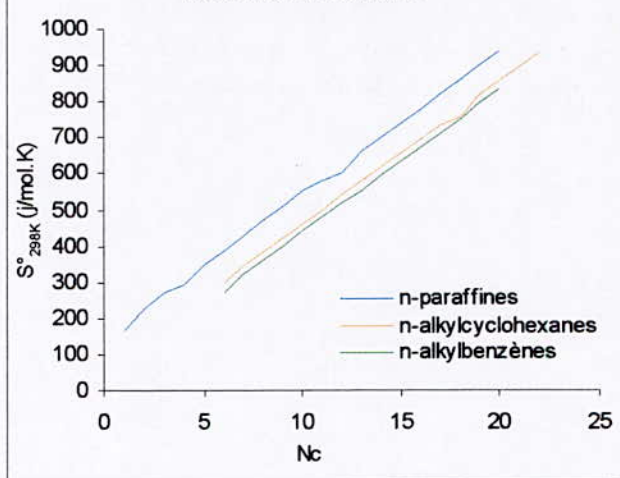
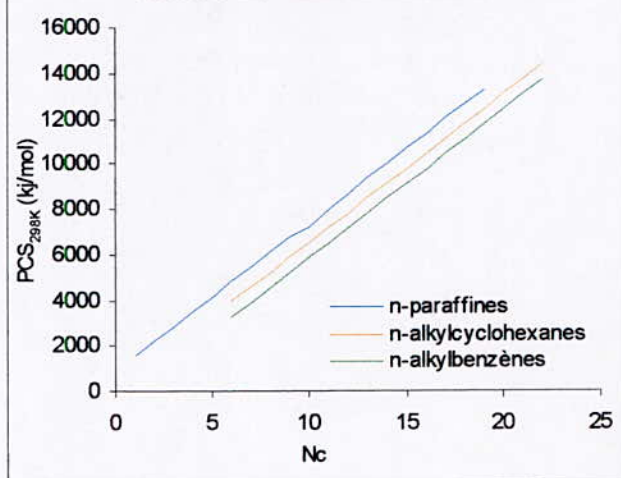


Figure 2.22 Variations du pouvoir calorifique supérieur des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone



B.2.7 Les propriétés spécifiques au pétrole brut

B.2.7.1 Facteur de caractérisation de Watson

Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P (Universal Oil Products) ont introduit la notion de facteur de caractérisation Kuop pour discriminer entre les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$Kuop = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr} \quad (2.112)$$

Où T_b (°R) et SpGr sont respectivement la température d'ébullition et la specific gravity à 60°F. Ce paramètre intervient comme paramètre intermédiaire dans de nombreuses méthodes de calcul d'autres propriétés.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines	: 13.1- 13.5
Naphtènes	: 10.5- 13.2
Aromatiques	: 9.5- 12.5

La figure 2.23 (page 101) donne les variations de ce facteur à l'intérieur de ces trois familles en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Kitous et Chitour (1990) d'une part et, Bouamra et Chitour (1991) d'autre part, ont établi des corrélations permettant de prédire ce facteur connaissant la température d'ébullition et la densité à 20°C des paraffines, naphtènes et aromatiques.

Skander et Chitour (1997) ont corrélé ce paramètre en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$.

Le Kuop n'étant pas une propriété additive, il est possible d'estimer cette propriété dans le cas des mélanges simples et des fractions pétrolières à partir de la température d'ébullition et de la densité moyennes du mélange.

Whitson (1983) a proposé une corrélation qui relie le facteur Kuop à la masse molaire et à la specific- gravity.

$$Kuop = 4.5579.M^{0.15178}.SpGr^{0.84573} \quad (2.113)$$

B.2.7.2 Point d'aniline

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net. Ce point qui est en relation avec l'aromaticité du produit, entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés.

La mesure du point d'aniline peut se faire au laboratoire en utilisant les normes ASTM D611-64 ou AFNOR NF M 07-021.

Les valeurs des points d'aniline sont élevées autour de 70-80°C pour les hydrocarbures paraffiniques, elles sont très basses pour les hydrocarbures aromatiques. De plus, comme le montre la figure 2.24 (page 101), le facteur Kuop augmente avec le nombre d'atomes de carbone à l'intérieur des différentes familles homologues.

Leurs valeurs obtenues avant et après l'élimination des aromatiques peuvent servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière.

Pour estimer ce paramètre, nous pouvons utiliser les corrélations établies par Kitous et Chitour (1990) en fonction de la température d'ébullition, ou celles de Bouamra et Chitour (1991) en fonction de la densité et de la température d'ébullition.

Skander et Chitour (1997) ont corrélié le point d'aniline des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ comme ceci :

$$PA = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (2.114)$$

Dans cette équation, les constantes a, b, c et d dépendent de la famille d'hydrocarbures.

Le point d'aniline est une propriété non additive. On peut cependant l'estimer dans le cas des mélanges en appliquant en première approximation la règle de Kay (1936) en pourcentages molaires.

S'agissant des fractions pétrolières, nous pouvons utiliser la corrélation de Robert (citée par Chitour, 1983) ou encore celle établie par Walsh et Mortimer (1971). Cette dernière est fonction de la densité à 20°C et du nombre d'atomes de carbone de la paraffine à 50% de distillation, comme ceci :

$$PA = 68.25 - 1.498.N_{c50\%} + \frac{100.5.N_{c50\%}^{1/3}}{d_{20}} \quad (2.115)$$

B.2.7.3 Paramètre I/d

Ce nouveau facteur a été défini par Vakili-Nezhaad et Madarress (2002) pour caractériser les fractions d'hydrocarbures et les pétroles bruts, au même titre que le facteur de caractérisation de Watson ou le facteur de Huang. Sur la base de la relation de Lorentz-Lorenz et de la nature additive de la réfraction molaire, ces auteurs ont proposé ce nouveau facteur comme suit :

$$R_f/M = I/d \quad (2.116)$$

Où R_f est la réfraction molaire, M la masse moléculaire, I l'indice de corrélation de Huang et d la densité du produit mesurée à la même température que l'indice de réfraction.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines	: 0.333-0.410
Naphtènes	: 0.329- 0.331
Aromatiques	: 0.278- 0.324

Contrairement aux autres facteurs de caractérisation, le nouveau paramètre I/d permet de délimiter avec précision les plages de valeurs correspondant aux différentes séries homologues d'hydrocarbures telles que les paraffines, les naphtènes et les aromatiques et ce, sans chevauchement entre les domaines des trois familles.

La figure 2.25 (page 101) donne les variations de ce facteur à l'intérieur de ces trois familles en fonction du nombre d'atomes de carbone.

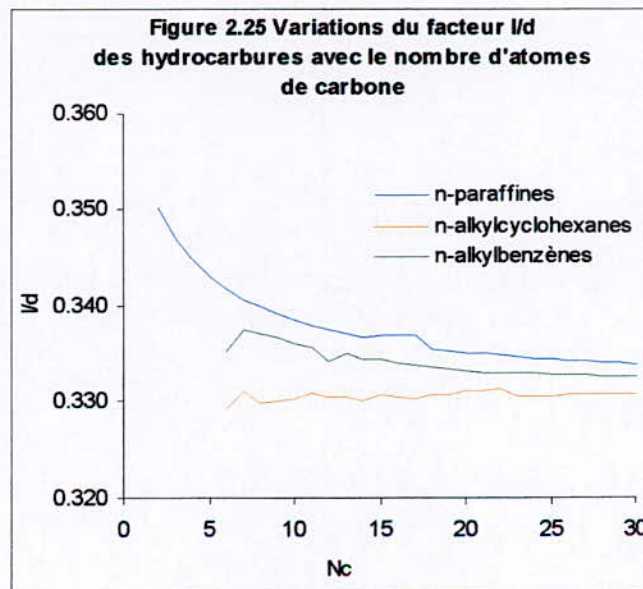
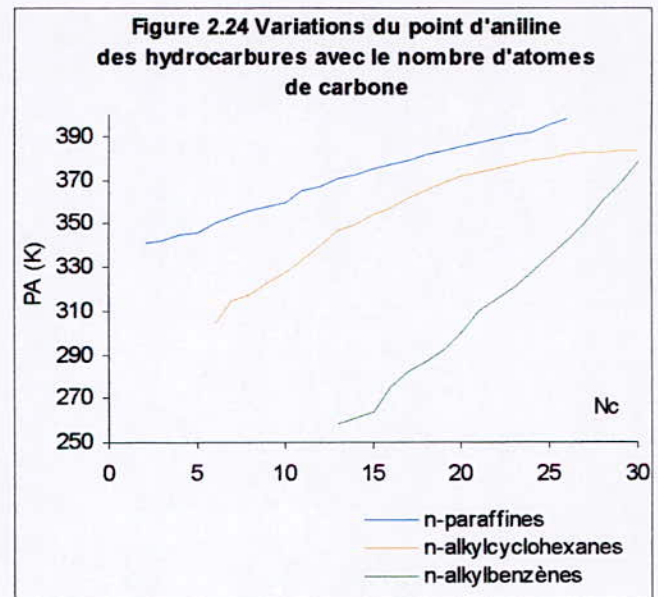
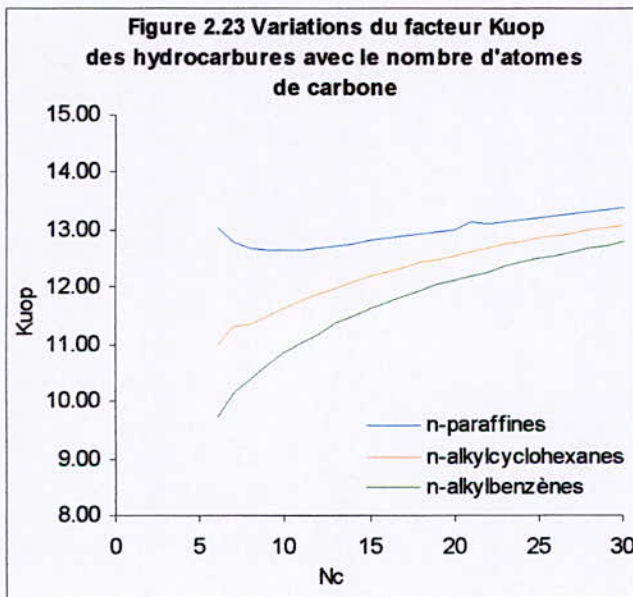
Les auteurs de ce facteur ont proposé une règle de mélange pour ce paramètre à partir d'une base théorique, ce qui n'est pas le cas des autres facteurs pour lesquels on applique souvent la règle de Kay en première approximation. Cette dernière ne possédant pas de fondement théorique.

La règle de mélange qu'ils proposent est la suivante :

$$\left(\frac{I}{d}\right)_{\text{mél}} = \frac{1}{M_{\text{mél}}} \sum_I \left(\frac{I}{d}\right)_I M_I v_I \quad (2.117)$$

où v_I est la fraction volumique du constituant I dans le mélange;

Pour les fractions pétrolières, il suffit d'utiliser la relation donnant ce facteur avec les valeurs de la densité et de l'indice de corrélation moyens de la fraction.



PARTIE C - METHODES EMPIRIQUES DE DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR FAMILLES CHIMIQUES

Par suite de l'impossibilité d'identifier tous les composés présents dans les pétroles bruts et les fractions pétrolières qui en dérivent, nous devons souvent nous contenter de la composition globale de chacune des familles d'hydrocarbures. Les méthodes expérimentales citées dans le *chapitre 1* nécessitent un temps long et un matériel très coûteux. Des méthodes empiriques ont alors été développées par de nombreux chercheurs, dans le but d'approcher cette composition rapidement et à partir de la connaissance d'un petit nombre seulement de caractéristiques physiques, facilement accessibles par le biais de l'expérience.

Parmi les méthodes disponibles dans la littérature, nous citons la méthode n-d-M développée par Van Ness et Van Westen (1954) faisant intervenir l'indice de réfraction, la densité et la masse molaire de la fraction. Une autre méthode dite n-d-PA a été proposée par Robert et citée par Wuithier (1972) dans son ouvrage sur le raffinage du pétrole. Elle utilise l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline comme paramètres dans les équations donnant les teneurs en paraffines, naphènes et aromatiques.

Riazi et Daubert (1986) ont eux aussi établi des corrélations donnant la composition PNA (paraffines, naphènes et aromatiques) des produits pétroliers. Deux types de corrélations sont alors proposées selon que le produit considéré est léger ou visqueux :

Si $M < 200$

$$X_P = 373.87 - 408.29SpGr + 1.4772m \quad (2.118)$$

$$X_N = -150.27 + 210.152SpGr - 2.388m \quad (2.119)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (2.120)$$

Si $M > 200$.

$$X_P = 198.42 - 27.772Ri - 15.643CH \quad (2.121)$$

$$X_N = 59.77 - 76.174Ri + 6.8048CH \quad (2.122)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (2.123)$$

avec

$$m = M(n_{20} - 1.4750) \quad (2.124)$$

$$\text{et } Ri = \frac{n_{20} - d_{20}}{2} \quad (2.125)$$

Enfin, des travaux similaires ont été réalisés dans le Laboratoire des Energies Fossiles depuis plus d'une vingtaine d'années. La plus récente parmi ces méthodes est celle établie par El-Hadi et Chitour (1994) qui a également été traduite sous forme de nomogrammes plus ou moins élaborés. Les équations que proposent ces auteurs sont les suivantes :

Si $T_b < 200^\circ\text{C}$

$$X_P = -1851.93 + 27.21487T_{nf} + 1265.791Ri \quad (2.126)$$

$$X_N = 1887.669 - 15.51166T_{nf} - 1458.581Ri \quad (2.127)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (2.128)$$

Si $T_b > 200^\circ\text{C}$

$$X_p = -659.505 + 2087526\text{SpGr} - 15.8272T_{\text{nf}} + 72.87781\text{Kuop} + 0.401365\text{CH} \quad (2.129)$$

$$X_N = 1171.583 + 154.2230\text{SpGr} + 28.0887T_{\text{nf}} - 131.1791\text{Kuop} - 47.41448\text{CH} \quad (2.130)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (2.131)$$

$$\text{avec } T_{\text{nf}} = \frac{T_b^{1/3}}{(n_{20} - 1)} \quad (2.132)$$

Chapitre 3

NOUVELLES CORRELATIONS DE
CONTRIBUTION DE GROUPES POUR
L'ESTIMATION DES PROPRIETES DES
HYDROCARBURES PURS

3.1 Introduction

D'après le chapitre précédent, il nous apparaît que les méthodes de contribution de groupes ont largement été utilisées pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs depuis plus d'un demi siècle. Cependant, la plupart des corrélations existantes ont des difficultés à distinguer entre les différents isomères d'une part et, d'autre part à prédire correctement les propriétés des composés lourds à nombres d'atomes de carbone élevés.

Dans un tel contexte, nous nous proposons de remédier à ces insuffisances en établissant une nouvelle corrélation généralisée de contribution de groupes pour l'estimation d'une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs. Les propriétés étudiées sont les suivantes :

Propriétés thermiques :

1. Température d'ébullition (K)
2. Température de congélation (K)
3. Tension de vapeur (bar)
4. Enthalpie de vaporisation normale (kJ/mol)
5. Entropie de vaporisation normale (j/mol.K)
6. Facteur acentrique

Propriétés critiques :

7. Température critique (K)
8. Pression critique (bar)
9. Volume critique (10^{-6} m³/mol)

Propriétés de transport :

10. Masse volumique liquide à 20°C (kg/m³)
11. Volume molaire à 20°C (10^{-6} m³/mol)
12. Tension superficielle à 20°C (N/m)

Propriétés optiques :

13. Indice de réfraction à 20°C
14. Indice de corrélation I

Propriétés thermodynamiques :

15. Capacité calorifique standard du gaz parfait (j/mol.K),
16. Enthalpie de formation standard (kJ/mol)
17. Entropie standard du gaz parfait (j/mol.K)
18. Pouvoir calorifique supérieur standard (kJ/mol)
19. Pouvoir calorifique inférieur standard (kJ/mol)

Propriétés spécifiques :

20. Facteur de caractérisation de Watson Kuop,
21. Nouveau facteur de caractérisation I/d

La démarche suivie pour établir les différentes corrélations est décrite ci-après.

3.2 Méthodologie

La démarche suivie pour l'élaboration des nouvelles corrélations a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs des propriétés des hydrocarbures purs puis, en l'identification des groupements structuraux présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des

corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

1^{ère} Etape: Collecte des données.

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995), développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994), développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas. Nous avons aussi consulté la banque Prophy donnée par le logiciel Prosim développée à Toulouse par l'équipe du Professeur Joulia.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs des différentes propriétés pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques : n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel.

2^{ème} Etape: Définition des groupements structuraux.

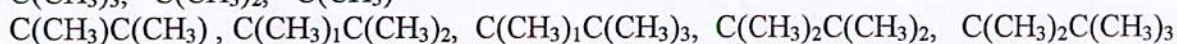
A partir de la base de données établie, nous avons procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures:

-CH ₃	-CH ₂ -			caractéristiques des normales paraffines
-CH<	>C<			caractéristiques des paraffines ramifiées
=CH ₂	=CH-	=C<	=C=	caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-			caractéristiques des alcynes.

En choisissant ces seuls groupements, nous ne faisons, à priori, aucune distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi, par exemple, la même contribution est attribuée au groupement -CH₂- du n-hexane et du cyclohexane, de même pour le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

Cependant, les groupements ainsi choisis ne sont pas suffisants pour différencier entre certaines molécules telles que les isomères de position, de même qu'ils ne permettent pas de distinguer entre les structures cycliques et acycliques, en l'occurrence les naphènes et les aromatiques, par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour pallier à cela, nous avons introduit des facteurs correctifs dans la corrélation de contribution de groupes pour tenir compte de ces effets comme suit :

❖ Effets de proximité dus à la présence des groupements de type -CH₃ :



❖ Corrections dues au cycle saturé (cas des naphènes). Ces corrections sont fonction du nombre d'atomes de carbone dans le cycle.

❖ Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes

- ❖ Correction due à la présence d'un noyau aromatique dans la molécule
- ❖ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées: ortho, méta et para
- ❖ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées

3^{ème} Etape: Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée.

Pour établir nos corrélations, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée $F(\theta)$ reliant la propriété θ et les contributions $\Delta\theta_i$ des groupements i :

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

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau 3.1. Les paramètres a , b , c , d , m , n et p sont des constantes qu'on évalue par régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée (3.1) permettent de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupes sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts absolus moyens AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

4^{ème} étape : Sélection des meilleures corrélations.

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt équations testées, nous avons retenu, dans une première phase, et pour chacune des propriétés étudiées, les équations ayant fourni, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données des tables. Dans une seconde phase, nous avons appliqué aux équations présélectionnées le deuxième critère de sélection en choisissant pour chaque propriété l'équation qui permet d'extrapoler au mieux la propriété lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des valeurs de références données dans la littérature pour certaines propriétés et pour le reste des propriétés. Nous avons été amenés à prendre comme références des corrélations de la littérature, celles qui permettent d'estimer correctement les propriétés des hydrocarbures lourds.

5^{ème} étape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes.

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes basées sur la structure moléculaire et recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence et pour les six familles d'hydrocarbures étudiées.

Tableau 3.1. Les différentes formes de l'équation F(θ)

$\theta = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.1)
$\text{Exp}(\theta / p) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.2)
$(1 / \theta)^p = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.3)
$(M / \theta) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.4)
$(T_b / \theta) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.5)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.6)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.7)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.8)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.9)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(3.1.10)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(3.1.11)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(3.1.12)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(3.1.13)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(3.1.14)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(3.1.15)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(3.1.16)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(3.1.17)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(3.1.18)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(3.1.19)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(3.1.20)

3.3 Les propriétés thermiques

3.3.1 Température d'ébullition

La collecte des valeurs des températures d'ébullition des hydrocarbures purs a été effectuée exclusivement à partir de la banque TRC. Cette propriété est disponible pour un très grand nombre de composés de différentes structures chimiques. Dans le cadre de notre recherche, nous avons recueilli les températures d'ébullition de 1803 hydrocarbures. En analysant ces données par la procédure décrite précédemment et en comparant les résultats obtenus avec les données des tables prises comme références, nous avons obtenu les résultats du tableau 3.2 suivant.

TABLEAU 3.2
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$
dans le cas de la température d'ébullition

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	79	761	293	87	327	256	1803
Intervalle	C ₂ -C ₈₀	C ₄ -C ₁₀₀	C ₂ -C ₁₀₀	C ₂ -C ₄₀	C ₃ -C ₁₀₂	C ₆ -C ₁₀₂	
Eq 3.1.1	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.2	1.1	1.0	1.4	1.7	1.6	1.5	1.3
Eq 3.1.3	2.8	1.2	2.9	3.1	4.8	2.7	2.5
Eq 3.1.4	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.5	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.6	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.7	1.1	1.0	1.4	1.7	1.6	1.5	1.3
Eq 3.1.8	2.8	1.2	2.9	3.1	4.7	2.7	2.5
Eq 3.1.9	2.0	1.2	2.3	4.2	2.1	1.8	1.8
Eq 3.1.10	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.11	0.1	0.8	0.6	1.1	1.0	0.9	0.8
Eq 3.1.12	0.6	1.0	1.0	1.4	1.1	1.1	1.0
Eq 3.1.13	2.8	1.2	2.9	3.1	4.7	2.7	2.5
Eq 3.1.14	0.1	0.7	0.7	0.4	1.0	0.9	0.8
Eq 3.1.15	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.16	0.1	0.8	0.6	1.1	1.0	0.9	0.8
Eq 3.1.17	0.4	0.9	0.7	1.2	1.0	1.0	0.9
Eq 3.1.18	2.8	1.2	2.9	3.1	8.7	2.7	3.2
Eq 3.1.19	0.1	0.7	0.7	0.4	0.9	0.9	0.7
Eq 3.1.20	-	-	-	-	-	-	-

Il est à noter que les équations 3.1.5, 3.1.10, 3.1.15 et 3.1.20 n'ont pas été prises en considération dans le cas de cette propriété, vue que cette dernière intervient comme paramètre dans ces équations. Quant aux équations 3.1.1, 3.1.4 et 3.1.6, leurs résultats n'ont pas été présentés du fait de la divergence de l'algorithme.

Les résultats obtenus pour le reste des équations montrent que les équations 3.1.11, 3.1.14, 3.1.16, 3.1.17 et 3.1.19 sont celles qui ont donné relativement les plus faibles écarts. De ce fait, nous les avons sélectionné de prime abord comme étant les meilleures corrélations. Par la suite, nous avons comparé leur pouvoir d'extrapolation pour la prédiction de cette propriété dans le cas des hydrocarbures à nombres d'atomes de carbone élevés. En prenant comme référence la corrélation de Riazi - El Sahhaf (1995) qui relie la température d'ébullition des hydrocarbures à leur masse moléculaire, nous avons déduit que l'équation 3.1.11 est celle qui

satisfait au mieux les deux critères de sélection et donc, celle qu'on retient pour l'estimation de la température d'ébullition des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔT_{bi} sont données en annexe (Annexe.1).

Une fois la corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la température d'ébullition établie, nous l'avons comparée à d'autres corrélations de la littérature. Le tableau 3.3 résume les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes de calcul par rapport aux données des tables.

TABLEAU 3.3

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température d'ébullition

Famille	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₂ -C ₈₀	C ₂ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₀₀	C ₄ -C ₂₀	C ₂ -C ₁₀₀	C ₂ -C ₂₀	C ₂ -C ₄₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₁₀₂	C ₃ -C ₂₀	C ₆ -C ₁₀₂	C ₆ -C ₂₀		
Intervalle														
Equation 3.1.11	0.1	0.3	0.8	0.9	0.6	0.8	1.1	1.3	1.0	1.1	0.9	1.2	0.8	1.0
Kreglewski et Zwolinsky (1961)	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Joback (1984)	46.0	5.5	9.6	1.4	22.9	2.1	9.3	4.3	24.2	2.6	29.5	3.2	18.8	2.1
Constantinou et Gani (1994)	6.3	4.1	1.9	1.3	3.3	1.9	4.0	3.7	3.6	1.7	3.4	1.3	2.9	1.6
Riazi et El Sahhaf (1995)	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marrero et Gani (2001)	5.2	4.4	2.0	1.6	3.0	2.2	3.1	2.8	3.0	1.8	3.4	2.3	2.7	1.9

D'après le tableau précédent, et dans le cadre des familles d'hydrocarbures étudiées, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour les différentes familles comparativement aux corrélations de contribution de groupes de Joback (1984), Constantinou et Gani (1994) et de Marrero et Gani (2001). Les déviations enregistrées par l'équation proposée sont nettement plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes, que ce soit sur l'ensemble des intervalles de nombres d'atomes de carbone considérés pour établir la corrélation que sur les intervalles plus réduits jusqu'au C₂₀. Les méthodes de Kreglewski et Zwolinsky (1961) et de Riazi et El Sahhaf (1995), ont donné quant à elles des déviations similaires à celles enregistrées par notre méthode s'agissant de la famille des n-paraffines. Notre méthode reste, tout de même, supérieure à ces deux dernières corrélations de part son applicabilité à un plus grand nombre de structures chimiques.

La figure 3.1 compare les écarts enregistrés par la corrélation établie et les corrélations de Joback (1984) et Constantinou et Gani (1994) dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

La répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée est présentée dans le tableau 3.4 suivant montre que, plus de 70% des hydrocarbures de la base de données ont présenté des déviations inférieures à 1%. Seuls 3 hydrocarbures: un naphthénique (1,1,3,3-tetraméthylcyclopentane) et deux hydrocarbures aromatiques (2-phenyl-cis-2-butene ; cis-1-phenyl-1-butene) ont enregistré des écarts supérieurs à 5% soit respectivement de 5.9%, 9.2% et 5.6%. Le reste des hydrocarbures ont donné des écarts compris entre 1 et 5%.

TABLEAU 3.4
Répartition des déviations absolues (%) enregistrées
par la corrélation proposée pour l'estimation de la température d'ébullition

Familles d'hydrocarbures	0-1%	1-5%	5-10%	> 10%	%AAD
n-paraffines	78	1	0	0	0.1
i-paraffines	540	221	0	0	0.8
oléfines	229	64	0	0	0.6
alcynes	83	4	0	0	1.1
naphènes	192	134	1	0	1.0
aromatiques	175	79	2	0	0.9
Total hydrocarbures	1297	503	3	0	0.8

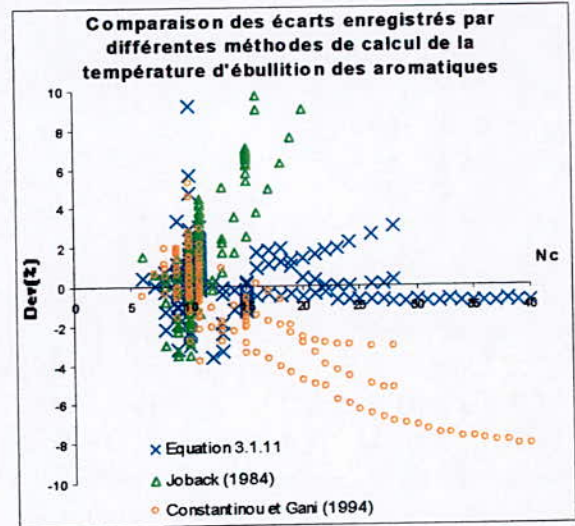
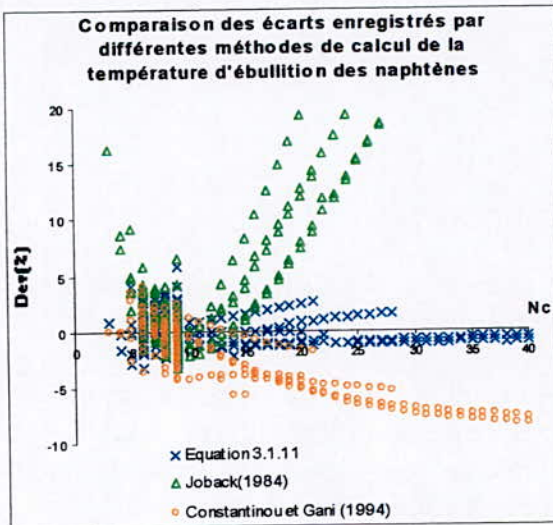
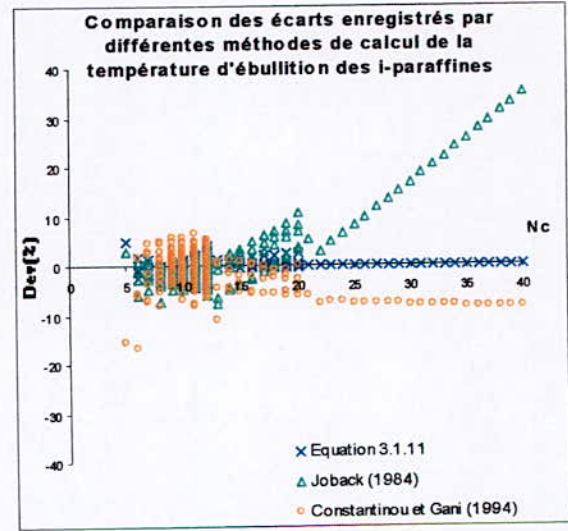
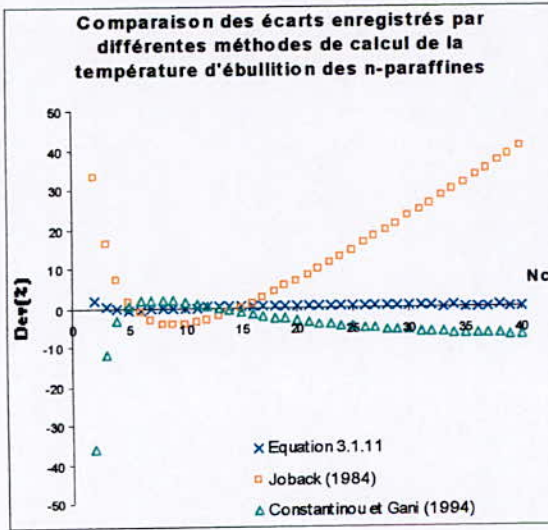


Figure 3.1 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la température d'ébullition des hydrocarbures purs

3.3.2 Température de congélation

Comme pour la propriété précédente, les températures de congélation des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque TRC. L'analyse des données par régression multilinéaire a permis de dresser le tableau 3.5 suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes formes d'équations de contribution de groupes par rapport à la référence.

TABLEAU 3.5
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$
dans le cas de la température de congélation

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	39	88	121	54	153	122	577
Intervalle	C ₂ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₂ -C ₄₀	C ₂ -C ₄₀	C ₃ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	-
Eq 3.1.1	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.2	4.2	9.8	10.7	8.1	11.1	8.8	9.6
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	2.8	9.3	8.4	8.1	9.2	9.2	8.5
Eq 3.1.5	3.5	10.5	9.3	6.1	9.4	9.8	8.9
Eq 3.1.6	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.7	4.2	9.8	10.6	8.1	11.1	8.8	9.6
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	2.8	9.3	8.4	8.1	4.3	9.2	7.2
Eq 3.1.10	3.5	10.5	9.3	6.1	9.4	9.8	8.9
Eq 3.1.11	2.4	9.7	9.5	8.1	10.0	9.2	9.0
Eq 3.1.12	2.3	9.8	9.6	8.2	10.0	9.2	9.0
Eq 3.1.13	5.8	9.5	11.8	8.2	12.7	8.6	10.3
Eq 3.1.14	1.9	9.4	8.3	8.3	9.4	8.9	8.4
Eq 3.1.15	2.0	10.8	11.2	7.5	13.7	10.8	10.8
Eq 3.1.16	2.4	9.7	9.5	8.1	10.0	9.2	9.0
Eq 3.1.17	1.2	12.1	10.8	7.8	12.2	9.3	10.1
Eq 3.1.18	2.3	9.8	9.6	8.2	13.9	9.2	10.1
Eq 3.1.19	1.9	9.4	8.3	8.3	9.5	12.2	9.2
Eq 3.1.20	1.8	10.2	10.0	7.7	11.4	10.6	9.8

Le tableau 3.5 montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont assez élevées pour la plupart des hydrocarbures, à l'exception de la famille des n-paraffines. En dépit de cela, nous avons sélectionné les équations qui ont fourni, relativement, les plus faibles écarts moyens, à savoir les équations 3.1.4, 3.1.7, 3.1.9 et 3.1.14. De la même manière que précédemment, nous avons pris la corrélation de Riazi - El sahhaf (1995) comme référence pour tester les corrélations présélectionnées quand le nombre de carbone augmente. En procédant ainsi, nous avons retenu l'équation 3.1.14 comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la température de congélation.

Les valeurs des contributions ΔT_{cg} sont données en annexe (Annexe.1).

La comparaison des déviations enregistrées par l'équation établie et celles obtenues par d'autres corrélations basées sur la structure chimique est illustrée graphiquement sur la figure 3.2. Le tableau 3.6 donne les écarts moyens issus de cette comparaison.

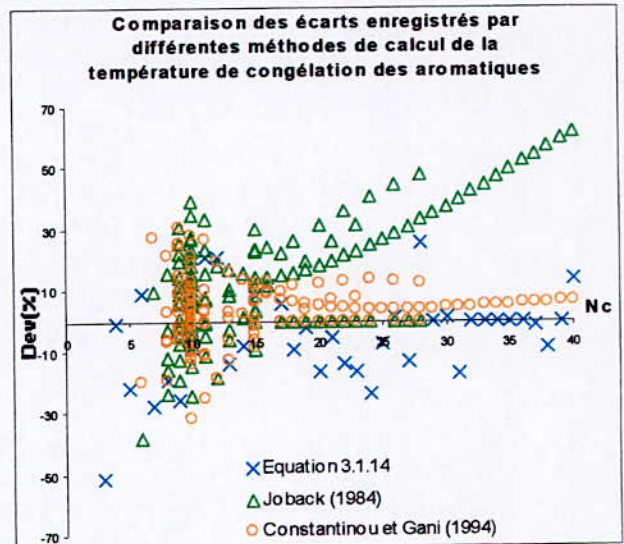
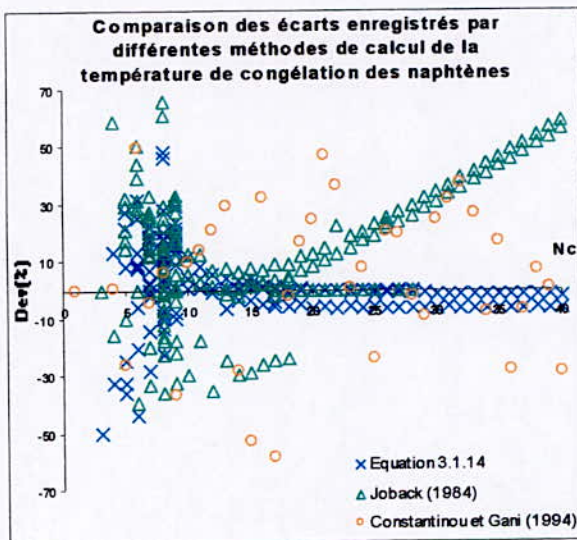
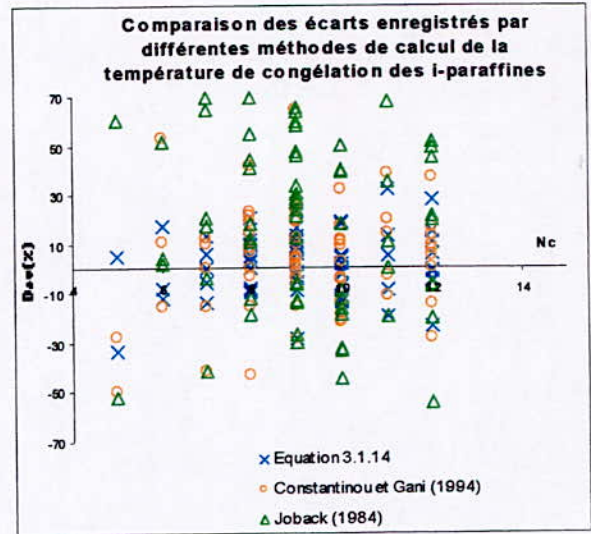
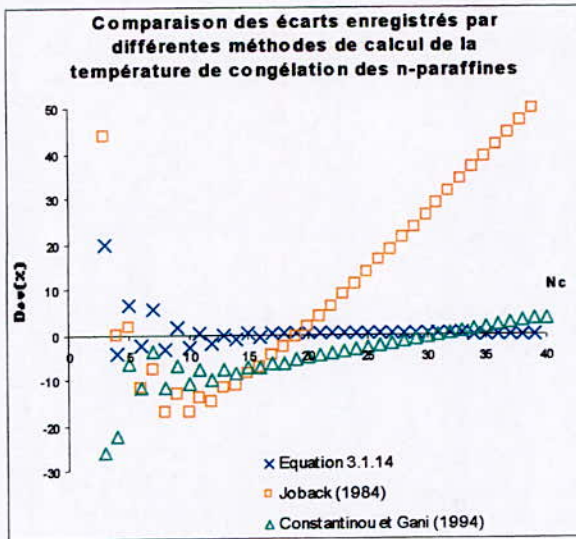


Figure 3.2 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la température de congélation des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.6

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température de congélation

Famille	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₂ -C ₄₀	C ₂ -C ₂₀	C ₄ -C ₂₀	-	C ₃ -C ₄₀	C ₂ -C ₂₀	C ₂ -C ₄₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₄₂	C ₃ -C ₂₀	C ₆ -C ₄₂	C ₆ -C ₂₀	-	-
Equation 3.1.14	1.9	3.7	9.4	-	8.3	9.4	8.3	12.4	9.4	11.6	8.9	10.7	8.4	10.1
Joback (1984)	19.7	11.3	10.4	-	12.8	9.7	31.5	26.1	22.1	17.0	20.6	14.2	18.8	13.9
Constantinou (1994)	8.3	14.8	15.0	-	7.5	8.2	14.5	21.1	11.4	15.1	9.0	9.9	10.7	12.9
Riazi- El Sahhaf (1995)	2.8	5.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marrero et Gani (2001)	14.8	22.8	16.0	-	10.8	12.2	14.7	20.8	9.1	11.1	8.2	9.6	11.2	13.4

Malgré les écarts plus ou moins importants enregistrés par la corrélation établie, elle reste néanmoins la plus proche de la référence comparativement aux autres méthodes de la littérature qui ont fourni des déviations assez élevées, particulièrement la corrélation de Joback (1984).

Le tableau 3.7 suivant montre que les hydrocarbures ayant présenté des déviations inférieures à 10% représentent 68% de l'ensemble des hydrocarbures utilisés pour établir la corrélation. Les déviations les plus élevées sont réparties tout le long de l'intervalle des nombres d'atomes de carbone, à l'exception des n-paraffines pour lesquelles les plus grands écarts ont été enregistrés pour les premiers termes de la série.

TABLEAU 3.7

Répartition des déviations absolues (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la température de congélation

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	20-30%	30-40%	40-50%	> 50%	%AAD
n-paraffines	28	7	2	2	0	0	0	0	1.9
i-paraffines	7	20	29	24	6	2	0	0	9.4
oléfines	14	49	18	27	8	5	0	0	8.3
alcynes	15	19	7	6	3	1	2	1	8.3
naphthènes	22	40	41	28	14	4	3	1	9.4
aromatiques	25	27	23	34	11	1	0	1	8.9
Total hydrocarbures	111	162	120	121	42	13	5	3	8.4

3.3.3 Tension de vapeur

L'étude de la tension de vapeur des hydrocarbures purs a été menée à travers les constantes A, B et C de l'équation d'Antoine dont les valeurs sont tabulées dans la banque TRC. Nous avons appliqué la procédure de régression décrite dans le paragraphe 3.2 à ces trois paramètres. Les déviations absolues moyennes enregistrées entre les valeurs calculées par les différentes formes d'équations de contribution de groupes et les valeurs de référence, soient celles des tables, sont reportées dans les tableaux 3.8, 3.9 et 3.10 respectivement pour les constantes A, B et C.

La sélection des meilleures équations de contribution de groupes donnant les paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine a été effectuée en nous basant sur les écarts enregistrés sur les valeurs de la tension de vapeur, calculées en utilisant les corrélations établies. La température de 37.8°C soit 100°F a été choisie pour l'évaluation des corrélations établies.

TABLEAU 3.8
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ)
dans le cas de la constante A de l'équation d'Antoine

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C ₁ - C ₃₂	C ₄ - C ₁₀	C ₃ - C ₃₀	C ₃ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₃₂	
Eq 3.1.1	3.7	1.5	2.4	3.2	13.4	1.1	4.2
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	3.7	1.5	2.4	3.2	11.7	2.6	4.1
Eq 3.1.4	4.0	1.8	2.8	3.0	5.4	3.2	3.3
Eq 3.1.5	3.8	2.6	3.4	4.1	6.0	4.2	3.9
Eq 3.1.6	3.7	1.5	2.4	3.2	13.4	2.6	4.3
Eq 3.1.7	3.7	1.6	3.6	6.0	25.3	4.0	7.3
Eq 3.1.8	3.7	1.5	2.4	3.2	11.8	2.6	4.1
Eq 3.1.9	4.0	1.8	2.8	3.0	5.4	3.2	3.3
Eq 3.1.10	7.8	2.6	3.4	4.1	5.7	4.2	4.1
Eq 3.1.11	3.7	1.6	2.3	2.8	2.2	3.2	2.4
Eq 3.1.12	0.2	1.7	2.3	3.0	7.6	2.8	3.1
Eq 3.1.13	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.14	3.5	1.8	2.8	2.8	5.3	3.0	3.1
Eq 3.1.15	3.6	1.9	2.7	2.7	3.9	2.8	2.9
Eq 3.1.16	3.7	1.6	2.3	2.7	2.1	4.0	2.5
Eq 3.1.17	3.4	1.4	2.2	3.1	15.8	2.9	4.7
Eq 3.1.18	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.19	3.5	1.8	2.8	2.9	5.4	3.0	3.2
Eq 3.1.20	3.6	1.9	2.7	2.7	4.0	2.8	2.9

TABLEAU 3.9
 Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ)
 dans le cas de la constante B de l'équation d'Antoine

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C ₁ - C ₃₂	C ₄ - C ₁₀	C ₃ - C ₃₀	C ₃ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₃₂	
Eq 3.1.1	9.8	4.0	5.3	12.6	15.6	6.3	8.2
Eq 3.1.2	6.2	3.1	4.4	8.1	6.6	5.2	5.3
Eq 3.1.3	12.8	5.5	7.1	14.8	21.3	6.4	10.6
Eq 3.1.4	6.5	3.0	4.5	7.0	8.6	4.1	5.4
Eq 3.1.5	6.2	2.5	3.7	7.7	13.2	4.1	5.9
Eq 3.1.6	9.8	4.0	5.3	12.6	15.6	6.3	8.2
Eq 3.1.7	6.2	3.1	4.4	8.2	6.6	5.2	5.3
Eq 3.1.8	12.8	5.5	7.1	14.8	21.3	6.4	10.6
Eq 3.1.9	6.5	3.0	4.5	7.0	8.1	4.1	5.3
Eq 3.1.10	6.2	2.5	3.7	7.7	12.9	4.1	5.8
Eq 3.1.11	6.5	2.9	4.4	10.3	7.7	5.8	5.8
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.13	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.14	6.4	2.9	4.5	7.1	8.2	4.1	5.3
Eq 3.1.15	6.1	2.0	3.7	6.5	13.6	5.3	5.9
Eq 3.1.16	6.8	2.9	4.5	10.6	8.1	5.8	6.0
Eq 3.1.17	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.18	7.4	3.2	7.4	9.3	4.6	4.4	6.3
Eq 3.1.19	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.20	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 3.10
 Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ)
 dans le cas de la constante C de l'équation d'Antoine

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C ₁ - C ₃₂	C ₄ - C ₁₀	C ₃ - C ₃₀	C ₃ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₃₂	
Eq 3.1.1	6.2	1.5	2.0	7.3	6.1	4.3	3.9
Eq 3.1.2	5.0	1.4	2.0	8.6	5.8	4.0	3.8
Eq 3.1.3	4.6	1.3	2.1	9.7	5.7	3.9	4.0
Eq 3.1.4	2.2	2.5	8.2	16.0	10.7	14.6	10.6
Eq 3.1.5	7.2	1.4	3.6	12.3	5.5	5.9	5.4
Eq 3.1.6	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.7	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.8	4.6	1.3	2.1	9.7	5.6	3.9	4.0
Eq 3.1.9	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.10	7.2	1.4	3.6	12.3	6.1	5.9	5.4
Eq 3.1.11	5.9	1.5	2.1	7.2	6.2	4.7	3.9
Eq 3.1.12	4.9	1.4	1.8	8.6	4.2	4.3	3.6
Eq 3.1.13	4.7	1.3	2.1	9.8	5.7	3.9	4.0
Eq 3.1.14	8.0	2.3	3.3	13.1	5.9	6.1	5.5
Eq 3.1.15	5.8	1.6	2.9	11.9	4.6	4.0	4.6
Eq 3.1.16	5.2	1.4	1.9	8.1	5.7	4.4	4.6
Eq 3.1.17	4.3	1.2	18.3	11.2	26.1	23.7	17.5
Eq 3.1.18	4.8	1.4	2.0	8.7	26.8	4.0	7.4
Eq 3.1.19	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.20	4.7	1.9	2.8	9.5	5.8	3.9	7.4

Après avoir testé différentes combinaisons des équations établies pour les trois paramètres de l'équation d'Antoine, nous avons trouvé que les équations 3.1.11, 3.1.18 et 3.1.12, respectivement pour les constantes A, B et C, donnent les meilleurs résultats comparativement aux valeurs de références obtenues à partir du calcul des tensions de vapeur en utilisant les valeurs des constantes d'Antoine de la banque TRC.

Les valeurs des contributions ΔA_i , ΔB_i et ΔC_i sont données en annexe (Annexe 1).

Les déviations absolues moyennes enregistrées sur la tension de vapeur à 37.8°C sont données dans le tableau 3.11 suivant.

TABLEAU 3.11

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la méthode proposée pour le calcul de la tension de vapeur à 37.8°C

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques
AAD (%)	53.3	21.4	43.9	38.4	37.9	51.8

Nous remarquons que les écarts obtenus sont très élevés quel que soit la famille d'hydrocarbures considérée.

Dans le but de réduire ces écarts, nous avons procédé à une nouvelle analyse des données des tensions de vapeur obtenues par calcul en les corrélant avec les tensions de vapeur de référence. Nous avons également fait la distinction entre les hydrocarbures selon leur état physique (gaz, liquide, solide) à température ambiante. Nous avons alors établi des équations différentes pour chacune des familles et pour des intervalles de températures d'ébullition distincts.

Les équations obtenues, bien qu'elles soient assez complexes, elles ont tout de même permis de réduire les écarts pour le calcul de la tension de vapeur. Dans le tableau 3.12, nous avons reporté les expressions des nouvelles équations établies ainsi que les déviations absolues moyennes enregistrées par chacune d'elles. Dans les expressions des équations établies, la variable Y représente la valeur de la tension de vapeur calculée en utilisant l'équation d'Antoine avec les nouveaux paramètres A, B et C, soit ceux calculés par les équations de contribution de groupes proposées. Les paramètres des différentes équations sont données en annexe (Annexe 1).

La répartition des déviations absolues enregistrées par la méthode de calcul établie et donnée dans le tableau 3.13 montre que seulement 21% des hydrocarbures de la base de données ont enregistré des déviations inférieures à 1% en valeur absolue. Les taux des hydrocarbures ayant fourni des écarts compris dans les intervalles 1-5%, 5-10% et 10-20% sont pratiquement équivalents, soient respectivement : 24%, 22% et 25% par rapport à l'ensemble des hydrocarbures. Enfin, environ 7% des hydrocarbures étudiés ont présenté des écarts supérieurs à 20%. Ces derniers sont répartis tout le long des intervalles d'atomes de carbone s'agissant des i-paraffines et des naphthènes. Dans le cas des n-paraffines, ils sont plus ou moins concentrés au niveau des hydrocarbures dont les nombres d'atomes de carbone sont supérieurs à 10. Au contraire, pour les hydrocarbures de type aromatique, on les retrouve pour les hydrocarbures dont les nombres d'atomes de carbone sont inférieurs à 10. Ceci est clairement illustré sur la figure 3.3.

Tableau 3.12
Nouvelles équations de calcul de la tension de vapeur à 37.8°C

Familles chimiques	Intervalles de températures d'ébullition (K)	AAD (%)	Expressions des équations établies
n-paraffines	184.5 - 309.2	0.02	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = \frac{a'+c'Y+e'Y^2+g'Y^3+i'Y^4+k'Y^5}{1+b'Y+d'Y^2+f'Y^3+h'Y^4+j'Y^5} \quad (3.2)$
	341.8 - 543.8	2.7	
	560.0 - 616.9	8.9	
i-paraffines	261.1 - 282.6	8.0	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = \sqrt{a'+b'\ln Y} \quad (3.3)$
	322.9 - 433.0	8.0	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'\ln Y+c'/\ln Y+d'(\ln Y)^2+e'/(\ln Y)^2+f'(\ln Y)^3+g'/\ln(Y)^3+h'(\ln Y)^4+i'/(\ln Y)^4+j'(\ln Y)^5+k'/(\ln Y)^5 \quad (3.4)$
Oléfines	238.8 - 315.2	2.6	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'\ln Y+c'(\ln Y)^2+d'(\ln Y)^3+e'(\ln Y)^4+f'(\ln Y)^5+g'(\ln Y)^6+h'(\ln Y)^7+i'(\ln Y)^8 \quad (3.5)$
	315.4 - 540.0	9.9	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'\ln Y+c'/\ln Y+d'(\ln Y)^2+e'/(\ln Y)^2+f'(\ln Y)^3+g'/\ln(Y)^3+h'(\ln Y)^4+i'/(\ln Y)^4 \quad (3.6)$
	558.1 - 751.0	3.9	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = \frac{a'+c'\ln Y+e'(\ln Y)^2}{1+b'\ln Y+d'(\ln Y)^2+f'(\ln Y)^3} \quad (3.7)$
Alcyne	170.5 - 240.9	0.8	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'Y^{1.5} \quad (3.8)$
	302.1 - 452.0	7.7	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = \frac{a'+c'Y+e'Y^2+g'Y^3+i'Y^4}{1+b'Y+d'Y^2+f'Y^3+h'Y^4+j'Y^5} \quad (3.9)$
	468 - 615.0	9.3	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'Y+c'Y^{1.5}+dY^2 \ln Y+e'(\ln Y)^2 \quad (3.10)$
Naphtènes	240.3 - 374.1	0.6	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'/\ln Y+c'/(\ln Y)^2+d'/(\ln Y)^3+e'/(\ln Y)^4+f'/(\ln Y)^5 \quad (3.11)$
	391.9 - 476.8	11.1	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'\ln Y+c'(\ln Y)^2+d'(\ln Y)^3+e'(\ln Y)^4+f'(\ln Y)^5+g'(\ln Y)^6+h'(\ln Y)^7+i'(\ln Y)^8+j'(\ln Y)^9+k'(\ln Y)^{10} \quad (3.12)$
	476.0 - 586.2	7.1	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'Y+c'Y^{2.5}+dY^{0.5} \ln Y+e'/(\ln Y) \quad (3.13)$
	593.0 - 652.0	14.6	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = \frac{a'+c'Y+e'Y^2}{1+b'Y+d'Y^2} \quad (3.14)$
Aromatiques	353.2 - 478.0	6.2	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'/\ln Y+c'/(\ln Y)^2+d'/(\ln Y)^3+e'/(\ln Y)^4+f'/(\ln Y)^5 \quad (3.15)$
	537.0 - 614.0	0.05	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'Y+c'Y^{1.5}+d'Y^{2.5}+e'/Y^2 \quad (3.16)$
	627.0 - 675.2	0.2	$P_{37.8^{\circ}\text{C}}^{\text{vap}} = a'+b'Y+c'Y^{2.5}+d'\ln Y+e'/Y \quad (3.17)$

TABLEAU 3.13
Répartition des déviations absolues enregistrées
par les corrélations proposées pour l'estimation de la tension de vapeur à 37.8°C

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	20-30	30-40
n-paraffines	9	5	0	3	0	0
i-paraffines	7	11	13	13	3	0
oléfines	16	27	35	32	9	0
alcynes	6	9	8	13	1	0
naphthènes	14	11	9	12	9	1
aromatiques	15	13	4	7	1	0
Total hydrocarbures	67	76	69	80	23	1

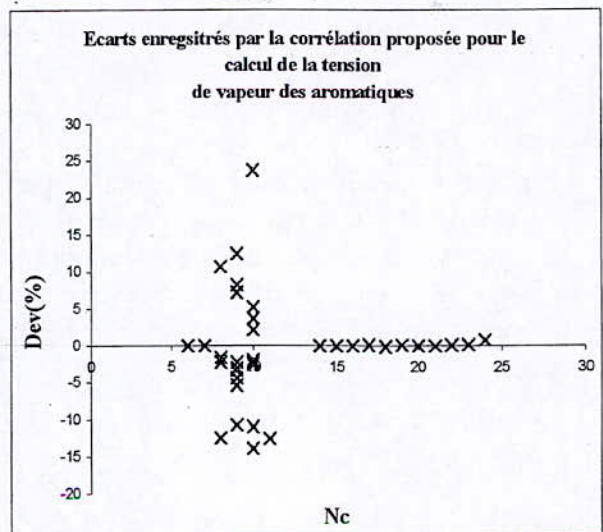
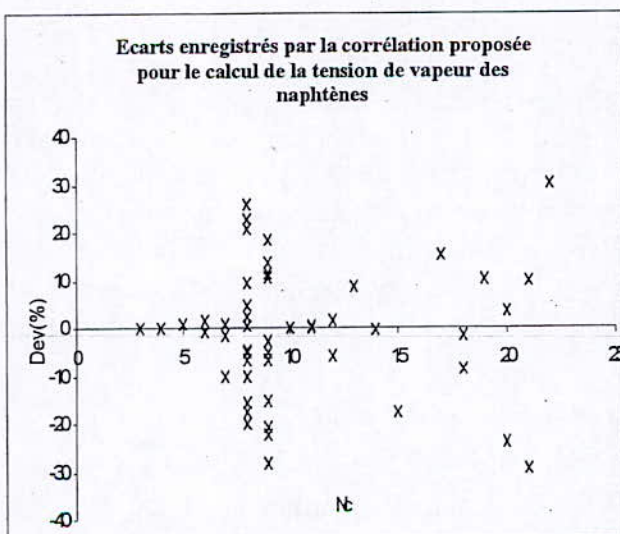
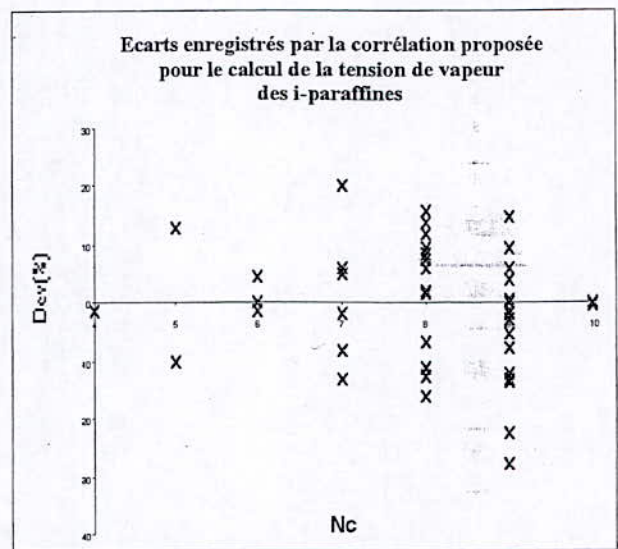
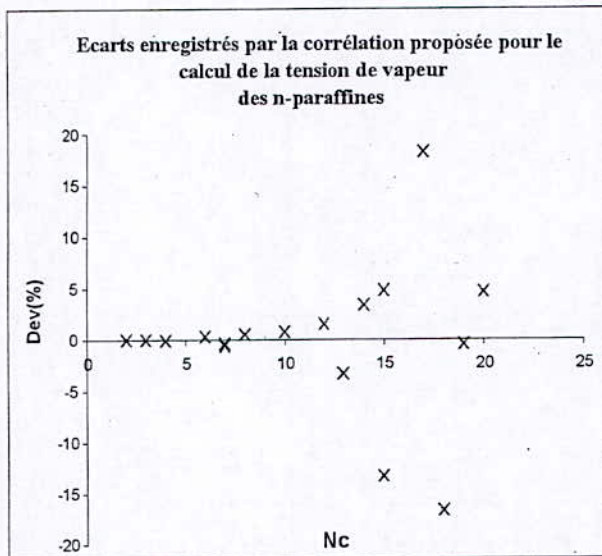


Figure 3.3 Ecarts enregistrés par la méthode proposée pour le calcul de la tension de vapeur des hydrocarbures purs

3.3.4 Enthalpie de vaporisation normale

Les valeurs des enthalpies de vaporisation au point d'ébullition des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir de la banque TRC. L'application de la procédure de régression aux données des tables a permis de dresser le tableau de résultats suivant :

TABLEAU 3.14
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$ dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	19	297	77	-	62	48	505
Intervalle	C ₂ - C ₂₈	C ₄ - C ₁₁	C ₂ - C ₂₀	-	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₂	
Eq 3.1.1	6.8	1.4	3.3	-	1.5	1.7	1.9
Eq 3.1.2	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.3	0.9	1.1	1.4	-	0.9	1.7	1.2
Eq 3.1.4	2.9	1.1	2.6	-	1.2	2.7	1.6
Eq 3.1.5	1.3	1.0	1.2	-	0.6	1.5	1.1
Eq 3.1.6	6.8	1.4	3.3	-	1.5	1.7	1.9
Eq 3.1.7	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.8	0.9	1.1	1.4	-	0.9	1.7	1.2
Eq 3.1.9	2.9	1.1	2.6	-	1.2	2.7	1.6
Eq 3.1.10	1.3	1.0	1.2	-	0.6	1.5	1.1
Eq 3.1.11	2.4	1.2	1.9	-	1.7	1.5	1.4
Eq 3.1.12	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.13	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.14	0.3	1.1	1.3	-	0.8	2.0	1.1
Eq 3.1.15	0.3	0.8	1.2	-	0.9	1.7	1.0
Eq 3.1.16	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.17	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.18	0.3	1.0	1.3	-	0.8	1.9	1.1
Eq 3.1.19	0.2	1.1	1.3	-	0.8	2.1	1.1
Eq 3.1.20	0.5	0.9	1.1	-	0.6	0.9	0.9

Les vingt équations testées ont donné des résultats du même ordre de grandeur. Nous nous sommes donc basés, pour la sélection de la meilleure corrélation, sur les pouvoirs d'extrapolation des différentes équations aux hydrocarbures lourds. Ne possédant pas de valeur de référence pour l'enthalpie de vaporisation d'une n-paraffine à nombre de carbone élevé, nous avons pris la corrélation de Riazi- Daubert (1987) comme référence. En procédant ainsi, nous avons trouvé que l'équation 3.1.13 est l'équation de contribution de groupes qui convient le mieux pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔH_{vi} sont données en annexe (Annexe.1).

La corrélation sélectionnée a été ensuite comparée à d'autres méthodes de la littérature. Cette comparaison, dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques, est illustrée par les représentations graphiques de la figure 3.4. Les déviations moyennes enregistrées par les différentes méthodes de calcul par rapport aux données des tables prises comme références, sont données dans le tableau 3.15.

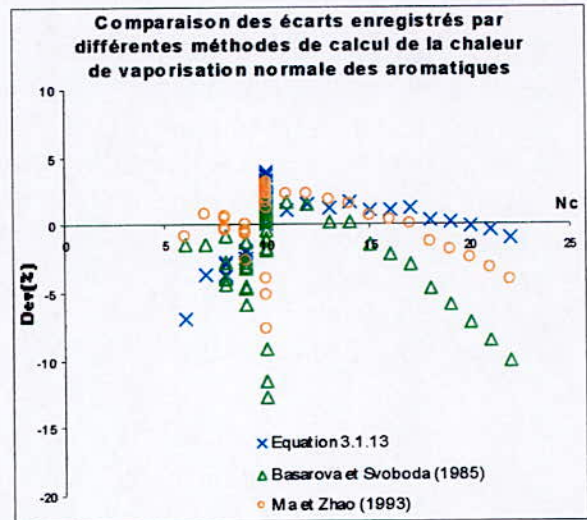
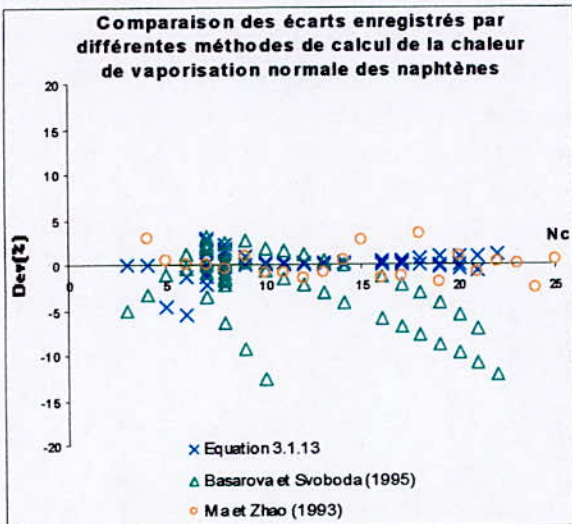
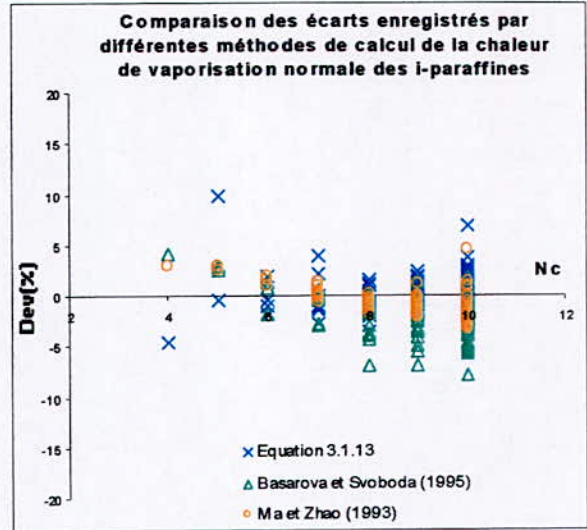
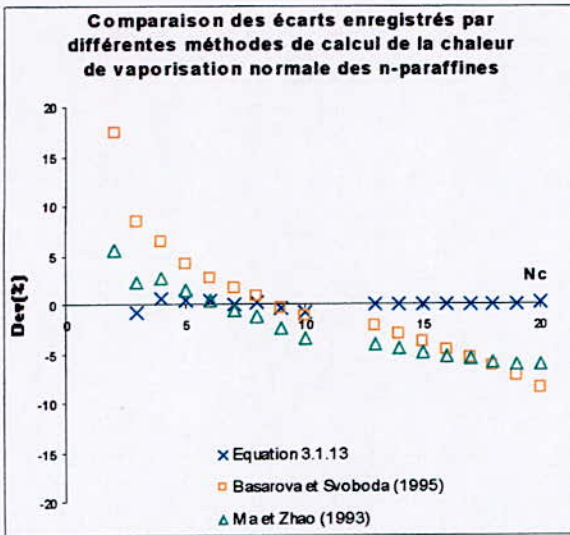


Figure 3.4 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur de vaporisation normale des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.15

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale

Famille	n-paraffines		i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₃ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₁	C ₇ -C ₂₀	-	C ₃ -C ₂₂	C ₃ -C ₂₀	C ₆ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.13	0.3	0.3	1.0	1.3	-	0.8	0.8	1.9	1.9	1.1	1.1
Ma et Zhao (1993)	3.7	3.7	2.9	2.1	-	2.7	2.6	1.9	1.9	2.7	2.7
Basarova et Svoboda (1995)	6.1	5.0	2.2	2.1	-	3.4	3.0	3.0	2.7	2.5	2.2

D'après les résultats du tableau précédent, il est clair que la corrélation établie est celle qui se rapproche le plus de la référence quel que soit l'intervalle des nombres d'atomes de carbone considéré et le type d'hydrocarbure.

Dans le tableau 3.16 donné ci-dessous, nous avons représenté la répartition des déviations absolues enregistrées par tous les hydrocarbures de la base de données utilisée pour établir la corrélation. Nous remarquons que 61% des hydrocarbures ont présenté des écarts qui se situent dans l'intervalle 0-1% et, 38% des composés dans l'intervalle 1-5%. Seulement 1% de l'ensemble des hydrocarbures ont enregistré un écart compris entre 5 et 10%, il s'agit du cyclohexane pour la famille des naphthènes avec 5.5%, du benzène pour la famille des aromatiques avec 7.0% et du 2,2-diméthylpropane, 3,3,4,4-tétraméthylhexane, 3,3-diéthyl-2,2-diméthylpentane et 3,3-diéthyl-2,4-diméthylpentane pour la famille des isoparaffines avec respectivement des écarts de 9.9%, 6.9%, 5.8% et 5.3%.

TABLEAU 3.16

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation normale

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	> 10%	%AAD
n-paraffines	19	0	0	0	0.3
i-paraffines	187	106	4	0	1.0
oléfines	43	34	0	0	1.3
naphthènes	45	16	1	0	0.8
aromatiques	13	34	1	0	1.9
Total hydrocarbures	307	190	6	0	1.1

3.3.5 Entropie de vaporisation normale

Comme pour la propriété précédente, les données des entropies de vaporisation des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque de données TRC. Les résultats obtenus suite à l'analyse de ces données par la procédure de régression sont regroupés dans le tableau 3.17 suivant.

TABLEAU 3.17
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'entropie de vaporisation normale

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	17	297	77	-	62	48	501
Intervalle	C ₂ - C ₂₀	C ₄ - C ₁₁	C ₂ - C ₂₀	-	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₂	
Eq 3.1.1	0.7	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.2	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.3	0.6	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.4	1.7	1.0	1.2	-	1.2	1.8	1.1
Eq 3.1.5	5.6	1.5	3.2	-	3.2	2.7	2.3
Eq 3.1.6	0.7	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.7	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.8	0.6	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.9	1.7	1.0	1.2	-	1.4	1.8	1.2
Eq 3.1.10	5.6	1.5	3.2	-	3.2	2.7	2.3
Eq 3.1.11	0.7	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.12	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.13	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.14	0.3	0.8	1.0	-	2.1	1.7	1.1
Eq 3.1.15	0.3	1.2	1.1	-	1.7	1.7	1.3
Eq 3.1.16	0.2	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.17	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Eq 3.1.18	0.7	0.9	0.9	-	0.7	1.6	0.9
Eq 3.1.19	0.3	0.8	1.0	-	1.9	1.7	1.0
Eq 3.1.20	0.3	1.2	1.1	-	1.7	1.7	1.3

Les vingt équations testées ont donné des résultats très proches. Nous avons comparé les différentes équations par rapport à leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. A cet effet, nous avons pris la corrélation de Riazi- Daubert (1987) donnant l'enthalpie de vaporisation normale comme référence pour déduire une valeur limite de l'entropie de vaporisation. En procédant ainsi, nous avons trouvé que l'équation 3.1.13 est l'équation de contribution de groupes la plus adaptée pour la prédiction de l'entropie de vaporisation des hydrocarbures purs à leur point d'ébullition.

Les valeurs des contributions ΔS_{vi} sont données en annexe (Annexe.1).

La comparaison de notre corrélation avec les méthodes de contribution de groupes de Ma et Zhao (1993) d'une part, et, de Basarova et Svoboda (1995) d'autre part, a montré que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats. En effet, pour toutes les familles d'hydrocarbures, notre méthode a enregistré les plus faibles écarts par rapport à la référence. Le tableau 3.18 donne les écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes par rapport aux données des tables. De même, nous avons représenté sur les graphiques de la figure 3.5, les écarts enregistrés par les différentes méthodes dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

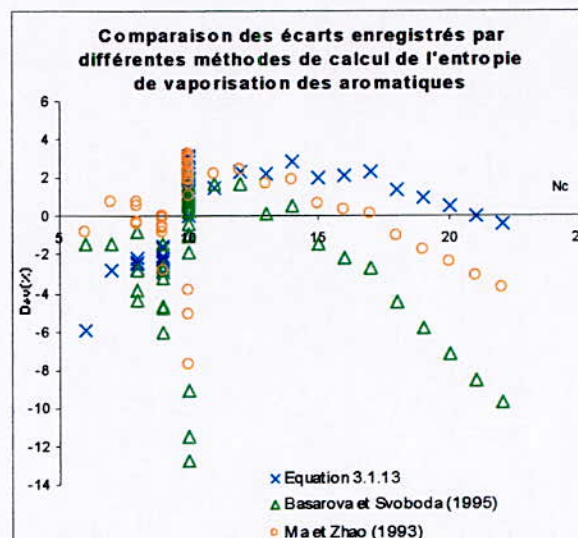
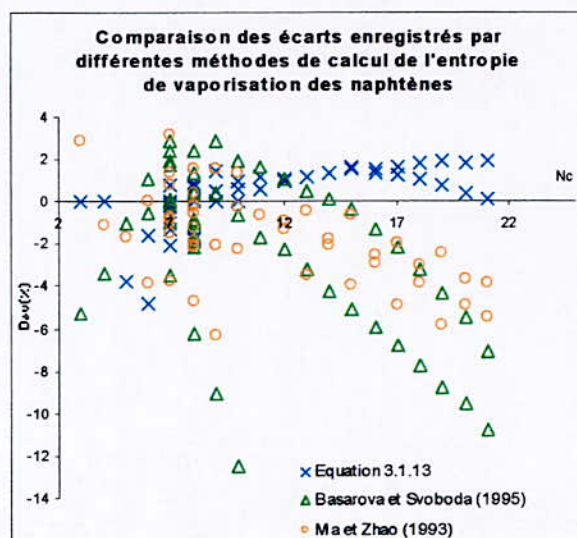
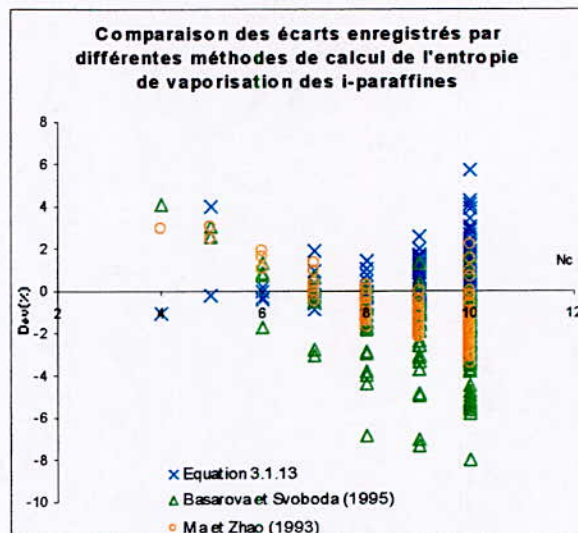
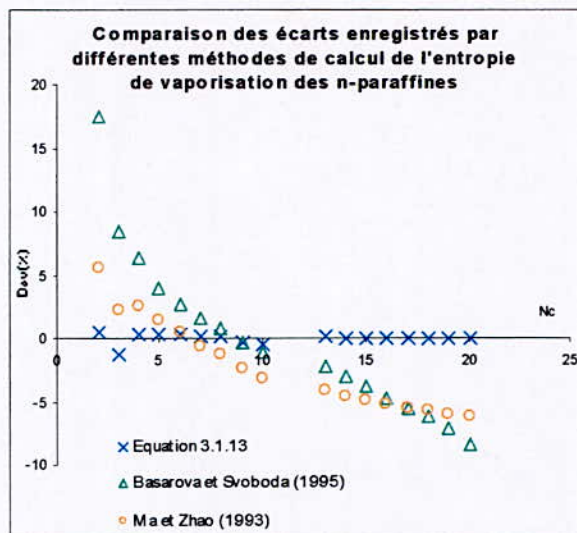


Figure 3.5 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'entropie de vaporisation normale des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.18

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'entropie de vaporisation normale

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.13	0.3	0.8	1.0	-	0.9	1.8	0.9
Ma et Zhao (1993)	3.6	2.9	2.1	-	2.6	2.0	2.7
Basarova et Svoboda (1995)	4.9	2.2	2.1	-	3.4	3.0	2.5

La répartition des écarts absolus enregistrés par la corrélation proposée par rapport aux données des tables est donnée dans le tableau 3.19 suivant. Les résultats obtenus montrent que seulement deux hydrocarbures parmi les 501 composés de la base de données ont présenté des déviations absolues supérieures à 5%. Il s'agit du 3,3,4,4-tétraméthylhexane et du benzène avec respectivement 5.7% et 6.0% d'écarts. Le taux d'hydrocarbures ayant donné des déviations inférieures à 1% est de 62%.

TABLEAU 3.19

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'entropie de vaporisation normale

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	> 10%	%AAD
n-paraffines	16	1	0	0	0.3
i-paraffines	205	91	1	0	0.8
oléfines	47	30	0	0	1.0
naphthènes	34	28	0	0	0.9
aromatiques	12	35	1	0	1.8
Total hydrocarbures	297	166	2	0	0.9

3.3.6 Facteur acentrique

Les valeurs des facteurs acentriques ont été recueillies à partir de la banque du DIPPR puis analysées par la procédure de régression élaborée. Les performances des corrélations testées pour la prédiction de cette propriété ont ensuite été évaluées en comparant les écarts fournis par ces équations par rapport aux valeurs de la base de données.

TABLEAU 3.20
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$
dans le cas du facteur acentrique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	20	38	45	-	22	43	168
Intervalle	C ₅ - C ₃₆	C ₅ -C ₉	C ₃ - C ₂₀	-	C ₃ - C ₁₆	C ₇ - C ₂₄	
Eq 3.1.1	1.8	2.5	5.9	-	8.3	5.1	4.8
Eq 3.1.2	1.3	1.8	5.8	-	6.3	5.4	4.3
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	1.6	1.8	5.4	-	7.7	5.6	4.5
Eq 3.1.5	6.6	6.3	11.0	-	13.3	13.5	10.3
Eq 3.1.6	1.8	2.5	5.9	-	8.3	5.1	4.8
Eq 3.1.7	1.3	1.8	5.8	-	6.3	4.6	4.1
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	1.6	1.8	5.4	-	7.7	5.6	4.5
Eq 3.1.10	6.6	6.3	11.0	-	13.3	13.5	10.3
Eq 3.1.11	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.12	0.9	3.9	10.6	-	5.4	5.1	5.8
Eq 3.1.13	1.3	1.8	5.8	-	6.2	4.6	4.1
Eq 3.1.14	1.2	4.3	6.6	-	15.0	6.3	6.4
Eq 3.1.15	1.4	2.3	5.4	-	9.8	5.4	4.8
Eq 3.1.16	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.17	0.9	4.0	10.8	-	5.6	5.2	5.9
Eq 3.1.18	1.2	1.8	5.9	-	6.1	4.6	4.1
Eq 3.1.19	1.2	2.4	5.8	-	7.6	5.6	4.6
Eq 3.1.20	1.4	2.4	5.8	-	10.4	5.5	5.0

A l'exception des équations 3.1.5, 3.1.10 et 3.1.14 qui ont fourni des écarts élevés, toutes les autres équations ont enregistré des déviations absolues moyennes de l'ordre de 5%. Pour sélectionner la meilleure équation parmi ces dernières, nous avons comparé leur aptitude à estimer correctement le facteur acentrique des n-paraffines à nombres d'atomes de carbone élevés. Pour cela, nous avons pris comme référence la corrélation de Riazi- El Sahhaf (1995) et nous avons trouvé que l'équation 3.1.13 est celle qui convient le mieux pour la prédiction des facteurs acentriques des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions $\Delta\omega_i$ sont données en annexe (Annexe 1).

Dans le tableau 3.21 suivant, nous avons comparé la corrélation établie avec les méthodes de contribution de groupes proposées par Constantinou et Gani (1995) d'une part, et Riazi et El Sahhaf (1995) d'autre part. Comparée à la méthode de Constantinou, nous remarquons que l'équation proposée a légèrement amélioré la prédiction du facteur acentrique des hydrocarbures des différentes familles à l'exception de ceux des naphthéniques pour lesquels la méthode de Constantinou a présenté de plus faibles écarts. La corrélation établie par Riazi et

El Sahhaf (1995) pour les n-paraffines, a, quant à elle, enregistré une déviation moyenne pratiquement identique à celle fournie par l'équation 3.1.13 établie. Les déviations enregistrées par les différentes méthodes dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques, sont représentées graphiquement sur la figure 3.6.

TABLEAU 3.21

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du facteur acentrique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Intervalle	C ₅ - C ₃₆	C ₅ -C ₉	C ₃ - C ₂₀	C ₃ - C ₁₆	C ₇ - C ₂₄	
Equation 3.1.13	1.3	1.8	5.8	6.2	4.6	4.1
Constantinou et Gani (1995)	2.6	2.8	6.8	4.8	5.3	4.7
Riazi- El Sahhaf (1995)	1.2	-	-	-	-	-

La répartition des écarts absolus enregistrés par l'équation 3.1.13 par rapport aux données de référence (DIPPR) telle que présentée dans le tableau 3.22 suivant, montre que 71% des hydrocarbures de la base de données ont enregistré des écarts absolus inférieurs à 5%, le reste des hydrocarbures ont présenté des déviations qui ont dépassé parfois les 20%, c'est le cas du styrène et du tert-butylbenzène pour lesquels respectivement des écarts de 20% et 21% ont été enregistrés.

TABLEAU 3.22

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du facteur acentrique

Intervalle d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	20-30%	%AAD
n-paraffines	8	12	0	0	0	1.3
i-paraffines	13	23	1	1	0	1.8
oléfines	9	14	13	9	0	5.8
naphthènes	3	11	4	4	0	6.2
aromatiques	16	11	11	3	2	4.6
Total hydrocarbures	49	71	29	17	2	4.1

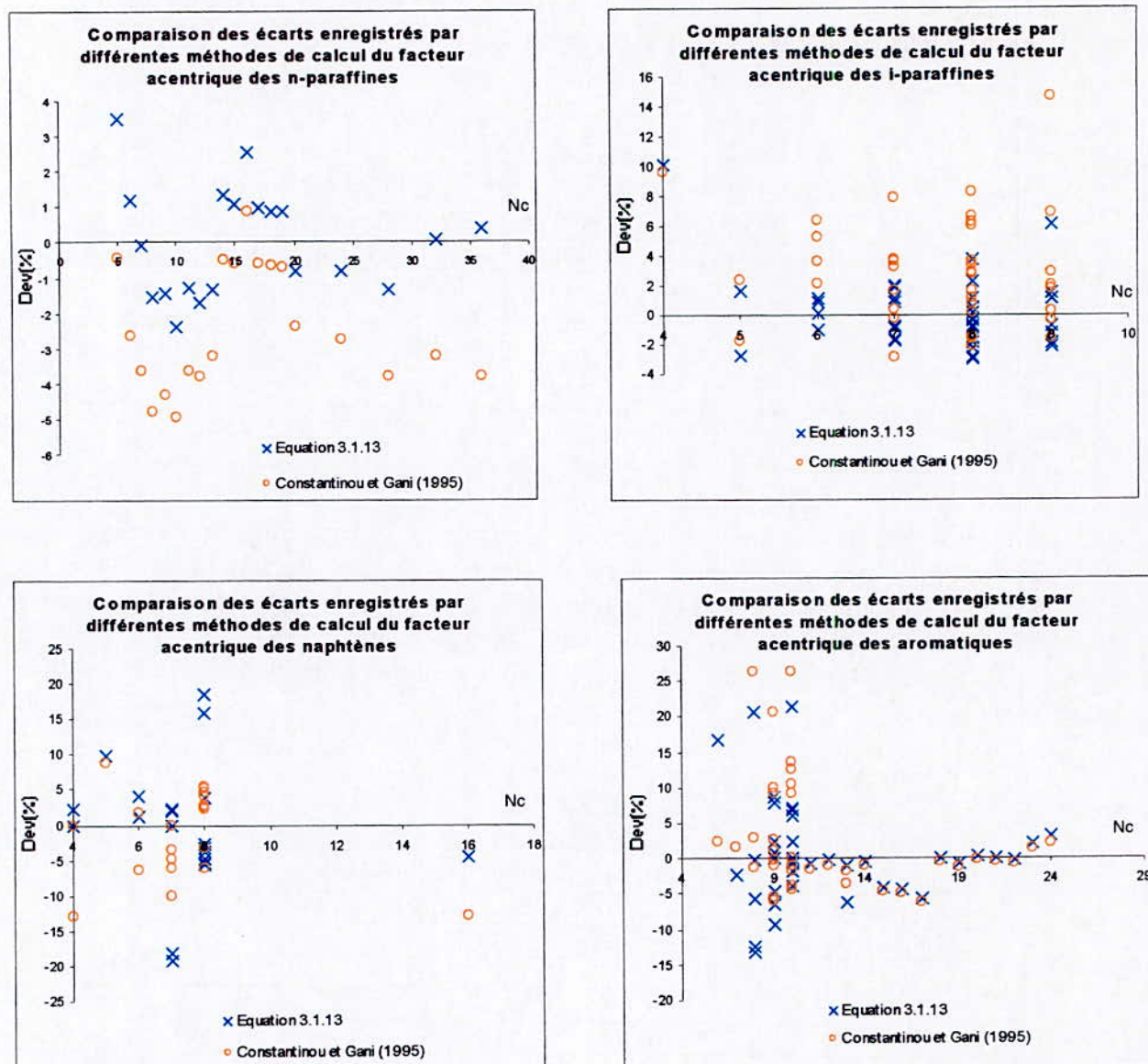


Figure 3.6 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du facteur acentrique des hydrocarbures purs

3.4 Les propriétés critiques :

3.4.1 Température critique :

Les températures critiques de 355 hydrocarbures purs appartenant aux six familles d'hydrocarbures ont été recueillies à partir de la banque TRC. Les déviations absolues moyennes enregistrées par les vingt équations de contribution de groupes testées sont regroupées dans le tableau 3.23 suivant.

TABLEAU 3.23
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la température critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	25	139	52	22	52	65	355
Intervalle	C ₂ -C ₄₀	C ₄ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Eq 3.1.1	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.2	0.9	1.1	1.0	1.0	1.6	1.4	1.2
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.5	2.3	0.7	2.2	3.3	1.7	1.3	1.4
Eq 3.1.6							
Eq 3.1.7	0.9	1.1	1.0	1.0	1.6	1.4	1.2
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.10	2.3	0.7	2.2	3.3	1.7	1.3	1.4
Eq 3.1.11	0.2	1.0	0.7	1.3	1.0	1.2	0.9
Eq 3.1.12	0.5	1.0	1.0	1.2	1.3	1.3	1.1
Eq 3.1.13	0.2	1.0	2.1	1.4	1.0	1.1	1.1
Eq 3.1.14	0.2	0.9	0.9	1.9	0.8	1.2	1.0
Eq 3.1.15	0.2	0.3	0.3	0.8	0.4	0.4	0.4
Eq 3.1.16	0.1	1.0	0.7	1.2	1.0	1.1	0.9
Eq 3.1.17	0.3	1.0	0.7	1.3	1.2	1.3	1.0
Eq 3.1.18	0.2	1.0	0.7	1.2	1.0	1.1	0.9
Eq 3.1.19	0.2	0.9	0.8	1.9	0.8	1.2	0.9
Eq 3.1.20	0.1	0.3	0.3	0.8	0.4	0.4	0.3

Les résultats du tableau précédent montrent que les écarts enregistrés par les différentes équations sont faibles et ceci pour toutes les familles chimiques. Les équations 3.1.15 et 3.1.20 ont donné relativement les plus faibles écarts. Nous retenons cependant l'équation 3.1.15 car elle permet une meilleure extrapolation de la température critique aux hydrocarbures lourds. En effet, en prenant comme référence la corrélation de Riazi- El Sahhaf (1995), nous avons remarqué que cette dernière équation est celle qui se rapproche le plus de la référence choisie.

Les valeurs des contributions ΔT_{ci} relatives à l'équation 3.1.15 sont données en annexe (Annexe.1).

En comparant par la suite les déviations enregistrées par l'équation sélectionnée et les méthodes de la littérature, nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau 3.24.

TABLEAU 3.24

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la température critique

Famille Intervalle	n-paraffines		i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques		AAD (%)		
	C ₂ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₀	C ₇ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₃ -C ₂₀	C ₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.15	0.2	0.1	0.3	0.3	0.8	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
Joback (1984)	2.3	0.3	0.5	0.6	2.2	0.5	0.4	0.4	0.5	0.7	0.6
Constantinou et Gani (1994)	2.2	2.6	1.7	1.7	3.2	1.6	1.6	1.1	1.2	1.7	1.7
Riazi- El Sahhaf (1995)	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marrero et Gani (2001)	1.2	0.9	1.6	1.3	1.1	2.3	2.3	1.0	1.0	1.6	1.6

Dans le tableau précédent, nous avons comparé les performances de la corrélation établie avec celles des méthodes de contribution de groupes de la littérature.

La corrélation proposée a donné les plus faibles écarts comparativement aux méthodes de Joback (1984), Constantinou et Gani (1994) et de Marrero et Gani (2001) et ce, quel que soit le type d'hydrocarbure. La corrélation proposée par Riazi et El Sahhaf (1995) a enregistré, quant à elle, une déviation similaire s'agissant des n-paraffines. Les déviations enregistrées par les différentes méthodes sont représentées sur les graphiques de la figure 3.7 pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

La répartition des écarts enregistrés par notre corrélation donnée dans le tableau 3.25 montre que seulement 6% des hydrocarbures étudiés ont fourni des déviations supérieures à 1% et seulement un hydrocarbure, le 1-nonyne a enregistré un écart d'environ 6%.

TABLEAU 3.25

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la température critique

Intervalle d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	> 10%	%AAD
n-paraffines	25	0	0	0	0.2
i-paraffines	132	7	0	0	0.3
oléfines	51	1	0	0	0.3
alcynes	20	1	1	0	0.8
naphthènes	47	5	0	0	0.4
aromatiques	60	5	0	0	0.4
Total hydrocarbures	335	19	1	0	0.4

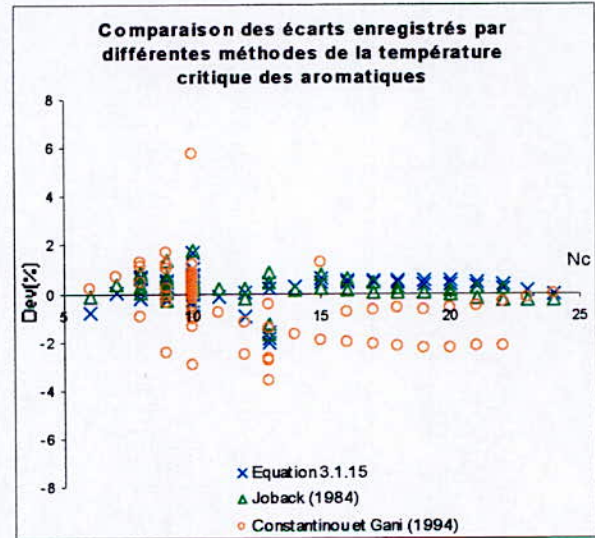
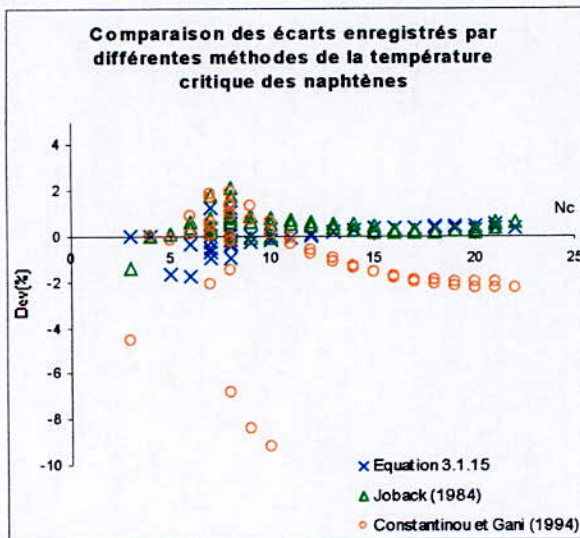
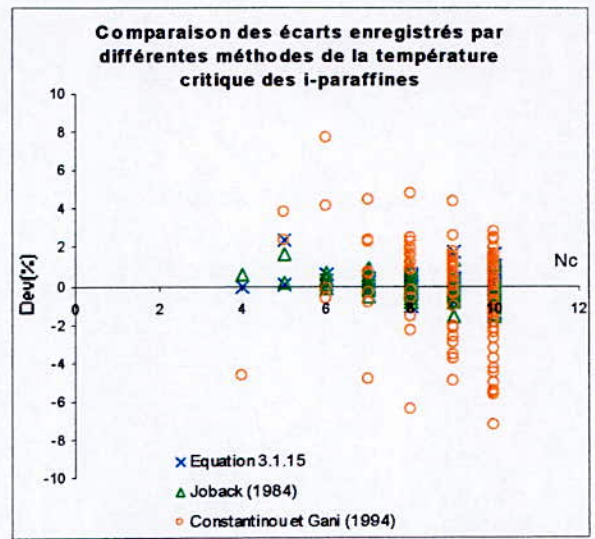
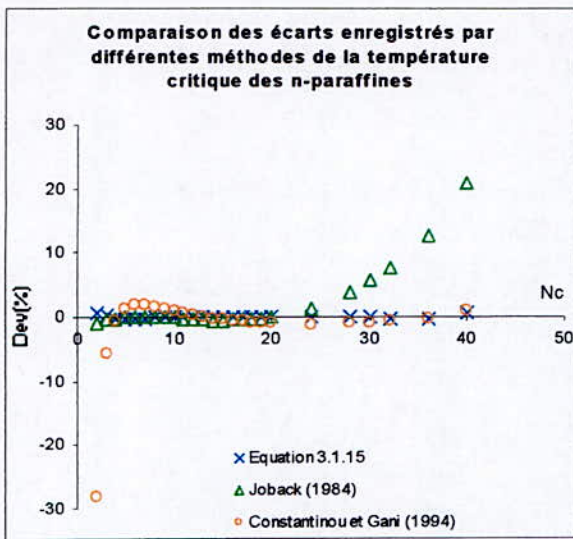


Figure 3.7 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la température critique des hydrocarbures purs

3.4.2 Pression critique :

Comme pour la température critique, les valeurs des pressions critiques des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir de la banque TRC. Les valeurs des écarts enregistrés par les 20 équations de contribution de groupes testées sur cette propriété sont données dans le tableau 3.26 suivant.

TABLEAU 3.26
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la pression critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	26	139	53	22	52	65	357
Intervalle	C ₂ -C ₄₀	C ₄ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Eq 3.1.1	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	23.5	0.5	8.4	14.5	16.0	9.7	8.1
Eq 3.1.4	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.5	19.5	0.4	7.5	14.0	16.4	9.6	7.7
Eq 3.1.6	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.7	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.8	4.9	0.5	2.6	5.0	7.9	5.7	3.4
Eq 3.1.9	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.10	17.3	0.3	6.9	13.4	15.1	8.7	7.0
Eq 3.1.11	4.8	0.5	3.5	4.8	10.5	6.5	4.1
Eq 3.1.12	6.3	0.5	3.5	6.5	9.4	7.0	4.2
Eq 3.1.13	7.3	0.5	3.8	8.9	11.3	6.5	4.6
Eq 3.1.14	4.1	0.6	2.3	4.1	6.5	5.2	3.0
Eq 3.1.15	4.3	0.5	2.5	5.1	6.9	5.4	3.2
Eq 3.1.16	6.6	0.5	3.6	4.3	8.2	6.8	3.9
Eq 3.1.17	6.0	0.5	3.1	3.8	7.6	6.5	3.6
Eq 3.1.18	2.4	0.6	2.0	5.5	6.3	5.2	2.9
Eq 3.1.19	4.1	0.6	2.4	4.2	6.6	5.1	3.0
Eq 3.1.20	4.3	0.5	2.5	5.1	6.9	5.4	3.2

Après avoir éliminé les équations ayant fourni les plus grandes déviations, à savoir les équations 3.13, 3.15 et 3.1.10, nous avons comparé les pouvoirs d'extrapolation des différentes équations. En prenant la corrélation de Riazi et El-Sahhaf (1995) comme référence, nous avons retenu l'équation 3.1.13 pour l'estimation des pressions critiques des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔP_{ci} sont données en annexe (Annexe.1).

Comparée aux autres méthodes de contribution de groupes de Joback (1984), Constantinou et Gani (1994), Marrero et Gani (2001) et de Riazi et El-Sahhaf (1995), la corrélation sélectionnée a enregistré des déviations du même ordre de grandeur. Toutefois, elle s'est avérée nettement supérieure pour la prédiction des pressions critiques des hydrocarbures paraffiniques branchées. Les résultats issus de cette comparaison sont regroupés dans le tableau 3.27 et représentés graphiquement sur la figure 2.8 dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

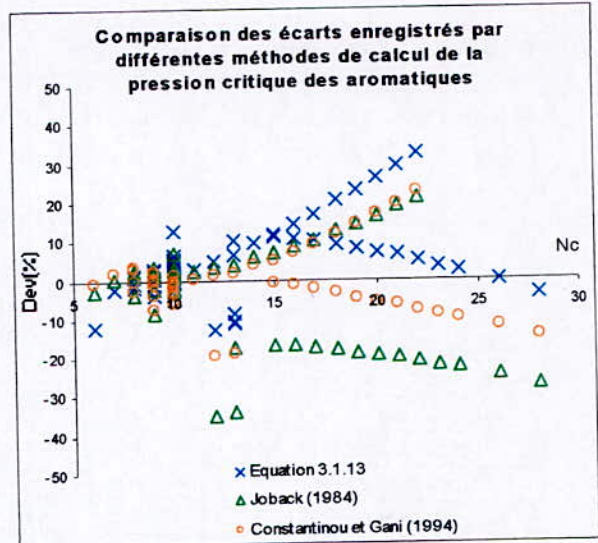
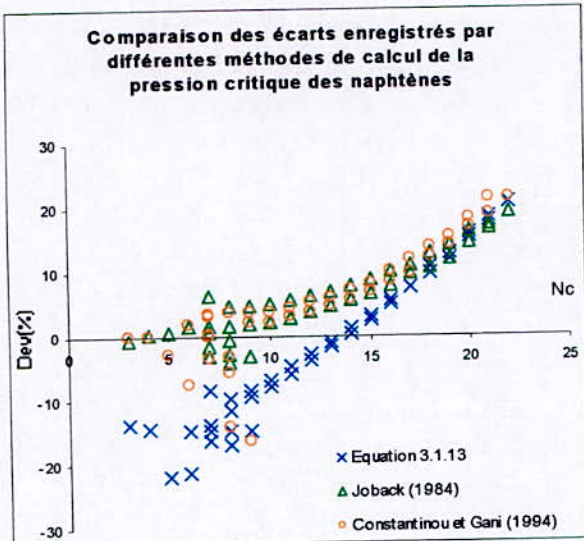
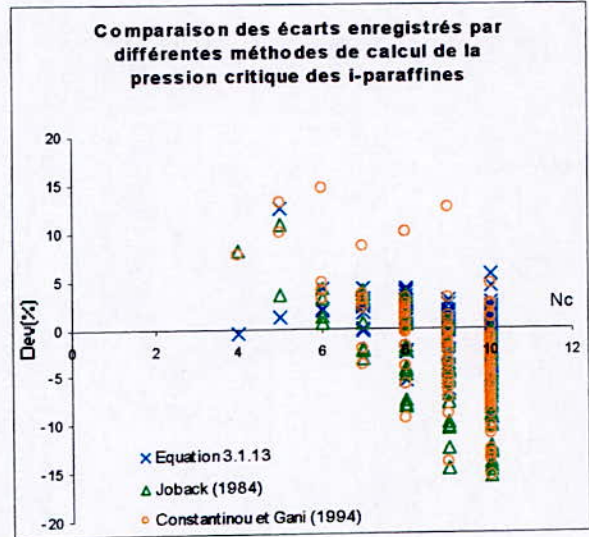
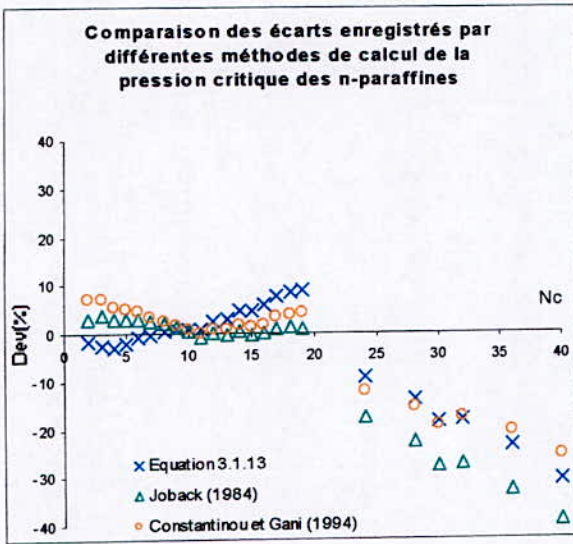


Figure 3.8 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la pression critique des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.27

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la pression critique

Famille	n-paraffines		i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles	Intervalles
	C ₂ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₀	C ₃ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₃ -C ₂₀	C ₆ -C ₂₄	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.13	7.3	3.6	0.5	3.8	8.9	11.3	10.8	6.5	6.0	4.6	3.7
Joback (1984)	7.9	1.5	5.6	3.6	5.0	5.9	5.2	9.3	7.4	5.9	5.3
Constantinou et Gani (1994)	6.9	3.2	4.8	5.2	4.9	7.2	6.4	5.0	3.9	5.4	5.0
Riazi- El Sahhaf (1995)	7.4	3.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marrero et Gani (2001)	11.3	8.2	4.0	5.7	7.3	12.3	10.4	5.4	4.3	6.5	5.5

La répartition des écarts enregistrés par la corrélation établie et donnée dans le tableau 3.28, montre qu'environ la moitié des composés de la base de données ont enregistré des déviations absolues comprises entre 1% et 5%. Des écarts assez importants ont été obtenus pour les hydrocarbures lourds dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20.

TABLEAU 3.28

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la pression critique

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	20-30%	30-40%	> 40%	%AAD
n-paraffines	6	8	5	4	1	1	0	7.3
i-paraffines	45	85	8	1	0	0	0	0.5
oléfines	6	32	14	1	0	0	0	3.8
alcynes	1	5	8	7	1	0	0	8.9
naphthènes	2	8	11	28	3	0	0	11.3
aromatiques	11	27	10	12	4	1	0	6.5
Total hydrocarbures	71	165	56	53	9	2	0	4.6

3.4.3 Volume critique :

L'analyse des données des volumes critiques des hydrocarbures purs recueillies à partir de la banque TRC selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.2, a permis de trouver les résultats donnés dans le tableau 3.29.

Toutes les équations testées ont fourni des écarts faibles par rapport aux données des tables. Néanmoins, en prenant en considération le critère d'extrapolation et, en prenant comme référence la corrélation de Riazi et El-Sahhaf (1995), nous avons trouvé que l'équation 3.1.1 est la mieux adaptée pour prédire le volume critique des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔV_{ci} sont données en annexe (Annexe.1).

TABLEAU 3.29
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$
dans le cas du volume critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	24	139	53	22	51	65	354
Intervalle	C ₂ -C ₃₆	C ₄ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Eq 3.1.1	1.6	0.9	1.7	2.6	1.8	3.0	1.7
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	1.7	0.9	1.1	1.0	1.5	3.1	1.5
Eq 3.1.4	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.5	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.6	1.7	0.9	1.8	2.8	1.8	3.0	1.7
Eq 3.1.7	1.9	0.9	1.8	3.0	1.8	3.0	1.8
Eq 3.1.8	1.5	0.9	1.1	0.8	1.6	3.0	1.4
Eq 3.1.9	3.1	1.0	2.0	1.2	1.3	4.4	1.9
Eq 3.1.10	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.11	1.5	0.9	1.1	0.8	1.6	3.0	1.4
Eq 3.1.12	1.5	0.8	1.5	1.8	0.7	3.2	1.4
Eq 3.1.13	1.4	0.8	1.2	1.3	1.0	3.1	1.4
Eq 3.1.14	3.1	1.0	2.0	1.2	1.3	4.3	1.9
Eq 3.1.15	1.4	1.3	1.1	3.8	1.8	4.7	2.1
Eq 3.1.16	1.5	0.9	1.1	0.9	1.6	3.0	1.4
Eq 3.1.17	0.8	1.0	1.7	1.4	1.4	3.4	1.6
Eq 3.1.18	1.4	0.8	1.2	1.3	1.0	3.1	1.4
Eq 3.1.19	3.1	1.0	1.9	1.2	1.3	4.4	1.9
Eq 3.1.20	1.4	1.3	1.0	3.7	1.8	4.7	2.1

Dans le tableau 3.30 et les graphiques de la figure 3.9, nous avons comparé l'équation sélectionnée avec d'autres méthodes de contribution de groupes. Notre corrélation s'avère meilleure uniquement dans le cas des paraffines branchées. Pour le reste des familles, elle est soit similaire, soit légèrement moins performante que les autres méthodes.

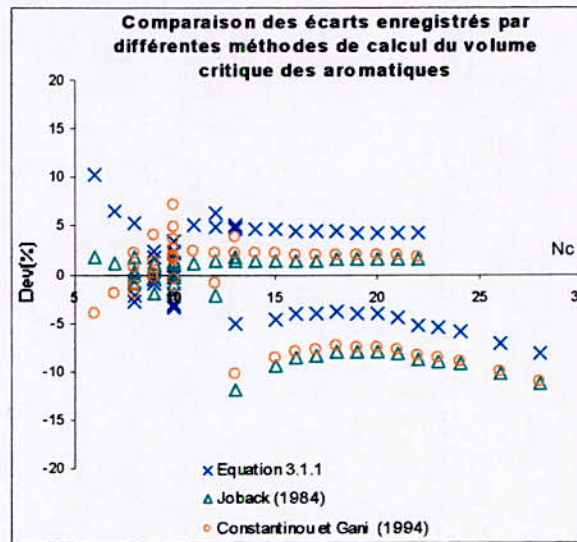
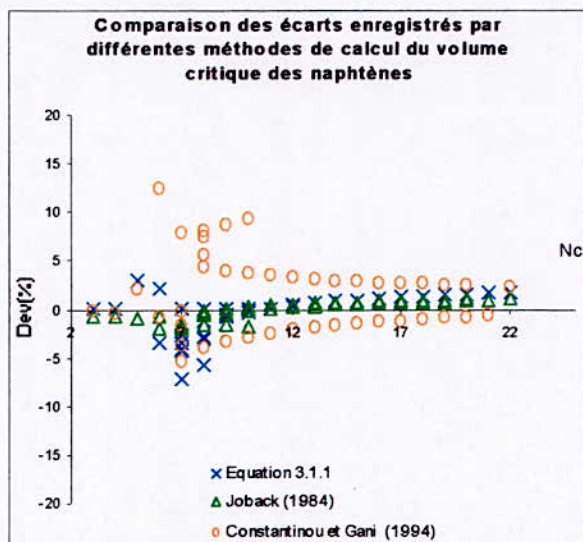
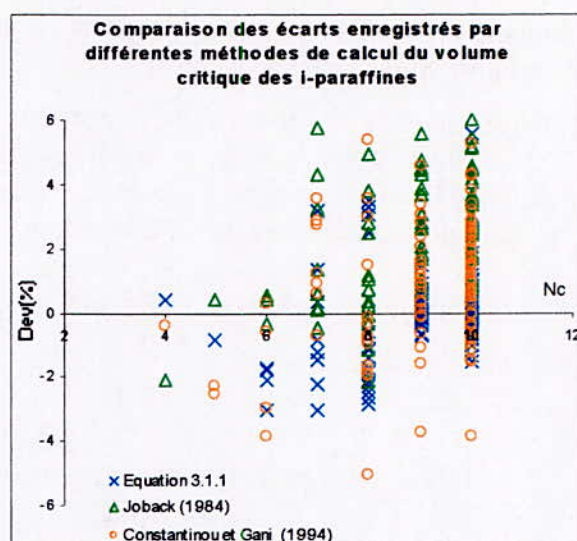
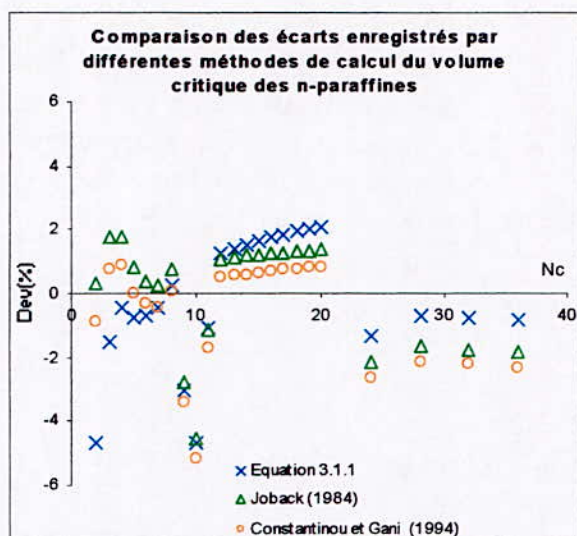


Figure 3.9 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du volume critique des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.30

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du volume critique

Famille Intervalle	n-paraffines		i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₇ -C ₃₆	C ₇ -C ₂₀	C ₇ -C ₁₀	C ₇ -C ₂₀	C ₇ -C ₂₀	C ₇ -C ₂₂	C ₇ -C ₂₀	C ₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.1	1.6	1.7	0.9	1.7	2.6	1.8	1.8	3.0	2.7	1.6	1.5
Joback (1984)	1.4	1.3	2.8	1.7	1.1	0.8	0.8	2.8	2.1	2.1	2.1
Constantinou et Gani (1994)	1.3	1.0	2.0	2.4	1.5	3.6	3.7	4.0	3.5	2.6	2.5
Riazi- El Sahhaf (1995)	2.6	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marrero et Gani (2001)	1.3	1.3	1.8	2.7	1.8	3.7	3.7	2.3	2.0	2.3	2.3

La répartition des déviations absolues enregistrées par notre méthode par rapport aux données des tables et donnée dans le tableau 3.31, montre que les écarts de plus de 90% des hydrocarbures testés sont restés inférieurs à 5%. Le reste des hydrocarbures ont présenté des écarts compris entre 5 et 10%. Seulement 2 hydrocarbures, l'acétylène et le benzène ont donné des déviations supérieures à 10%, soit respectivement 14.8% et 10.2%.

TABLEAU 3.31

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du volume critique

Intervalle d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	>20%	%AAD
n-paraffines	8	15	0	0	0	1.6
i-paraffines	100	37	2	0	0	0.9
oléfines	18	33	2	0	0	1.7
alcynes	7	11	3	1	0	2.6
naphthènes	18	31	2	0	0	1.8
aromatiques	22	31	11	1	0	3.0
Total hydrocarbures	173	158	20	2	0	1.6

3.5 Les propriétés de transport

3.5.1 Masse volumique liquide à 20°C

Les masses volumiques de 1485 hydrocarbures ont été recueillies de la base de données TRC et analysées selon la procédure de régression décrite dans le paragraphe 3.2. Les déviations absolues moyennes fournies par les 20 équations de contribution de groupes par rapport aux données des tables sont données dans le tableau 3.32.

TABLEAU 3.32
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la masse volumique liquide à 20°C

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	35	677	227	85	264	197	1485
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	-
Eq 3.1.1	2.4	1.2	2.2	2.4	3.1	3.4	2.1
Eq 3.1.2	0.5	1.1	1.3	1.7	2.0	3.1	1.6
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	0.2	0.9	0.9	0.9	2.8	1.6	1.3
Eq 3.1.5	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.6	2.4	1.2	2.2	2.4	3.1	3.6	2.1
Eq 3.1.7	0.5	1.1	1.3	1.7	2.0	3.1	1.6
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	0.2	0.9	0.9	0.9	2.8	1.6	1.3
Eq 3.1.10	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.11	0.2	1.0	1.2	1.5	2.5	9.1	2.4
Eq 3.1.12	0.1	1.0	1.2	1.5	2.4	8.7	2.3
Eq 3.1.13	0.2	1.0	1.2	1.5	2.5	9.3	2.4
Eq 3.1.14	0.1	0.9	0.9	0.9	2.7	1.6	1.3
Eq 3.1.15	0.1	0.6	0.6	0.7	2.0	1.1	0.9
Eq 3.1.16	0.1	1.0	1.2	1.5	2.0	9.3	2.3
Eq 3.1.17	0.1	1.0	1.2	1.5	2.5	8.6	2.3
Eq 3.1.18	0.1	1.0	1.2	1.5	2.5	8.9	2.4
Eq 3.1.19	0.1	0.9	0.9	1.0	2.2	1.6	1.2
Eq 3.1.20	0.1	0.6	0.6	0.7	2.0	1.1	0.9

Les résultats du tableau précédent montrent qu'en général les déviations enregistrées par les différentes équations sont satisfaisantes, à l'exception des aromatiques pour lesquels les écarts obtenus sont assez élevés pour quelques équations. Comme pour les propriétés précédentes, nous avons dans une première étape, sélectionné les équations qui donnent relativement les plus faibles écarts. Il s'agit dans ce cas des équations 3.1.2, 3.1.4, 3.1.7, 3.1.9, 3.1.14, 3.1.15, 3.1.19 et 3.1.20. Concernant le deuxième critère de sélection, nous avons pris comme référence la valeur de la masse volumique de 856 Kg/m³, valeur donnée par Whuitier (1972) et correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les densités ou masses volumiques des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées. En se basant sur ce deuxième critère, nous avons choisi l'équation 3.1.9 comme étant la meilleure corrélation pour prédire la masse volumique liquide des hydrocarbures à 20°C.

Les valeurs des contributions Δd_{20i} sont données en annexe (Annexe.1).

Dans le tableau 3.33, nous avons comparé la corrélation établie avec la méthode de Riazi et El-Sahhaf (1995). S'agissant de la famille des n-paraffines auxquelles s'applique cette dernière méthode de calcul, nous remarquons que notre équation reste la meilleure quel que soit l'intervalle d'atomes de carbone.

TABLEAU 3.33

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la masse volumique liquide à 20°C

Famille Intervalle	n-paraffines		i-paraffines	oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₂	C ₄ -C ₂₀	C ₆ -C ₄₀	C ₆ -C ₂₀		
Equation 4.1.9	0.2	0.3	0.9	0.9	1.0	0.9	1.2	2.8	3.2	1.6	1.8	1.3	1.4
Riazi- El Sahhaf (1995)	0.5	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sur le graphique de la figure 3.10, nous avons représenté les écarts enregistrés par les deux méthodes dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques. Concernant la répartition des écarts enregistrés par l'équation établie, nous remarquons que plus de la moitié des hydrocarbures de la base de données ont enregistré des déviations absolues inférieures à 1%. De plus, le taux des hydrocarbures ayant fourni des écarts ne dépassant pas les 5% est supérieur à 95% et moins de 1% des composés ont présenté une déviation comprise entre 10% et 20%. Les résultats de cette répartition sont présentés d'une manière détaillée dans le tableau 3.34 donné ci-après.

TABLEAU 3.34

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la masse volumique à 20°C

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	>20%	%AAD
n-paraffines	34	1	0	0	0	0.2
i-paraffines	437	239	0	1	0	0.9
oléfines	145	81	1	0	0	0.9
alcynes	51	32	2	0	0	0.9
naphthènes	73	150	35	6	0	2.8
aromatiques	98	91	7	1	0	1.6
Total hydrocarbures	838	594	45	8	0	1.3

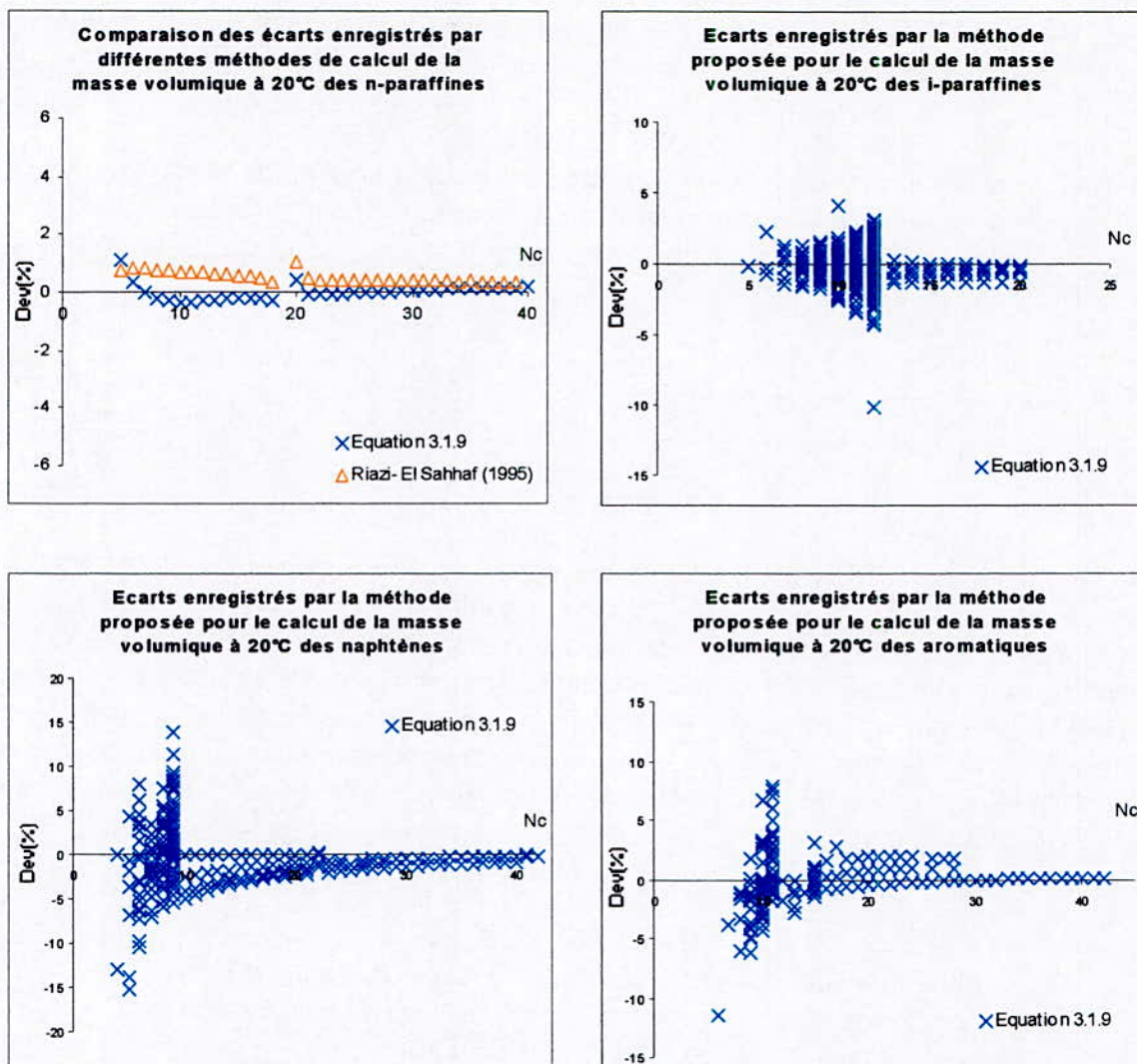


Figure 3.10 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse volumique à 20°C des hydrocarbures purs

3.5.2 Volume molaire liquide à 20°C

Les valeurs des volumes molaires des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir des données de leurs masses molaires et masses volumiques à 20°C. Dans le tableau 3.35, nous avons regroupé les résultats relatifs aux déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations testées sur cette propriété.

A partir des résultats obtenus, nous avons pu sélectionner l'équation 3.1.6 comme étant la meilleure corrélation de contribution de groupes pour la prédiction des volumes molaires des hydrocarbures purs. Ce résultat a été obtenu en comparant l'aptitude des équations ayant fourni relativement les plus faibles écarts par rapport aux données des tables, à prédire correctement les volumes molaires des hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée. La valeur limite de référence a été obtenue à partir de celle disponible pour la masse volumique des composés possédant un nombre de groupement $-CH_2-$ élevé.

Les valeurs des contributions ΔV_{Mi} sont données en annexe (Annexe.1).

TABLEAU 3.35

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas du volume molaire liquide à 20°C

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	35	678	227	85	265	197	1327
Intervalle	C ₅ - C ₄₀	C ₅ - C ₂₀	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₂	C ₆ - C ₄₂	
Eq 3.1.1	1.0	0.9	1.0	0.8	2.7	1.6	1.3
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	1.0	1.0	1.0	1.6	2.3	1.7	1.4
Eq 3.1.4	2.7	1.7	3.4	2.6	2.9	3.2	2.4
Eq 3.1.5	5.6	2.8	6.9	11.7	10.7	10.3	6.4
Eq 3.1.6	0.6	0.9	1.0	0.8	2.7	1.6	1.3
Eq 3.1.7	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	2.7	1.7	3.4	2.6	2.9	3.3	2.5
Eq 3.1.10	5.6	2.8	6.9	11.7	10.7	10.3	6.4
Eq 3.1.11	0.9	0.9	1.0	1.4	2.4	1.7	1.3
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.13	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.14	1.0	4.1	6.3	3.2	4.0	14.9	5.7
Eq 3.1.15	1.8	1.8	2.9	9.7	4.8	6.6	3.6
Eq 3.1.16	0.9	1.0	1.0	1.4	2.4	1.7	1.4
Eq 3.1.17	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.18	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.19	1.0	4.1	6.3	3.2	2.7	14.5	5.4
Eq 3.1.20	-	-	-	-	-	-	-

La comparaison entre la corrélation établie et la méthode de Riazi et El-Sahhaf (1995), donnée dans le tableau 3.36, montre que pour les n-paraffines, notre corrélation n'a pas amélioré la prédiction des volumes molaires même si les déviations enregistrées restent faibles et ce, quel que soit le type d'hydrocarbure.

TABLEAU 3.36

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du volume molaire liquide à 20°C

Famille Intervalle	n-paraffines		i-paraffines	oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₃ -C ₁₀	C ₃ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₁₂	C ₄ -C ₂₀	C ₆ -C ₁₂	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.6	0.6	1.0	0.9	1.0	1.0	0.8	1.0	2.7	3.2	1.6	1.9	1.3	1.4
Riazi & El-Sahhaf (1995)	0.5	0.7	-	-		-		-		-	-	-	-

Les écarts enregistrés par les différentes méthodes sont représentés sur les graphiques de la figure 3.11 dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

L'analyse des écarts montre que ceux-ci sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la masse volumique d'une part et, d'autre part, que leur répartition est, elle aussi, assez similaire. En effet, comme le montre le tableau 3.37, nous remarquons que le taux des hydrocarbures ayant présenté des déviations comprises entre 0 et 5% est d'environ 96% et que 56% des déviations sont restées inférieures à 1%.

TABLEAU 3.37

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du volume molaire à 20°C

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	20 - 30%	%AAD
n-paraffines	30	5	0	0	0	0.6
i-paraffines	437	239	0	1	1	0.9
oléfines	140	86	1	0	0	1.0
alcynes	60	23	2	0	0	0.8
naphthènes	86	135	38	5	0	2.7
aromatiques	103	82	11	1	0	1.6
Total hydrocarbures	856	570	52	7	1	1.3

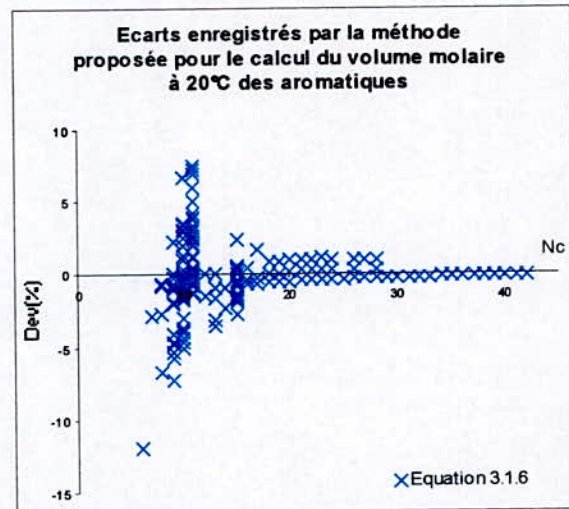
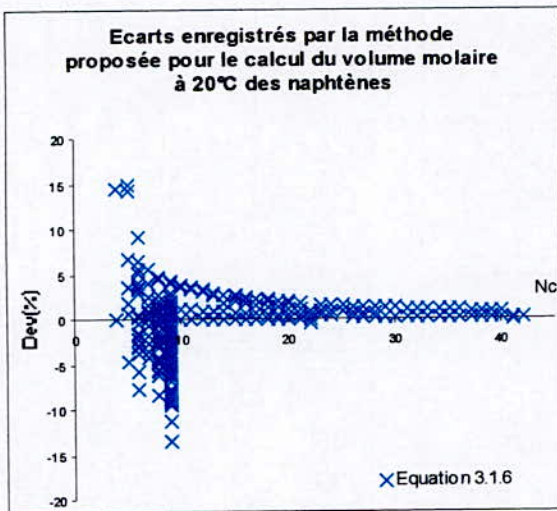
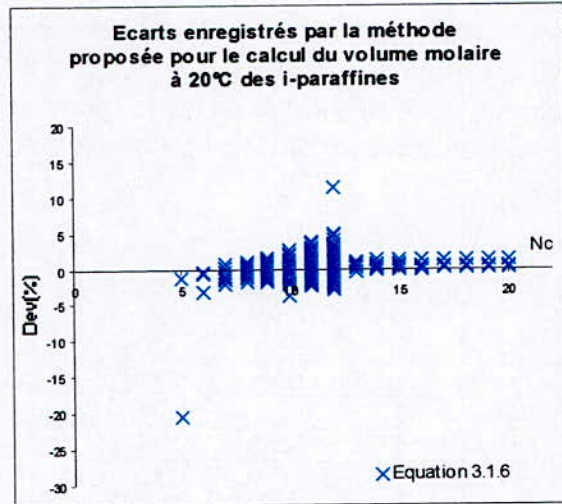
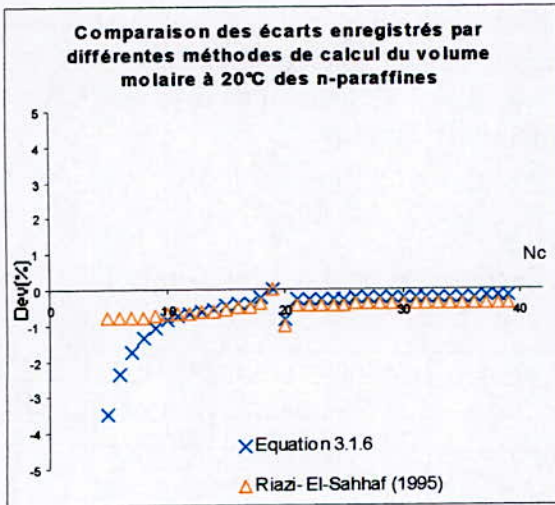


Figure 3.11 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du volume molaire à 20°C des hydrocarbures purs

3.5.3 Tension superficielle à 20°C

Les données relatives aux tensions superficielles à 20°C des hydrocarbures purs ont été obtenues à partir de la banque du DIPPR. L'analyse de ces données a permis de dresser le tableau 3.38 suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes équations de contribution de groupes.

TABLEAU 3.38
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la tension superficielle à 20°C

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	18	36	40	-	24	42	160
Intervalle	C ₅ - C ₃₆	C ₅ -C ₁₁	C ₃ - C ₂₀	-	C ₃ - C ₁₆	C ₆ - C ₂₄	
Eq 3.1.1	5.6	3.1	8.9	-	4.8	6.0	5.9
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	7.0	3.9	25.4	-	6.7	10.5	12.0
Eq 3.1.4	1.4	1.6	3.9	-	4.9	4.6	3.4
Eq 3.1.5	1.2	1.4	4.5	-	4.8	5.6	3.8
Eq 3.1.6	5.6	3.1	8.9	-	4.8	6.0	5.9
Eq 3.1.7	0.8	1.8	3.5	-	2.8	2.8	2.5
Eq 3.1.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.9	1.4	1.6	3.9	-	4.9	4.6	3.4
Eq 3.1.10	1.2	1.4	4.5	-	4.8	5.6	3.8
Eq 3.1.11	0.2	1.5	8.8	-	3.0	4.2	4.2
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.13	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.14	0.6	1.4	3.4	-	5.4	5.0	3.4
Eq 3.1.15	1.0	1.4	4.0	-	15.4	13.7	7.3
Eq 3.1.16	0.0	1.5	2.9	-	5.1	4.9	3.1
Eq 3.1.17	0.9	1.8	15.7	-	47.4	2.8	12.3
Eq 3.1.18	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.19	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.20	0.9	2.0	4.9	-	15.2	21.2	9.6

Après avoir éliminer les équations ayant enregistré les plus grands écarts et, en prenant comme référence la corrélation de Riazi et El- Sahhaf (1995) pour la prédiction de la tension superficielle des hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonnée, nous avons pu sélectionner l'équation 3.1.7 comme étant la corrélation la plus appropriée pour estimer les tensions superficielles des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions $\Delta\sigma_i$ sont données en annexe (Annexe.1).

L'équation ainsi sélectionnée s'avère plus performante, comparativement à la corrélation de Riazi et El- Sahhaf (1995) s'agissant des hydrocarbures de type n-paraffines. Concernant les autres types d'hydrocarbures, les déviations fournies par notre équation restent très acceptables. Les écarts moyens obtenus par les différentes méthodes sont reportés dans le tableau 3.9. Nous avons également représenté les déviations enregistrées par chaque méthode sur les graphiques de la figure 3.12 pour les n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

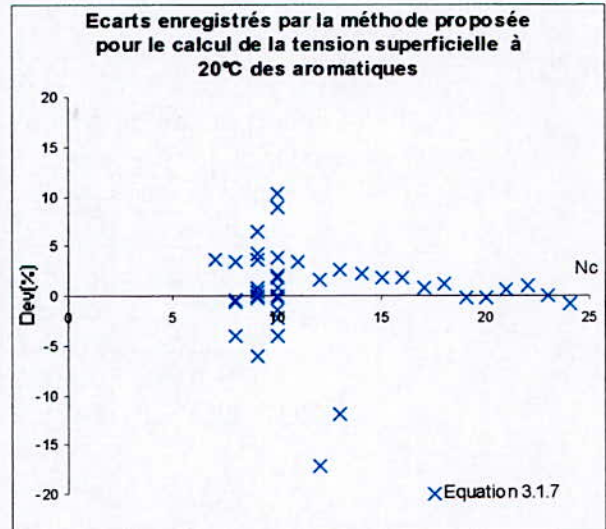
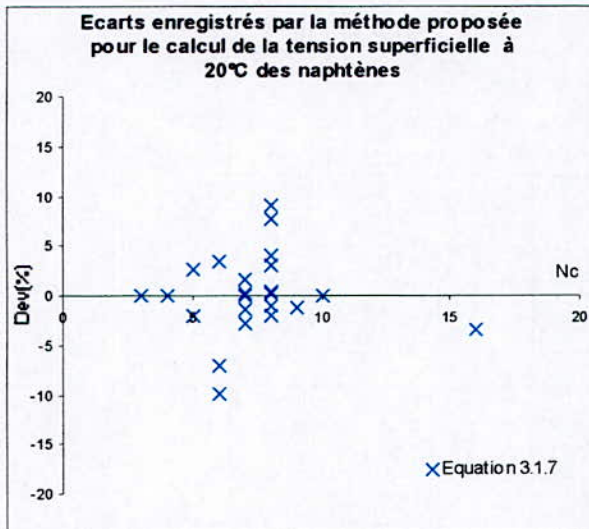
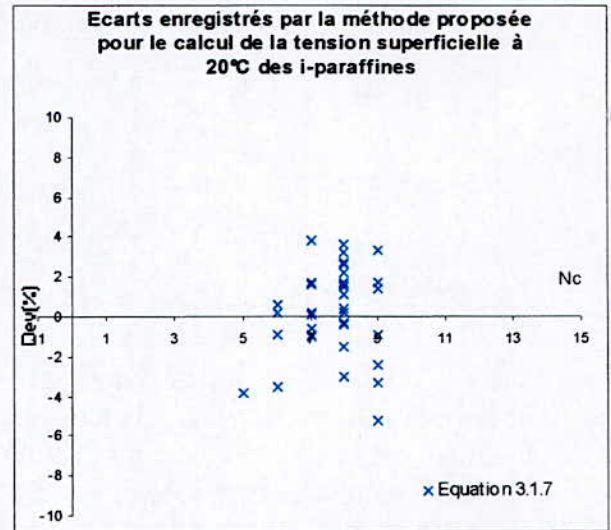
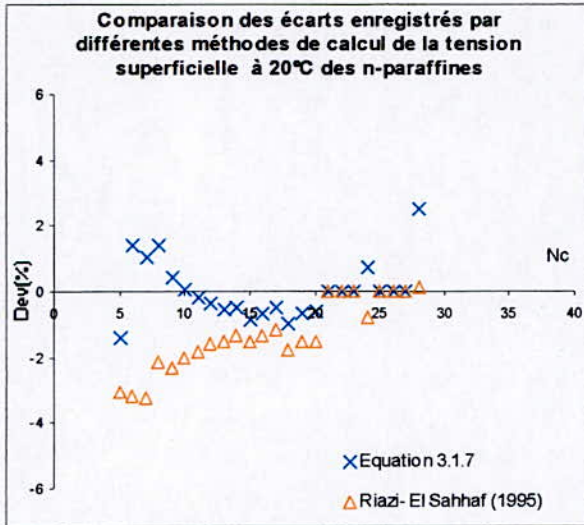


Figure 3.12 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la tension superficielle à 20°C des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.39

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la tension superficielle à 20°C

Famille	n-paraffines		i-paraffines	oléfines	naphthènes	aromatiques		AAD (%)	
Intervalle	C ₇ -C ₃₆	C ₇ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₁	C ₃ -C ₂₀	C ₃ -C ₁₆	C ₆ -C ₂₄	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.7	0.8	0.7	1.8	3.5	2.8	2.8	3.0	2.5	2.6
Riazi et El-Sahhaf (1995)	1.8	2.0	-	-	-	-	-	-	-

Dans le tableau 3.40 suivant, nous avons présenté la répartition des écarts enregistrés par notre méthode par rapport aux données des tables. Nous remarquons que parmi les 160 hydrocarbures de la base de données, 88% des composés ont présenté des écarts ne dépassant pas les 5% en valeurs absolues. Les hydrocarbures restants ont, quant à eux, enregistré des déviations comprises entre 5 et 20%. Parmi ces derniers, seulement 10 ont fourni des écarts compris entre 10 et 20%.

TABLEAU 3.40

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la tension superficielle à 20°C

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	%AAD
n-paraffines	12	6	0	0	0.8
i-paraffines	12	23	1	0	1.8
oléfines	12	20	6	2	3.5
naphthènes	8	12	4	0	2.8
aromatiques	18	18	3	3	2.8
Total hydrocarbures	62	79	14	5	2.5

3.6 Les propriétés optiques

3.6.1 Indice de réfraction à 20°C

Les indices de réfraction à 20°C de 1131 hydrocarbures purs de différentes familles ont été collectés de la base de donnée TRC. Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes testées par rapport à la référence sont données dans le tableau 3.41 suivant.

TABLEAU 3.41
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'indice de réfraction à 20°C

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	36	336	222	84	260	192	1131
Intervalle	C ₄ -C ₄₀	C ₅ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	
Eq 3.1.1	0.7	0.4	0.6	0.7	0.8	1.4	0.7
Eq 3.1.2	0.7	0.4	0.6	0.7	0.7	1.2	0.7
Eq 3.1.3	0.2	0.3	0.5	0.4	0.6	1.4	0.6
Eq 3.1.4	0.03	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	0.4
Eq 3.1.5	4.5	1.8	3.1	5.4	-		
Eq 3.1.6	0.7	0.4	0.6	0.7	0.8	1.4	0.7
Eq 3.1.7	0.7	0.4	0.6	0.6	0.7	1.2	0.7
Eq 3.1.8	0.2	0.3	0.5	0.4	0.6	1.4	0.6
Eq 3.1.9	0.03	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	0.4
Eq 3.1.10	4.5	1.8	3.1	5.4	3.4	2.3	2.9
Eq 3.1.11	0.04	0.3	1.7	0.4	1.7	4.4	1.6
Eq 3.1.12	0.04	0.3	1.9	0.4	1.3	-	-
Eq 3.1.13	0.4	0.3	0.5	0.5	0.6	1.3	0.6
Eq 3.1.14	0.003	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	0.4
Eq 3.1.15	0.04	0.6	0.5	0.7	0.9	0.8	0.7
Eq 3.1.16	0.4	1.3	1.6	1.0	3.1	5.1	2.4
Eq 3.1.17	0.01	0.3	0.5	0.4	2.6	4.2	1.5
Eq 3.1.18	0.01	0.3	0.4	0.4	0.6	1.0	0.5
Eq 3.1.19	0.002	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	0.4
Eq 3.1.20	0.04	0.6	0.5	0.7	0.9	0.8	0.7

D'après les résultats précédents, nous pouvons remarquer que le premier critère de sélection semble être vérifié pour toutes les équations testées. Néanmoins, nous ne retiendrons dans un premier temps que celles qui ont fourni des écarts inférieurs à 1%. La sélection de la meilleure corrélation sera donc basée principalement sur le 2^{ème} critère relatif au pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds. La valeur de l'indice de réfraction de 1.476, donnée par Whuitier (1972) et correspondant à la valeur limite vers laquelle tendent les indices des hydrocarbures à longues chaînes hydrocarbonées, est prise alors comme référence pour sélectionner la meilleure corrélation. Sur la base de cette référence, nous avons retenu l'équation 3.1.19 qui s'avère également la plus performante en terme de déviation moyenne.

Les valeurs des contributions Δn_{20i} sont données en annexe (Annexe.1).

L'équation sélectionnée est comparée dans le tableau 3.42 à la corrélation de Riazi et El-Sahhaf (1995) dans le cas des n-paraffines. Les deux méthodes sont aussi performantes l'une que l'autre pour l'estimation des indices de réfraction à 20°C des hydrocarbures purs.

Dans la figure 3.13, nous avons représenté graphiquement les écarts enregistrés par la corrélation établie et la corrélation de Riazi- El Sakhaf (1995) pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

TABLEAU 3.42

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'indice de réfraction à 20°C

Famille	n-paraffines		i-paraffines	oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₂	C ₄ -C ₂₀	C ₆ -C ₄₂	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.19	0.002	0.003	0.2	0.4	0.4	0.3	0.3	0.6	0.7	0.6	0.7	0.4	0.4
Riazi- El Sakhaf (1995)	0.002	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Le tableau 3.43 suivant qui donne la répartition des écarts enregistrés par la corrélation établie montre que, 90% des données utilisées pour établir la corrélation ont fourni des écarts inférieurs à 1%. Le reste des hydrocarbures ont, quant à eux, fourni des écarts supérieurs, mais qui ne dépassent tout de même pas les 5%.

TABLEAU 3.43

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'indice de réfraction

Intervalle d'erreurs	0-1%	1-5%	>5%	%AAD
n-paraffines	36	0	0	0.002
i-paraffines	333	3	0	0.2
oléfines	207	15	0	0.4
alcynes	82	2	0	0.3
naphthènes	213	47	0	0.6
aromatiques	156	41	0	0.6
Total hydrocarbures	1027	108	0	0.4

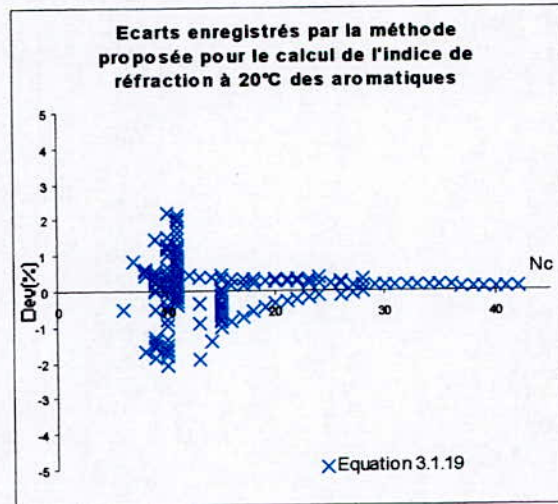
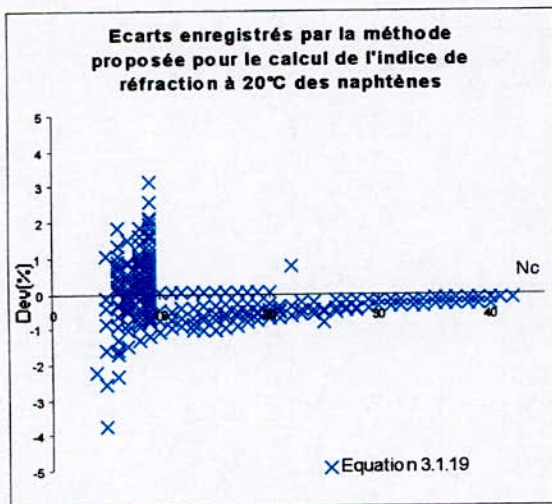
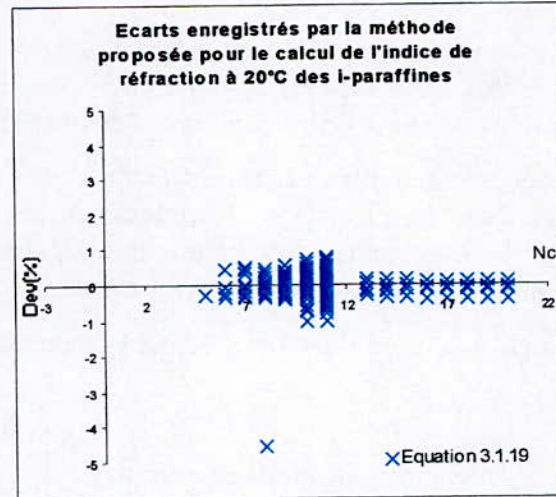
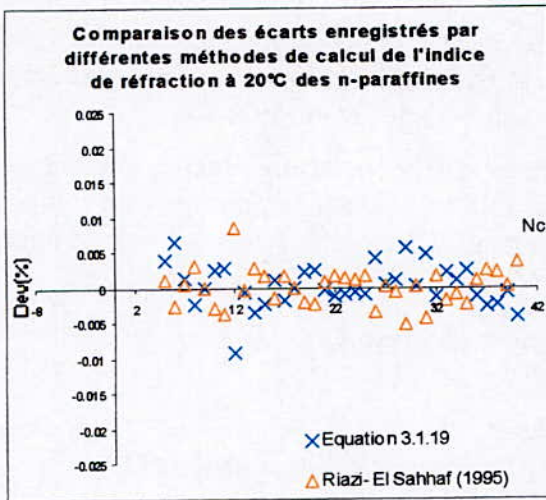


Figure 3.13 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'indice de réfraction à 20°C des hydrocarbures purs

3.6.2 Indice de corrélation I

Les valeurs des indices de corrélation des hydrocarbures purs ont été directement déduits des valeurs des indices de réfraction. Les 20 équations testées sur cette propriété ont enregistré par rapport aux données de référence les écarts moyens donnés dans le tableau 3.44.

Les écarts enregistrés par les différentes équations sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas de l'indice de réfraction. L'application des deux critères de sélection aux vingt types d'équations de contribution de groupes, a permis de retenir l'équation 3.1.18 pour la prédiction des indices de corrélation des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔI_i sont données en annexe (Annexe.1).

TABLEAU 3.44

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'indice de corrélation

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	37	296	223	84	259	197	1096
Intervalle	C ₄ - C ₄₀	C ₅ -C ₁₁	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₂	C ₆ - C ₄₂	
Eq 3.1.1	2.6	1.3	2.1	1.9	2.8	3.4	2.3
Eq 3.1.2	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	0.2	1.0	15.7	1.5	5.9	5.5	5.7
Eq 3.1.5	3.7	1.5	9.7	4.6	5.9	4.3	4.9
Eq 3.1.6	2.6	1.3	2.1	1.9	2.8	3.4	2.3
Eq 3.1.7	2.5	1.3	2.1	1.9	2.7	3.4	2.3
Eq 3.1.8	2.6	1.3	2.2	2.0	2.9	3.9	2.4
Eq 3.1.9	0.2	1.0	15.7	0.8	5.9	5.5	5.7
Eq 3.1.10	3.7	1.5	9.7	4.6	5.9	4.3	4.9
Eq 3.1.11	2.6	1.3	2.7	1.9	2.8	3.5	2.4
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.13	0.4	1.0	1.4	1.0	1.6	44.5	9.1
Eq 3.1.14	0.1	1.0	15.7	0.8	5.9	5.5	5.7
Eq 3.1.15	0.1	1.1	9.8	0.6	2.6	2.8	3.3
Eq 3.1.16	0.1	1.0	6.4	1.1	3.1	11.4	4.9
Eq 3.1.17	0.1	1.0	1.5	1.1	2.0	9.7	2.9
Eq 3.1.18	0.01	0.9	1.3	1.1	1.8	2.2	1.5
Eq 3.1.19	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.20	0.1	1.1	9.9	0.6	2.6	2.8	3.3

L'équation ainsi sélectionnée a fourni un écart moyen très faible dans le cas des hydrocarbures de type n-paraffines, comme le montrent les résultats du tableau 3.45. Le même écart est également enregistré par la corrélation de Riazi et El- Sahhaf (1995).

Les graphiques de la figure 3.14 représentent les écarts enregistrés dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et des aromatiques.

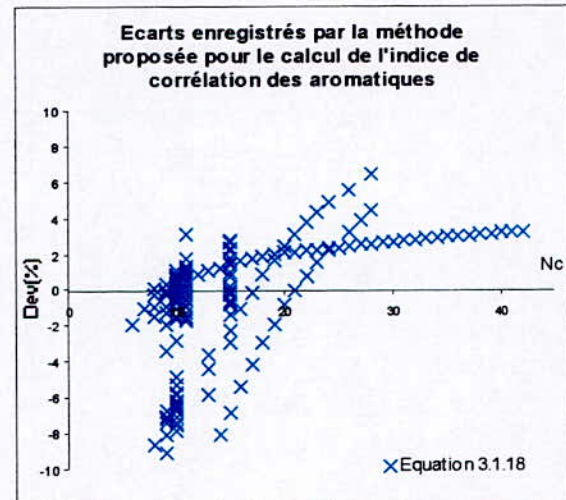
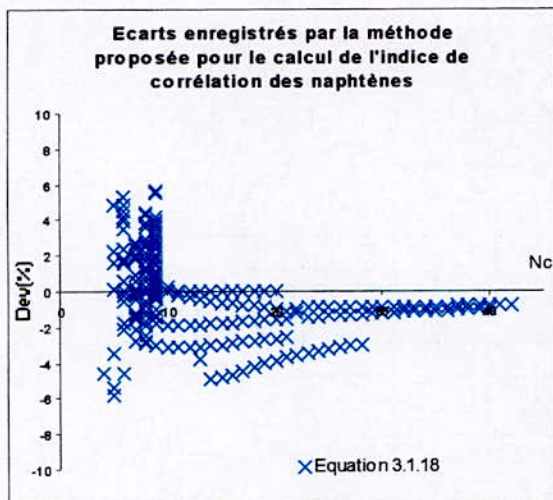
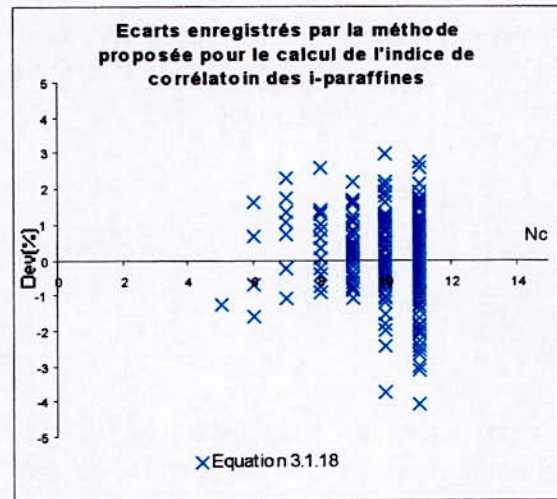
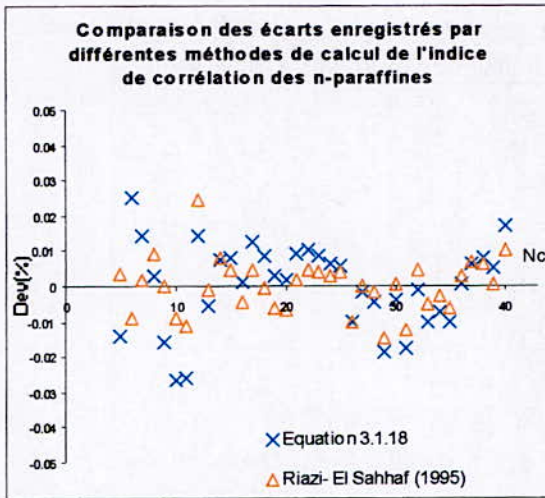


Figure 3.14 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'indice de corrélation des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.45

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'indice de corrélation

Famille	n-paraffines		i-paraffines	oléfines		alcynes		naphthènes		aromatiques		AAD (%)	
	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₅ -C ₁₁	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₂₀	C ₄ -C ₄₂	C ₄ -C ₂₀	C ₆ -C ₄₂	C ₆ -C ₂₀		
Equation 3.1.18	0.01	0.01	0.9	1.3	1.4	1.1	1.1	1.8	1.8	2.2	2.1	1.5	1.5
Riazi-El Sahhaf (1995)	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

La répartition des écarts donnée dans le tableau 3.46 suivant montre que 95% des hydrocarbures de la base de données ont enregistré des déviations ne dépassant pas les 5% et qu'à l'exception d'un hydrocarbure paraffinique, tous les composés restants ont fourni des écarts compris entre 5% et 10%.

TABLEAU 3.46

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'indice de corrélation

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	%AAD
n-paraffines	37	0	0	0	0.01
i-paraffines	202	93	0	1	0.9
oléfines	126	84	13	0	1.3
alcynes	38	45	1	0	1.1
naphthènes	97	157	5	0	1.8
aromatiques	86	80	31	0	2.2
Total hydrocarbures	586	459	50	1	1.5

3.7 Les propriétés thermodynamiques

3.7.1 Capacité calorifique standard du gaz parfait

Les valeurs des capacités calorifiques standards des hydrocarbures purs pris à l'état de gaz parfaits ont été recueillies exclusivement de la banque de données TRC et analysées selon la procédure de régression décrite au début de ce chapitre. Les déviations absolues moyennes fournies par les différentes équations de contribution de groupes par rapport aux données des tables prises comme références sont reportées dans le tableau 3.47 suivant.

TABLEAU 3.47

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de la capacité calorifique standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	22	297	53	37	65	109	583
Intervalle	C ₁ - C ₂₈	C ₄ - C ₁₁	C ₂ - C ₂₀	C ₂ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₂	
Eq 3.1.1	1.8	1.6	7.9	9.2	6.5	2.8	3.5
Eq 3.1.2							
Eq 3.1.3	1.6	1.2	2.0	1.4	4.2	1.1	1.6
Eq 3.1.4	3.2	1.2	2.4	1.6	7.9	3.8	2.7
Eq 3.1.5							
Eq 3.1.6	0.0	1.3	2.0	1.3	4.0	1.0	1.5
Eq 3.1.7	0.7	1.3	2.0	1.3	4.0	1.0	1.6
Eq 3.1.8	0.3	1.2	2.0	1.3	4.1	1.0	1.6
Eq 3.1.9	1.0	1.2	2.4	1.7	8.0	3.8	2.6
Eq 3.1.10							
Eq 3.1.11	0.3	1.2	2.0	1.3	4.1	1.1	1.6
Eq 3.1.12	0.6	1.2	2.1	1.5	4.2	1.1	1.6
Eq 3.1.13	0.3	1.2	1.9	1.2	4.2	1.1	1.6
Eq 3.1.14	1.0	1.2	2.4	1.7	8.0	3.8	2.6
Eq 3.1.15	1.8	1.5	2.2	3.5	4.1	1.9	2.1
Eq 3.1.16	0.3	1.2	1.9	1.2	4.4	1.1	1.6
Eq 3.1.17	0.3	1.2	2.0	1.3	4.2	1.1	1.6
Eq 3.1.18	0.3	1.2	1.9	1.2	4.2	1.1	1.6
Eq 3.1.19	0.6	1.2	2.4	1.7	8.0	3.9	2.6
Eq 3.1.20	1.6	1.5	2.1	3.5	4.1	1.9	2.1

En appliquant les deux critères de sélection aux vingt équations de contribution de groupes testées, nous avons pu sélectionner l'équation 3.1.6 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la capacité calorifique standard des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔC_p° sont données en annexe.

L'équation 3.1.6 établie a enregistré de faibles écarts par rapport aux données des tables, particulièrement dans le cas des n-paraffines. Comparée à la méthode de contribution de groupes de Joback (1984), l'équation proposée est plus précise dans le cas de cette dernière famille. Concernant les autres familles d'hydrocarbures, les deux méthodes sont similaires en termes de performances. Les déviations fournies par les deux méthodes sont représentées graphiquement sur la figure 3.15 pour les familles des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

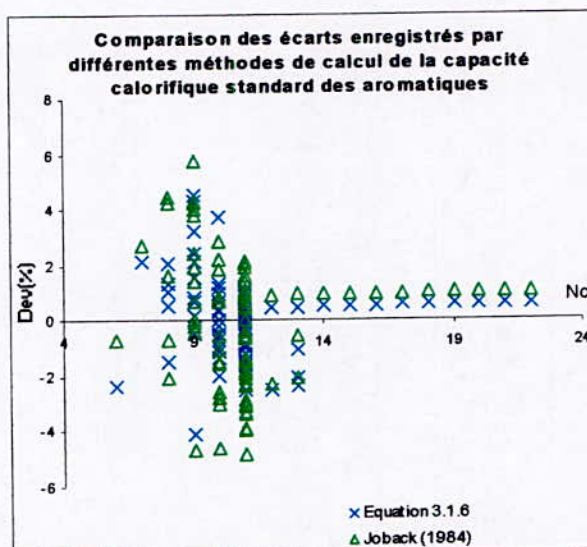
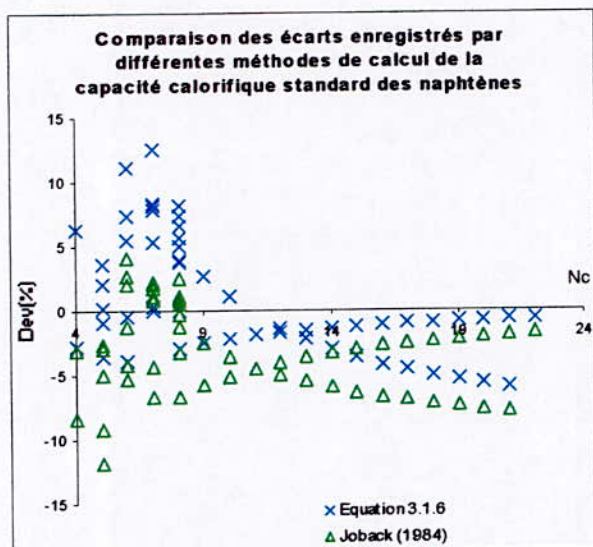
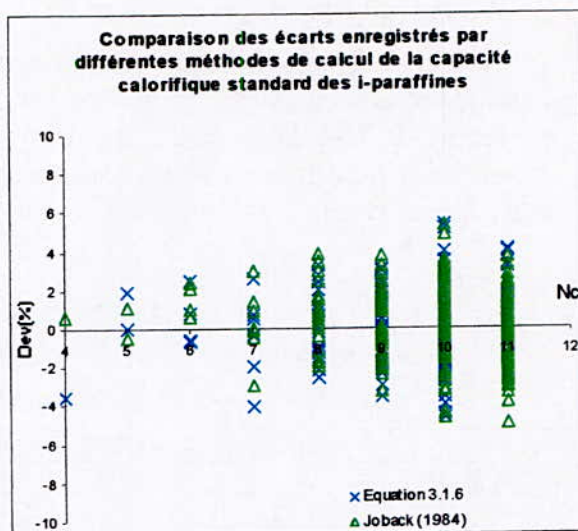
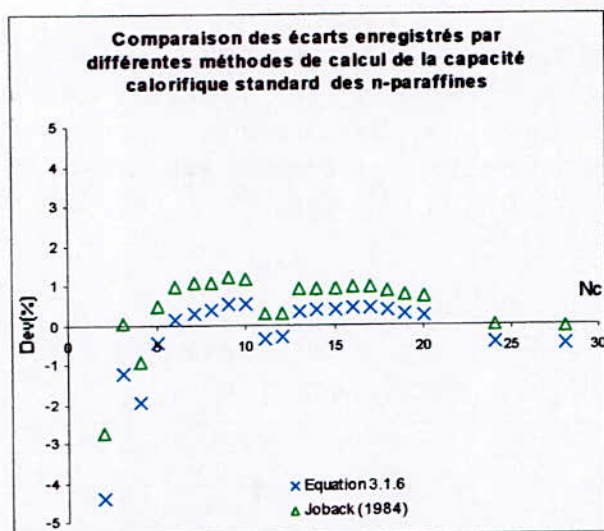


Figure 3.15 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la capacité calorifique standard des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.48

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la capacité calorifique standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Intervalle	C ₁ -C ₂₈	C ₄ -C ₁₁	C ₇ -C ₂₀	C ₇ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₂	
Equation 3.1.6	0.01	1.3	2.0	1.3	4.0	1.0	1.5
Joback (1984)	2.3	1.3	2.7	1.5	4.2	1.7	1.9

L'analyse des écarts enregistrés par la méthode proposée telle que présentée dans le tableau 3.49, montre que la moitié des hydrocarbures de la base de données ont fourni des déviations comprises entre 0 et 1%. Seulement 5% des composés ont donné des déviations comprises dans l'intervalle 5-20%. Ces derniers hydrocarbures appartiennent tous à la famille des naphthéniques.

TABLEAU 3.49

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de la capacité calorifique standard du gaz parfait

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	%AAD
n-paraffines	22	0	0	0	0.01
i-paraffines	161	166	2	0	1.3
oléfines	28	17	8	0	2.0
alcynes	20	20	0	0	1.39
naphthènes	12	28	22	3	4.0
aromatiques	63	45	0	0	1.0
Total hydrocarbures	306	276	32	3	1.5

3.7.2 Enthalpie de formation standard

Les valeurs des enthalpies de formation des hydrocarbures purs ont également été obtenues à partir de la base de données TRC et analysées selon la procédure de régression décrite dans le paragraphe 3.2. Les déviations absolues moyennes fournies par les vingt équations de contribution de groupes et enregistrées par rapport aux données des tables sont reportées dans le tableau 3.50.

Parmi les vingt équations de contribution de groupes qui découlent de l'équation généralisée (3.1), seules quatre équations ont fourni des résultats acceptables. Il s'agit des équations 3.1.1, 3.1.3, 3.1.6 et 3.1.8. Ces dernières ont d'ailleurs enregistré par rapport aux données des tables prises comme références, des déviations absolues moyennes du même ordre de grandeur. Les écarts enregistrés pour les familles des naphthéniques et des aromatiques sont cependant restés assez élevés quel que soit l'équation. En comparant ces quatre équations de point de vue de leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée, nous avons remarqué que l'équation 3.1.6 est celle qui satisfait au mieux ce critère. La référence utilisée pour tester ce dernier critère est la corrélation de Constantinou et Gani (1994) appliquée aux n-paraffines.

TABLEAU 3.50

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'enthalpie de formation standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	18	212	147	30	44	130	581
Intervalle	C ₁ - C ₂₀	C ₄ - C ₁₁	C ₅ - C ₁₀	C ₂ - C ₁₁	C ₆ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₀	
Eq 3.1.1	1.4	1.6	4.6	5.4	7.0	12.8	5.5
Eq 3.1.3	3.6	1.6	4.6	5.2	7.0	12.7	5.5
Eq 3.1.6	0.7	1.5	4.3	5.0	6.8	11.5	5.0
Eq 3.1.8	0.7	1.5	4.3	5.3	6.8	12.3	5.2

Les valeurs des contributions ΔH_{f298i}° sont données en annexe.

Dans le tableau 3.51 et la figure 3.16, nous avons comparé l'équation sélectionnée avec la corrélation de contribution de groupes de Constantinou et Gani (1994). La corrélation proposée s'est avérée légèrement supérieure à la corrélation de Constantinou et Gani (1994) en termes de performances.

TABLEAU 3.51

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'enthalpie de formation standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.6	0.7	1.5	4.3	5.0	6.8	11.5	5.6
Constantinou et Gani (1994)	1.6	2.7	7.9	4.7	7.2	14.1	7.1

L'analyse de la répartition des écarts enregistrés par l'équation établie par rapport aux données de référence a montré que 75% des hydrocarbures de la base de données ont enregistré des déviations inférieures à 5%, 31 hydrocarbures sur les 581 étudiés ont présenté des déviations absolues supérieures à 20%. Le reste, soit 20% des hydrocarbures ont,

quant à eux, enregistré des écarts compris entre 5% et 20%. Ces résultats sont représentés dans le tableau 3.52 suivant.

TABLEAU 3.52
Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'enthalpie de formation standard

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	> 20%	%AAD
n-paraffines	15	2	1	0	0	0.7
i-paraffines	103	99	9	0	1	1.5
oléfines	25	78	27	17	0	4.3
alcynes	8	16	2	2	2	5.0
naphènes	5	23	4	2	10	6.8
aromatiques	16	47	22	27	18	11.5
Total hydrocarbures	172	265	65	48	31	5.6

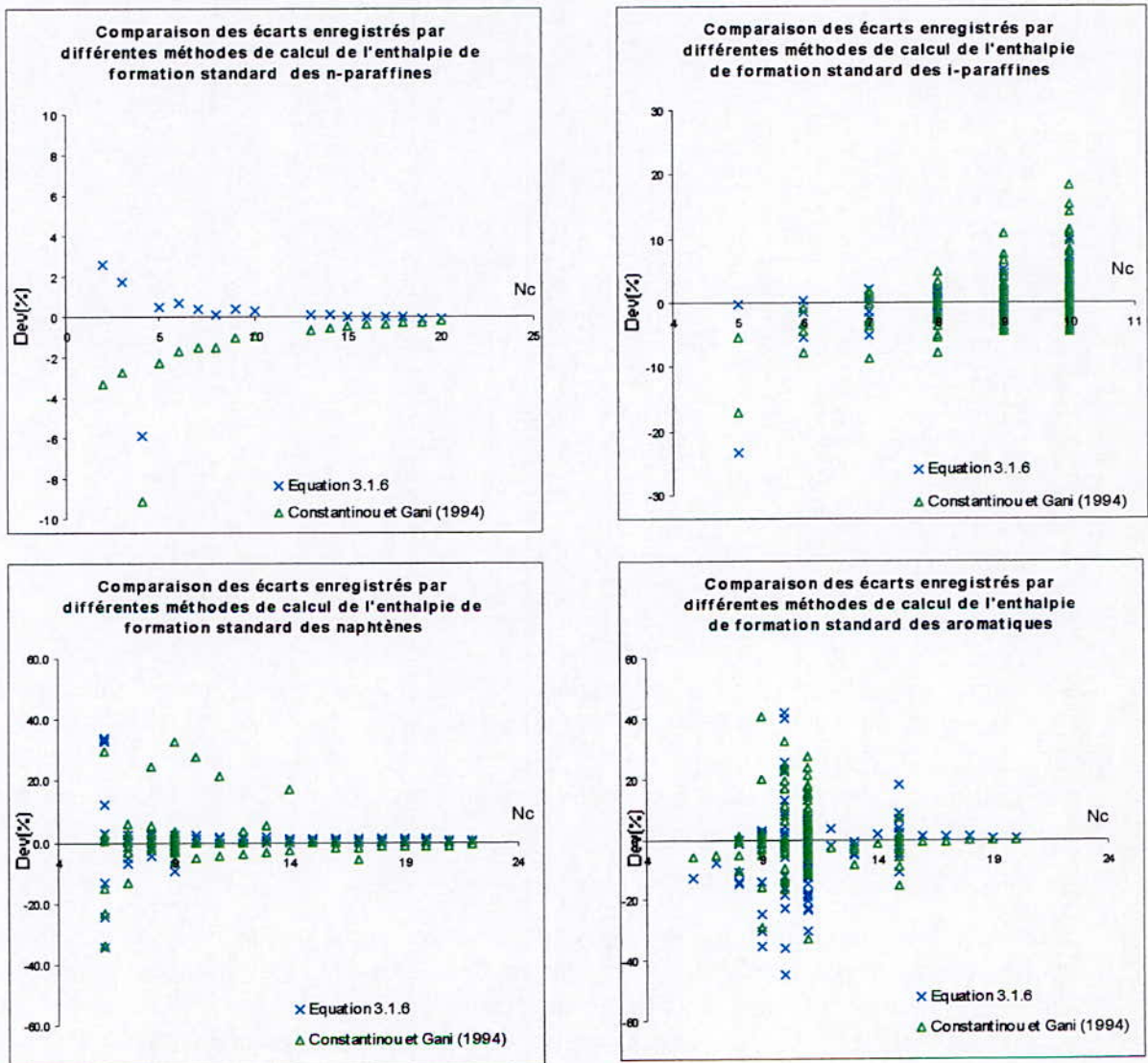


Figure 3.16 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'enthalpie de formation standard des hydrocarbures purs

3.7.3 Entropie standard du gaz parfait

Les valeurs des entropies standards des hydrocarbures purs pris à l'état de gaz parfaits ont été recueillies de la base de données de TRC puis analysées de la même manière que les propriétés précédentes. Les déviations absolues moyennes enregistrées par les vingt équations de contribution de groupes par rapport aux données des tables sont reportées dans le tableau 3.53 suivant.

TABLEAU 3.53
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas de l'entropie standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	17	172	48	39	62	107	475
Intervalle	C ₂ - C ₂₀	C ₄ - C ₁₀	C ₂ - C ₁₀	C ₂ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₀	
Eq 3.1.1	0.8	1.5	1.8	0.8	1.1	1.0	1.3
Eq 3.1.2	-						
Eq 3.1.3	0.9	1.5	1.9	0.9	1.1	1.0	1.3
Eq 3.1.4	5.4	1.6	4.4	4.4	4.9	2.0	2.9
Eq 3.1.5	3.9	1.8	2.2	2.2	6.4	4.0	3.2
Eq 3.1.6	0.5	1.5	2.0	0.7	1.0	0.9	1.2
Eq 3.1.7	-						
Eq 3.1.8	0.5	1.5	2.0	0.8	1.0	0.9	1.2
Eq 3.1.9	5.6	1.6	4.4	4.4	4.9	1.8	2.8
Eq 3.1.10	1.7	1.7	2.1	2.7	7.0	4.0	3.2
Eq 3.1.11	0.5	1.5	2.0	0.7	1.0	0.9	1.2
Eq 3.1.12	-						
Eq 3.1.13	1.0	1.5	2.1	0.8	1.4	1.0	1.4
Eq 3.1.14	0.5	1.8	3.7	1.3	16.6	3.4	4.6
Eq 3.1.15	1.8	2.4	3.2	4.8	18.8	-	
Eq 3.1.16	0.5	1.5	2.0	0.7	1.0	0.9	1.2
Eq 3.1.17	-						
Eq 3.1.18	0.5	9.1	3.2	3.4	1.7	1.4	4.7
Eq 3.1.19	0.5	1.8	2.0	1.3	2.5	2.7	2.0
Eq 3.1.20	1.8	1.8	3.2	4.9	14.5	-	-

Les écarts enregistrés par les différentes équations testées sont tous inférieurs à 5%. Néanmoins, parmi les équations qui ont fourni les plus faibles écarts, à savoir les équations 3.1.1, 3.1.3, 3.1.6, 3.1.8, 3.1.11, 3.1.13 et 3.1.16, celle qui extrapole au mieux la propriété aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée est l'équation 3.1.1 que nous avons d'ailleurs choisi pour estimer l'entropie standard des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔS°_i sont données en annexe.

La comparaison de l'équation 3.1.1 sélectionnée avec une autre méthode de contribution de groupes, en l'occurrence celle proposée par Thinh et Trong (1976), montre, d'après le tableau 3.54 et la figure 3.17, que la corrélation proposée a amélioré la prédiction de l'entropie standard de tous les types d'hydrocarbures à l'exception des n-paraffines pour lesquelles les deux méthodes ont présenté la même précision.

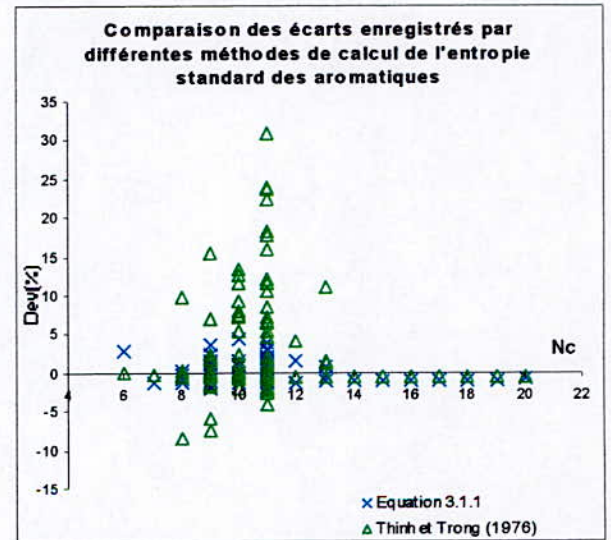
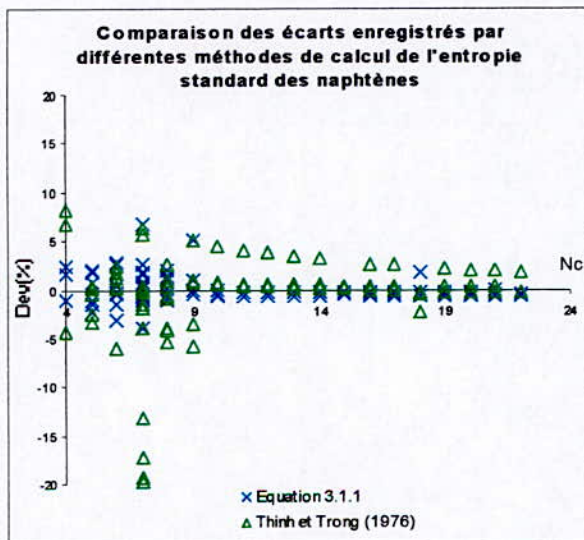
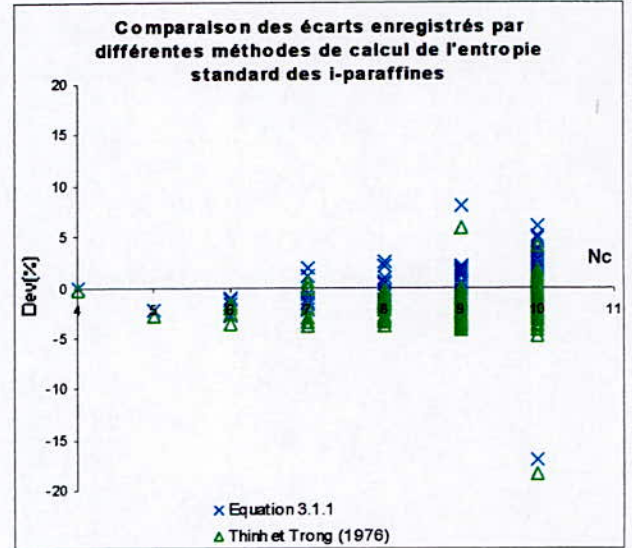
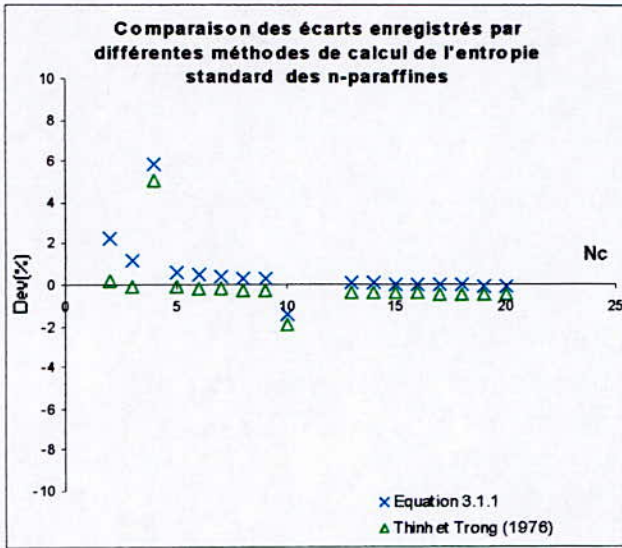


Figure 3.17 Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'entropie standard des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.54

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'entropie standard du gaz parfait

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.1	0.8	1.5	1.9	0.8	1.1	1.0	1.3
Thinh et Trong (1976)	0.8	2.4	3.3	1.3	4.3	4.8	3.2

Dans le tableau 3.55, nous avons reporté les résultats relatifs à la répartition des écarts enregistrés par l'équation 3.1.1. Nous remarquons que plus de 97% des hydrocarbures de la base de données ont présenté des écarts inférieurs à 5%.

TABLEAU 3.55

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation de l'entropie standard du gaz parfait

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	%AAD
n-paraffines	13	3	1	0	0.8
i-paraffines	83	85	3	1	1.5
oléfines	17	29	0	2	1.9
alcynes	31	8	0	0	0.8
naphthènes	63	26	3	0	1.1
aromatiques	66	41	0	0	1.0
Total hydrocarbures	273	192	7	3	1.3

3.7.4 Pouvoir calorifique supérieur standard

Les pouvoirs calorifiques supérieurs standards des hydrocarbures purs ont été obtenus à partir de la banque de données TRC. Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes par rapport aux données de référence sont reportées dans le tableau 3.56.

Toutes les équations testées ont fourni de très faibles écarts par rapport aux données des tables. La sélection de la meilleure corrélation a donc été basée sur le pouvoir d'extrapolation des différentes équations testées. La corrélation de Cardozo (1986) ayant été validée jusqu'à l'hydrocarbure à 66 atomes de carbone, nous l'avons utilisée alors comme référence pour le choix de la meilleure corrélation. En procédant ainsi, nous avons sélectionné l'équation 3.1.11 comme la corrélation de contribution de groupes la plus appropriée pour estimer le pouvoir calorifique supérieur des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔPCS_i sont données en annexe (Annexe.1).

TABLEAU 3.56

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas du pouvoir calorifique supérieur standard

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	17	324	163	36	116	130	786
Intervalle	C ₂ - C ₂₀	C ₄ - C ₁₁	C ₃ - C ₁₉	C ₄ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₂	
Eq 3.1.1	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.3	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.4	0.8	0.1	0.3	0.5	1.0	1.6	0.6
Eq 3.1.5	-	-	-	-	-	-	
Eq 3.1.6	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.7	0.1	0.1	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
Eq 3.1.8	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.9	2.8	0.1	0.3	0.5	1.0	1.6	0.6
Eq 3.1.10	-	-	-	-	-	-	
Eq 3.1.11	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.12	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.13	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.8	0.2
Eq 3.1.14	0.1	0.1	0.3	0.4	1.4	8.7	1.8
Eq 3.1.15	0.1	0.7	0.8	1.4	1.1	1.0	0.8
Eq 3.1.16	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.17	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.18	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.19	0.2	0.1	0.3	0.4	1.4	4.1	1.0
Eq 3.1.20	0.1	0.7	0.8	1.5	1.1	1.0	0.8

Dans le tableau 3.57, nous avons comparé la corrélation proposée à la corrélation de contribution de groupes de Cardozo (1986). Les précisions des deux méthodes sont du même ordre de grandeur pour les différentes familles, à l'exception des n-paraffines et des naphthènes pour lesquels l'équation établie est plus performante. Dans les graphiques de la figure 3.18, nous avons représenté les déviations enregistrées par les deux méthodes pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

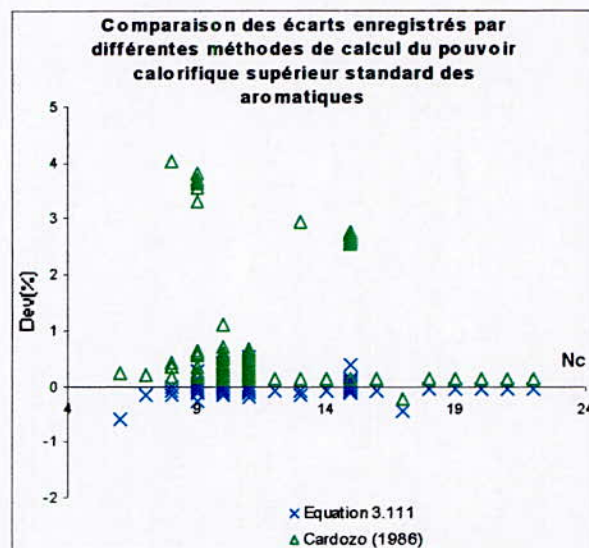
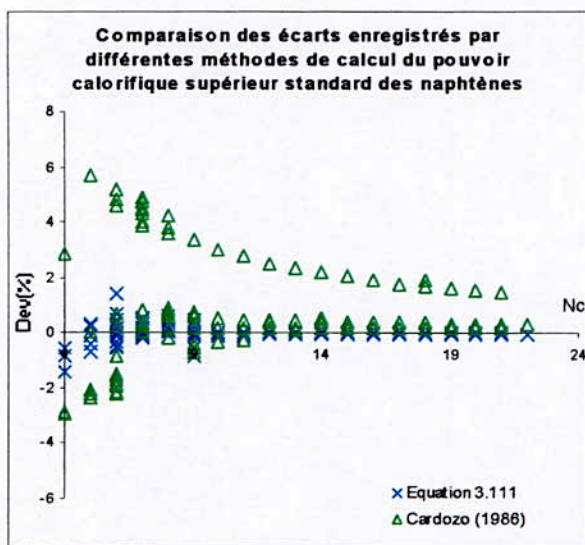
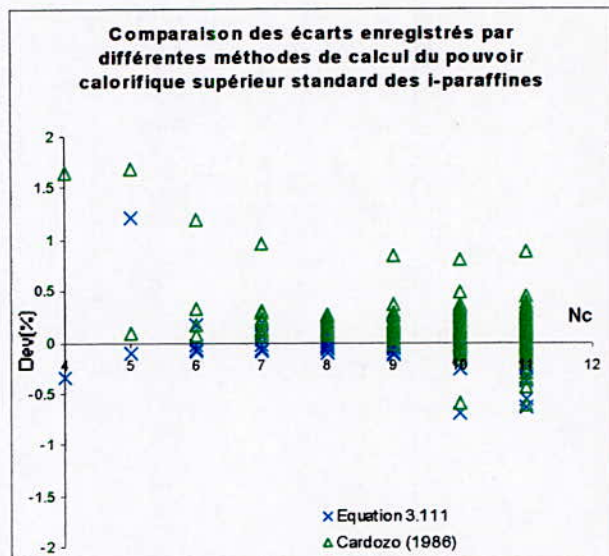
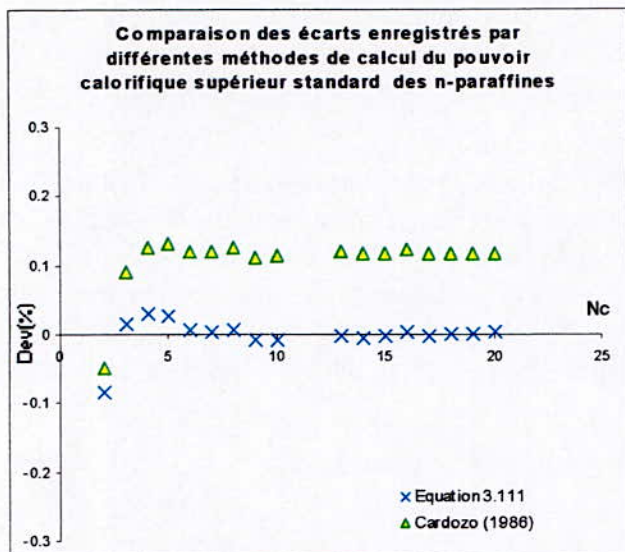


Figure 3.18 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du pouvoir calorifique supérieur standard des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.57

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du pouvoir calorifique supérieur standard

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.11	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Cardozo (1986)	0.1	0.2	0.2	0.2	3.9	1.0	0.6

L'étude de la répartition des écarts telle que donnée dans le tableau 3.58 montre que 99% des hydrocarbures de la base de données ont présenté des écarts inférieurs à 1%. Six hydrocarbures seulement ont enregistré des déviations comprises entre 1 % et 5%. Il s'agit des composés suivants : 2,2-diméthylpropane, cis-5,5-diméthyl-2-hexène, cis-3-méthyl-2-heptène, cyclopropane, cyclobutène et le 1,1,2-triméthylcyclopropane avec respectivement des écarts de 1.2%, 4.9%, 4.9%, 1.6%, 1.4% et 1.4%.

TABLEAU 3.58

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du pouvoir calorifique supérieur

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	> 5%	%AAD
n-paraffines	17	0	0	0.01
i-paraffines	323	1	0	0.1
oléfines	161	2	0	0.2
alcynes	36	0	0	0.1
naphthènes	113	3	0	0.2
aromatiques	130	0	0	0.1
Total hydrocarbures	780	6	0	0.1

3.7.5 Pouvoir calorifique inférieur standard

Les valeurs des pouvoirs calorifiques inférieurs standards des hydrocarbures purs ont été également recueillies de la banque TRC. Les résultats obtenus suite à l'analyse des données a permis de dresser le tableau 3.59 suivant, dans lequel nous avons reporté les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations de contribution de groupes testées sur cette propriété.

TABLEAU 3.59
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ)
dans le cas du pouvoir calorifique inférieur standard

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	17	324	163	37	113	130	784
Intervalle	C ₂ - C ₃₆	C ₄ - C ₁₁	C ₃ - C ₁₉	C ₄ - C ₂₀	C ₃ - C ₂₂	C ₆ - C ₂₂	
Eq 3.1.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Eq 3.1.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.4	0.8	0.1	0.3	0.3	-	1.0	-
Eq 3.1.5	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.6	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.7	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Eq 3.1.8	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.9	0.8	0.1	0.3	0.3	0.5	1.0	0.4
Eq 3.1.10	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.11	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.12	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.13	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Eq 3.1.14	0.1	0.1	0.5	0.1	1.0	5.9	1.3
Eq 3.1.15	0.2	0.7	0.8	1.3	1.1	0.9	0.8
Eq 3.1.16	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Eq 3.1.17	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Eq 3.1.18	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Eq 3.1.19	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	5.9	1.2
Eq 3.1.20	0.2	0.7	0.8	1.3	1.1	0.9	0.8

Comme pour le pouvoir calorifique supérieur, les 20 équations testées ont donné de très faibles écarts par rapport aux données des tables. En prenant comme référence la corrélation de Cardozo (1986), nous avons pu sélectionner l'équation 3.1.6 comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction des pouvoirs calorifiques inférieurs des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions ΔPCI_i sont données en annexe (Annexe. 1).

La comparaison de la corrélation établie avec la méthode de Cardozo (1986) a montré que les deux méthodes sont très proches en terme d'écarts par rapport à la référence. Néanmoins, comme pour la propriété précédente, notre équation reste supérieure s'agissant des hydrocarbures de type naphthéniques. Les différents écarts moyens fournis par les deux méthodes sont donnés dans le tableau 3.60. Dans la figure 3.19, nous avons représenté les déviations enregistrées par les deux méthodes dans le cas des n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et des aromatiques.

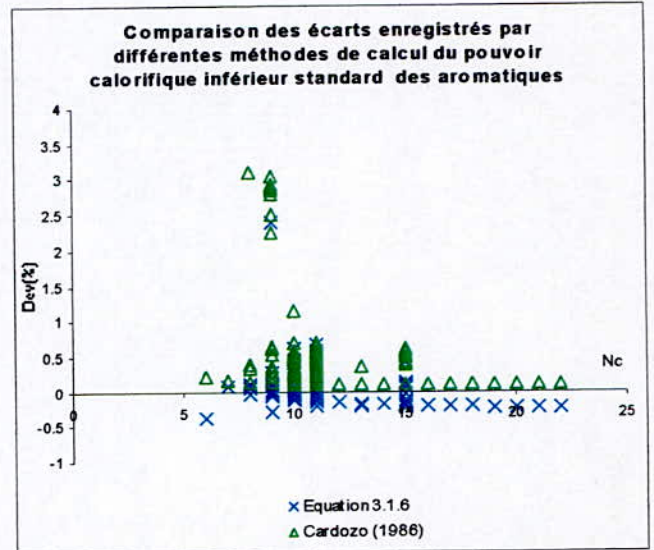
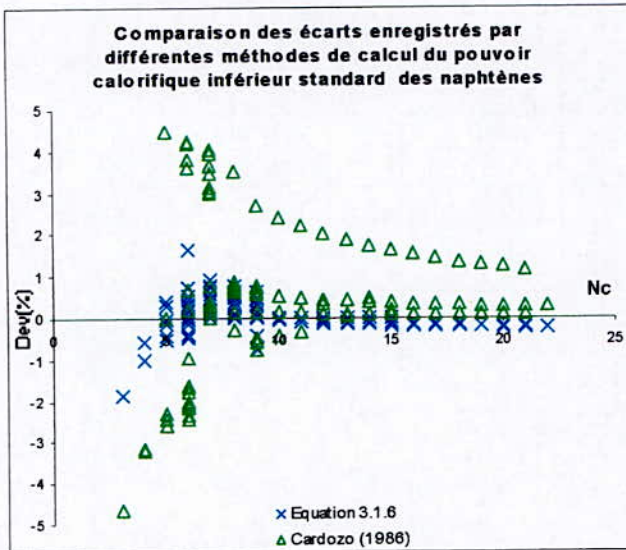
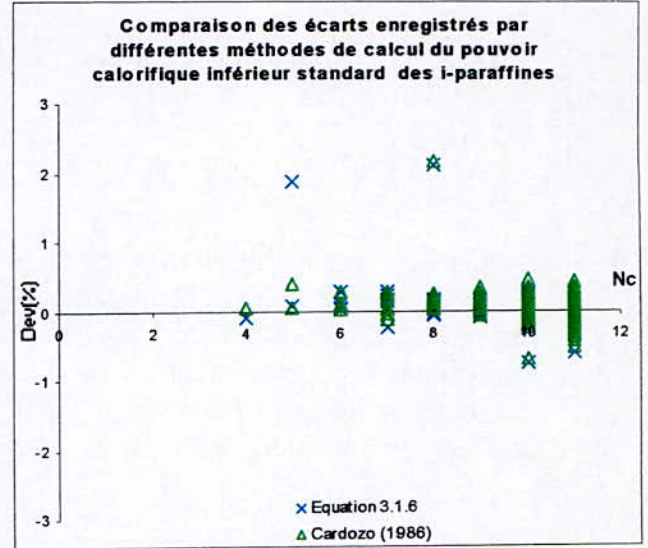
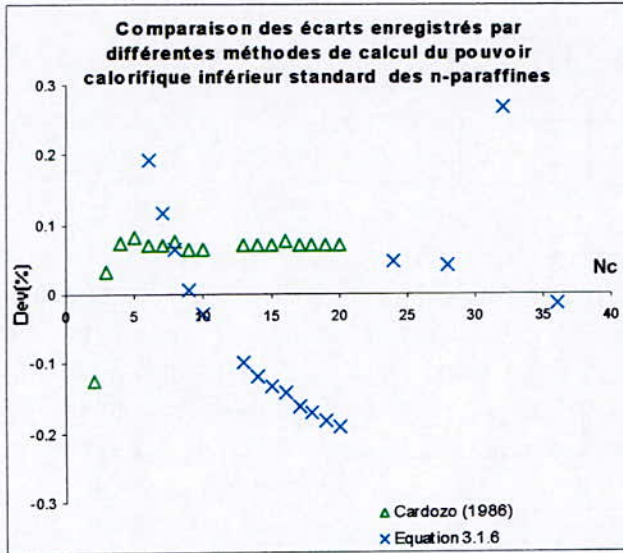


Figure 3.19 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du pouvoir calorifique inférieur standard des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.60

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du pouvoir calorifique inférieur standard

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.6	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
Cardozo (1986)	0.1	0.1	0.2	0.2	1.5	0.5	0.3

Concernant la répartition des écarts enregistrés par la corrélation établie, nous avons remarqué que les deux hydrocarbures oléfiniques qui ont enregistré des écarts élevés respectivement de 5.4% et 5.2% sont les mêmes que ceux cités dans le cas du pouvoir calorifique supérieur, soit le cis-5,5-diméthyl-2-hexène et le cis-3-méthyl-2-heptène. Toutefois, la majorité des hydrocarbures, soit 98% des composés de la base de données, ont présenté des déviations inférieures à 1% comme le montre le tableau 3.61 donné ci-après.

TABLEAU 3.61

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du pouvoir calorifique inférieur

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	> 10%	%AAD
n-paraffines	17	0	0	0	0.2
i-paraffines	322	2	0	0	0.1
oléfines	161	0	2	0	0.2
alcynes	37	0	0	0	0.2
naphthènes	110	3	0	0	0.3
aromatiques	129	1	0	0	0.2
Total hydrocarbures	776	6	2	0	0.2

3.8 Propriétés spécifiques au pétrole brut

3.8.1 Facteur de caractérisation de Watson

Les valeurs des facteurs de caractérisation Kuop ont été obtenues à partir des données des températures d'ébullition et des specific-gravity des hydrocarbures purs. Les données ainsi obtenues ont été analysées selon la procédure décrite dans le chapitre 3.2. Les performances des corrélations testées pour la prédiction du facteur Kuop ont ensuite été évaluées en comparant les écarts enregistrés par rapport aux données de référence (banques de données).

TABLEAU 3.62
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$
dans le cas du facteur de caractérisation de Watson

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	35	677	223	84	258	192	1469
Intervalle	C ₉ - C ₄₀	C ₃ - C ₂₀	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₀	C ₄ - C ₄₂	C ₆ - C ₄₂	
Eq 3.1.1	0.4	0.7	0.8	1.5	3.0	3.6	1.6
Eq 3.1.2	0.5	0.7	0.8	1.1	2.2	4.6	1.5
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.4	1.4	0.9	0.8	2.1	2.2	1.3	1.2
Eq 3.1.5	5.2	5.1	4.4	6.2	5.1	3.9	4.9
Eq 3.1.6	0.4	0.7	0.8	1.5	2.4	2.6	1.3
Eq 3.1.7	0.5	0.7	0.8	1.1	2.2	4.5	1.5
Eq 3.1.8	0.4	31.3	6.9	6.2	11.5	10.5	19.1
Eq 3.1.9	1.4	0.9	1.4	2.1	2.2	1.3	1.3
Eq 3.1.10	5.2	5.1	4.4	6.2	5.1	3.9	4.9
Eq 3.1.11	0.2	3.6	0.8	1.5	2.4	3.6	2.8
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	-
Eq 3.1.13	0.4	7.1	3.5	1.9	7.7	6.2	6.1
Eq 3.1.14	0.1	0.7	0.8	0.9	1.9	1.1	1.0
Eq 3.1.15	0.1	1.3	1.3	1.5	2.6	2.8	1.7
Eq 3.1.16	0.4	0.7	0.8	1.5	2.4	3.6	1.4
Eq 3.1.17	0.4	19.5	10.9	6.8	13.8	20.3	16.1
Eq 3.1.18	0.4	15.3	4.7	3.0	5.9	5.9	9.7
Eq 3.1.19	0.1	0.7	0.8	0.9	1.9	1.1	1.0
Eq 3.1.20	0.1	1.3	1.3	1.5	2.6	2.8	1.7

Les équations ayant enregistré un écart moyen inférieur à 5% par rapport aux données de référence ont été comparées par rapport à leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée. En prenant comme référence le kuop calculé à partir de la température d'ébullition et de la densité déterminées par les corrélations de Riazi- El Sahhaf (1995), nous avons pu montrer que l'équation 3.1.11 est celle qui convient le mieux pour prédire le Kuop lorsque le nombre d'atomes de carbone est élevé. Nous avons donc sélectionné cette dernière équation pour l'estimation du facteur de caractérisation des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions $\Delta Kuop_i$ sont données en annexe 1.

Les déviations enregistrées par la corrélation établie par rapport aux données de référence sont représentées graphiquement sur la figure 3.20 pour les hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, naphthènes et aromatiques.

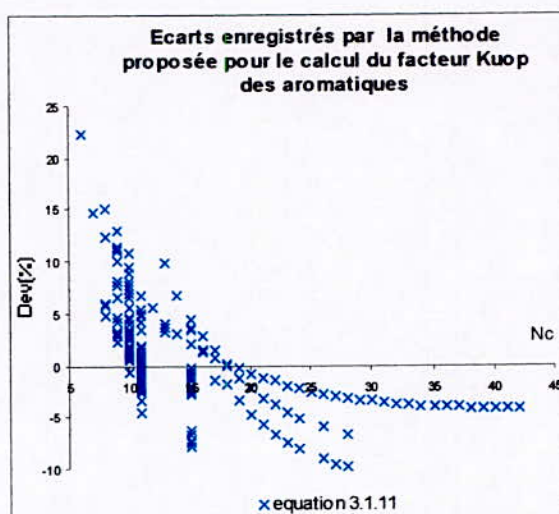
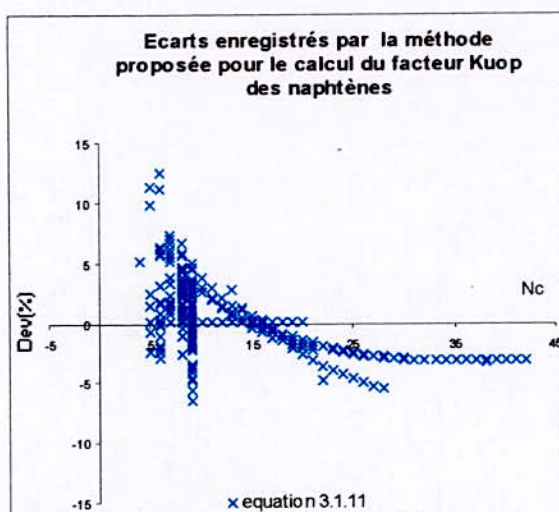
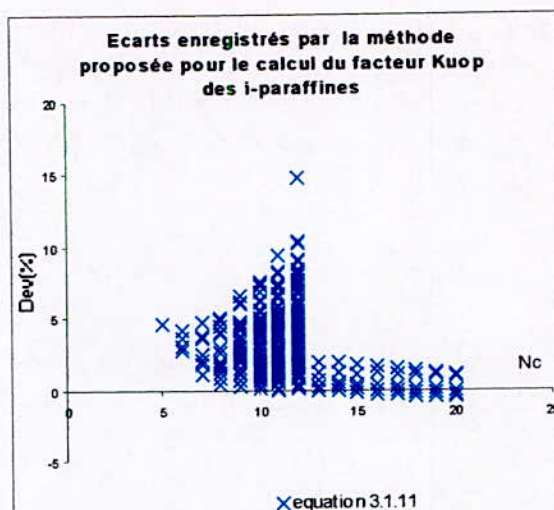
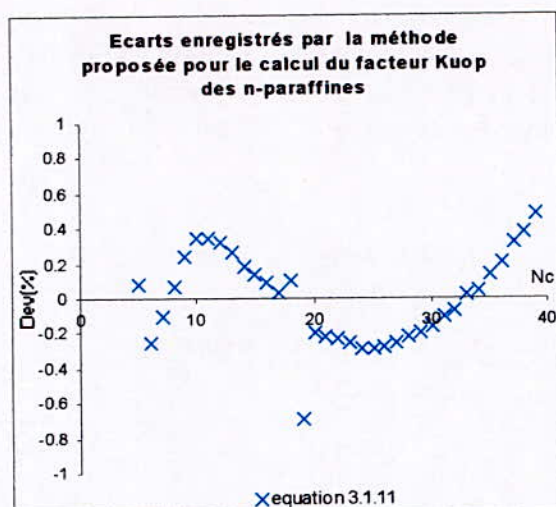


Figure 3.20 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du facteur Kuop des hydrocarbures purs

L'analyse de la répartition des écarts enregistrés par la corrélation retenue, donnée dans le tableau 3.63, montre que plus de 84% des hydrocarbures de la base de données ont présenté des déviations absolues moyennes comprises entre 0 et 5%. La majorité des composés restants ont enregistré des écarts absolus compris entre 5 et 10%. Parmi les aromatiques, un hydrocarbure a tout de même fourni une déviations supérieure à 20% par rapport aux données des tables, il s'agit du benzène qui a présenté un écart de l'ordre de 22%.

TABLEAU 3.63

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du facteur Kuop

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	> 20%	%AAD
n-paraffines	35	0	0	0	0	0.2
i-paraffines	55	464	155	3	0	3.6
oléfines	165	58	0	0	0	0.8
alcynes	24	60	0	0	0	1.5
naphènes	67	166	22	3	0	2.4
aromatiques	41	107	35	8	1	3.6
Total hydrocarbures	387	855	212	14	1	2.8

3.8.2 Paramètre I/d

Les valeurs des facteurs I/d ont été obtenues à partir des indices de corrélation I et des densités à 20°C. Les performances des vingt équations testées pour la prédiction du facteur I/d ont été évaluées en comparant les écarts enregistrés par rapport aux données de référence (banques de données).

TABLEAU 3.64
Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) dans le cas du paramètre I/d

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb. Points	35	295	223	84	259	197	1093
Intervalle	C ₄ -C ₄₀	C ₅ -C ₁₁	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₀	C ₄ -C ₄₂	C ₆ -C ₄₂	
Eq 3.1.1	0.5	0.3	1.1	0.5	4.4	0.7	1.5
Eq 3.1.2	0.5	0.3	1.1	0.5	4.6	0.7	1.6
Eq 3.1.3	-	-	-	-	-	-	
Eq 3.1.4	0.1	0.3	0.6	0.2	3.8	0.6	1.2
Eq 3.1.5	5.0	2.9	4.7	5.5	8.3		4.3
Eq 3.1.6	0.5	0.3	1.1	0.5	4.4	0.7	1.5
Eq 3.1.7	0.5	0.3	1.1	0.5	4.5	0.7	1.6
Eq 3.1.8	0.4	0.3	0.8	0.4	3.9	0.7	1.3
Eq 3.1.9	0.1	0.3	0.6	0.2	3.8	0.6	1.2
Eq 3.1.10	5.0	2.9	4.7	5.5	8.3	4.5	5.1
Eq 3.1.11	0.3	0.3	0.9	0.5	2.0	0.7	0.9
Eq 3.1.12	-	-	-	-	-	-	
Eq 3.1.13	0.4	0.3	1.0	0.4	3.9	0.7	1.4
Eq 3.1.14	0.1	0.3	0.6	0.3	3.8	0.6	1.2
Eq 3.1.15	-	-	-	-	-	-	
Eq 3.1.16	0.5	0.3	1.1	1.2	12.1	10.4	5.2
Eq 3.1.17	0.2	0.3	6.9	4.0	7.1	2.1	3.9
Eq 3.1.18	0.4	0.3	0.9	0.4	4.1	0.7	1.4
Eq 3.1.19	0.1	0.3	0.6	0.3	3.8	0.6	1.2
Eq 3.1.20	0.1	1.0	0.7	1.0	4.3	1.3	1.7

Le tableau précédent montre que la plupart des équations testées ont enregistré des déviations absolues moyennes faibles. Parmi celles qui ont fourni des écarts moyens inférieurs à 2%, nous n'en avons en fin de compte retenu qu'une seule, l'équation 3.1.19. En effet, en comparant les différentes équations par rapport à leur pouvoir d'extrapolation de cette propriété étudiée aux hydrocarbures à longue chaîne hydrocarbonée et, en prenant comme référence les corrélations de Riazi- El Sahhaf (1995) pour l'indice de corrélation I et la densité à 20°C, nous avons trouvé que l'équation 3.1.19 est celle qui convient le mieux pour la prédiction du facteur I/d des hydrocarbures purs.

Les valeurs des contributions $\Delta I/d_i$ sont données en annexe.

Dans le tableau 3.65, nous avons reporté les écarts moyens enregistrés par l'équation sélectionnée et la corrélation de Riazi-El Sahhaf (1995). L'équation proposée a non seulement amélioré la prédiction du facteur I/d dans le cas des n-paraffines mais, elle a donné également la possibilité de prédire cette propriété pour les autres familles d'hydrocarbures avec une très bonne précision. Le graphique de la figure 3.21 illustre bien cela.

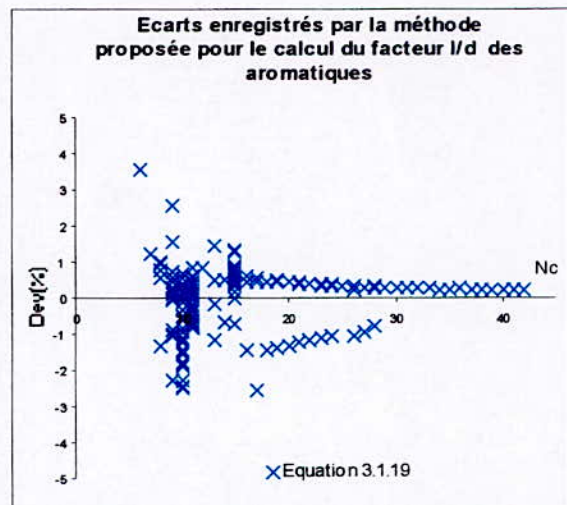
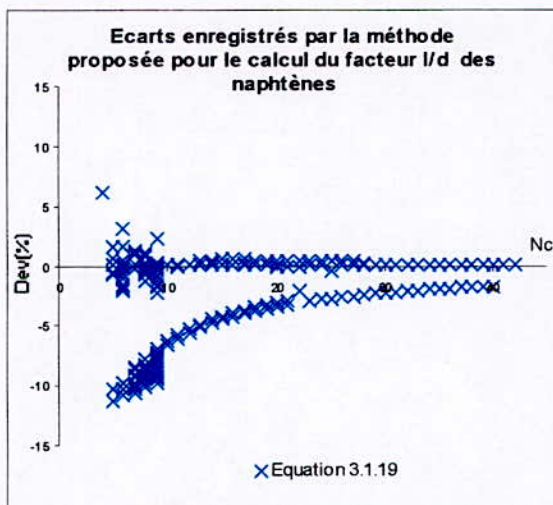
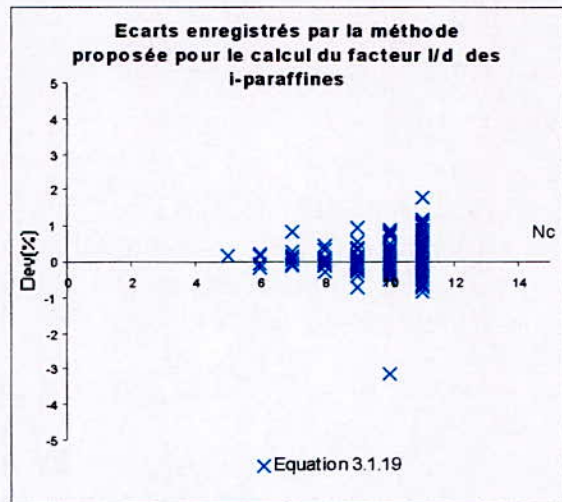
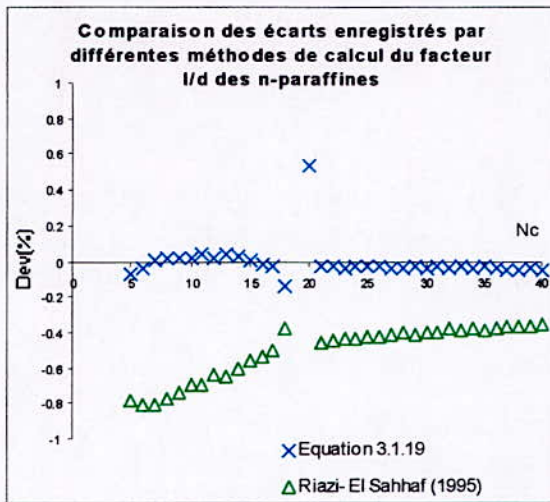


Figure 3.21 Comparaison entre différentes méthodes de calcul du facteur I/d des hydrocarbures purs

TABLEAU 3.65

Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas du paramètre I/d

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Equation 3.1.19	0.1	0.3	0.6	0.3	3.8	0.6	1.2
Riazi- El Sahhaf (1995)	0.5	-	-	-	-	-	-

D'après le tableau 3.66 dans lequel nous avons reporté les résultats relatifs à la répartition des écarts enregistrés par l'équation établie, nous remarquons qu'environ 80% des hydrocarbures ont présenté des écarts inférieurs à 1% et que moins de 9% des données ont fourni des écarts qui ont dépassé les 5%.

TABLEAU 3.66

Répartition des déviations absolues moyennes (%) enregistrées par la corrélation proposée pour l'estimation du paramètre I/d

Intervalles d'erreurs	0-1%	1-5%	5-10%	10-20%	%AAD
n-paraffines	35	0	0	0	0.1
i-paraffines	288	7	0	0	0.3
oléfines	194	29	0	0	0.6
alcynes	83	1	0	0	0.3
naphthènes	103	60	83	13	3.8
aromatiques	162	35	0	0	0.6
Total hydrocarbures	865	132	83	13	1.2

3.9 Conclusion

Les corrélations de contribution de groupes établies ont amélioré la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs par rapport aux méthodes existantes et ce, pour la plupart des propriétés étudiées.

Les écarts élevés obtenus dans le cas de certains hydrocarbures peuvent être imputés à différentes causes :

- Dans l'évaluation des contributions des différents groupements tels que les groupements $-CH_3$, $-CH_2-$, $>CH-$ et $>C<$, nous avons attribué à chacun d'eux la même contribution indépendamment de la nature chimique de la molécule dans laquelle il se trouve. Ainsi, la même contribution est assignée au groupement $-CH_2-$ qu'il soit présent dans une paraffine, une oléfine, un alcyne, un naphène ou un aromatique.
- Les contributions établies sont indépendantes de l'état physique de la molécule. En effet, la même contribution est attribuée à un groupement lorsqu'il est présent dans une molécule se trouvant à l'état gazeux, liquide ou solide à la température considérée pour étudier la propriété;
- Les interactions intermoléculaires n'ont pas été prises en compte dans le cadre de cette recherche. Nous avons en effet, traité chaque corps purs comme s'il était composé d'une seule molécule et non pas comme un mélange de molécules de même type.
- Enfin, une autre source d'erreur réside dans les équations mathématiques choisies pour représenter les données et qui peuvent ne pas être les plus performantes.

Chapitre 4

NOUVELLES METHODES DE CALCUL DES PROPRIETES DES MELANGES ET DES FRACTIONS PETROLIERES

- Par les contributions de groupes
- Par l'Equivalent Carbon Number

PARTIE A - DETERMINATION DES PROPRIETES DES MELANGES DE COMPOSITION FINIE- APPLICATION DES CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES

A.1. Introduction

L'une des applications des corrélations de contribution de groupes établies est la prédiction des propriétés des mélanges de compositions finies, soit ceux dont la composition est parfaitement connue. Pour ce type de mélanges, il suffit d'appliquer les règles de mélange conventionnelles de type règles de Kay (1936). Ces règles de mélanges sont basées sur le fait qu'il n'y a pas d'interactions entre les hydrocarbures, les grandeurs d'excès sont donc supposées négligeables :

$$\theta_{\text{mél}} = \sum \theta_I \cdot X_I \quad (4.1)$$

X_I représente la fraction massique, molaire ou volumique du constituant I dans le mélange; θ_I est la valeur de la propriété du constituant " I", calculée par la corrélation de contribution de groupes.

Dans cette partie du chapitre, nous nous sommes proposés d'appliquer les corrélations établies dans le chapitre précédent, à des fractions pétrolières légères, issues de la distillation TBP d'un pétrole brut algérien dont les caractéristiques physico- chimiques sont données en annexe (Annexe 2). En effet, s'agissant des 21^{èmes} premières fractions étroites de ce pétrole brut, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître leur composition détaillée en constituants individuels. Nous donnons dans l'annexe 2, à titre d'exemple, la composition détaillée de la fraction N°4. L'application des règles d'additivité de type (4.1) pour calculer les propriétés moyennes de ces fractions est ainsi donc justifiée.

A.2 Application des corrélations de contribution de groupes établies au calcul des propriétés des fractions légères du brut d'El-Agreb

Le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions légères issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb a consisté dans un premier temps, au calcul des propriétés de tous les constituants présents dans chacune des fractions en utilisant les corrélations de contribution de groupes établies puis, dans un deuxième temps, à la détermination des propriétés moyennes de chaque mélange au moyen de règles de mélanges appropriées.

Les propriétés ainsi calculées, sont comparées aux valeurs théoriques prises comme références. Ces dernières sont obtenues en appliquant les règles de mélange à partir des données des propriétés tirées des tables. Dans le cas de l'indice de corrélation, du facteur Kuop et du facteur I/d, les références utilisées sont celles obtenues à partir de leurs définitions dans lesquelles les paramètres de ses équations sont mesurés expérimentalement. D'autres méthodes de calcul disponibles dans la littérature sont également utilisées pour évaluer les propriétés et tester ainsi les performances de notre méthode.

Les résultats issus des différents calculs sont donnés en annexe (Annexe 3).

Nous avons présenté, à titre d'exemple, dans le tableau 4.1, les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale pour les 21 mélanges traités.

Nous avons résumé les principaux résultats obtenus dans le tableau 4.2 dans lequel nous avons reporté les écarts moyens et maximum enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence.

TABLEAU 4.1

Calcul des enthalpies de vaporisation normales des fractions légères du brut d'El- Agreb

Fractions	Théorie	Méthode proposée	AD (%)	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Corrélation de Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	26.59	26.49	0.36	26.24	1.3	26.91	1.2
FP N° 2	28.47	28.34	0.46	28.77	1.1	29.57	3.9
FP N° 3	28.90	28.68	0.76	29.26	1.2	30.08	4.1
FP N° 4	29.35	29.06	0.99	29.75	1.4	30.60	4.3
FP N° 5	29.76	29.49	0.90	30.23	1.6	31.12	4.6
FP N° 6	30.20	29.98	0.74	30.72	1.7	31.64	4.8
FP N° 7	30.72	30.55	0.58	31.20	1.6	32.16	4.7
FP N° 8	31.45	31.36	0.30	31.69	0.8	32.69	3.9
FP N° 9	31.94	31.74	0.63	32.19	0.8	33.21	4.0
FP N° 10	32.38	32.14	0.73	32.68	0.9	33.74	4.2
FP N° 11	32.79	32.59	0.62	33.17	1.1	34.27	4.5
FP N° 12	33.20	33.02	0.54	33.66	1.4	34.81	4.8
FP N° 13	33.71	33.56	0.46	34.15	1.3	35.35	4.8
FP N° 14	34.18	34.01	0.50	34.65	1.4	35.88	5.0
FP N° 15	34.58	34.38	0.58	35.15	1.6	36.43	5.3
FP N° 16	35.09	34.88	0.60	35.64	1.6	36.97	5.4
FP N° 17	35.55	35.30	0.70	36.14	1.6	37.51	5.5
FP N° 18	36.17	35.92	0.70	36.64	1.3	38.06	5.2
FP N° 19	36.8	36.45	0.85	37.14	1.0	38.61	5.0
FP N° 20	37.2	36.88	0.82	37.64	1.2	39.17	5.3
FP N° 21	37.4	37.11	0.81	38.14	1.9	39.72	6.2
AAD(%)			0.6		1.3		4.6
MAD(%)			1.0		1.9		6.2

L'examen des différents écarts montre que d'une manière générale, la méthode proposée fournit les plus faibles écarts pour la plupart des propriétés, comparativement aux autres méthodes de calcul, à l'exception de la pression critique, du facteur Kuop et du facteur I/d. En effet, pour la pression critique, la corrélation de Lee- Kesler (1976) a fourni les plus faibles écarts comparativement aux autres méthodes testées. La méthode proposée étant basée sur une règle d'additivité, tout comme la méthode de référence, la déviation relativement élevée fournie par notre méthode est certainement due à la précision de la corrélation de contribution de groupes établie dans le cas de la pression critique. En effet, cette dernière a enregistré une déviation absolue moyenne de l'ordre de 5%, du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le cas des 21 mélanges.

Pour ce qui est du facteur Kuop et du facteur I/d, les écarts légèrement élevés obtenus par la méthode proposée, comparativement aux autres méthodes de calcul, pourraient être imputés soit à la précision des corrélations de contribution de groupes établies, soit encore à l'hypothèse de l'additivité admise pour ces deux propriétés. En effet, ces propriétés n'étant pas a priori des propriétés additives, nous avons tout de même utilisé cette hypothèse comme première approximation pour obtenir les propriétés moyennes des fractions pétrolières. Malgré ces suppositions, les résultats obtenus semblent très recevables avec des écarts moyens enregistrés par rapport aux méthodes de référence inférieurs à 5%.

TABLEAU 4.2
 Ecarts moyens et maximum enregistrés par différentes méthodes de calcul
 des propriétés des fractions légères du brut d'El Agreb

	Méthodes	AAD(%)	MAD(%)
ΔH_v	Méthode proposée	0.6	1
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.3	1.9
	Corrélation de Nerst-Bingham (1976)	4.6	6.2
ΔS_v	Méthode proposée	0.6	1.3
	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	0.8	1.2
	A partir de la corrélation de Nerst-Bingham (1976)	4.2	5
ω	Méthode proposée	1.7	4
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	9.6	14.5
	Corrélation de Watanasiri (1984)	3.5	7.7
	Corrélation d'Edmister (1958)	10.6	14.9
T_c	Méthode proposée	0.1	0.28
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	0.5	0.93
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	0.3	1.29
	Corrélation de Watanasiri (1984)	0.5	2.23
P_c	Méthode proposée	4.3	8.8
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	4.6	7.1
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	3.2	6.5
	Corrélation de Watanasiri (1984)	5.7	9.6
V_c	Méthode proposée	1	1.5
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	2	8.2
	Corrélation de Watanasiri (1984)	5.7	9.8
$V_{M\ 20^\circ C}$	Méthode proposée	0.7	2.5
	A partir de la masse molaire calculée par la corrélation de Riazi- Daubert (1987)	2.5	4.5
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	3.6	6.7
$\sigma_{20^\circ C}$	Méthode établie	0.8	1.7
	Corrélation de Brock et Bird (1955)	4.5	6
	Corrélation de Boundi	1.7	3
I	Méthode proposée	0.8	1.8
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.5	2.8
$Cp^{0\ 298K}$	Méthode proposée	1.3	2.6
	Corrélation de API (1983)	2.9	5.6
	Corrélation de Lee Kesler 1975	3.1	6.4
PCS_{298K}	Méthode établie	0.3	1.5
	Abaque Wuithier (1972)	2.5	4.6
Ku_{op}	Méthode proposée	2	3.5
	Corrélation de Whitson (1983)	0.2	1.3
I/d	Méthode proposée	2.8	3.4
	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.5	2.8

A.3. Conclusion

En conclusion, nous pouvons affirmer que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux mélanges de compositions finies. Les déviations enregistrées par rapport aux valeurs de référence sont de même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas des hydrocarbures purs. L'application de la règle d'additivité a pour simple effet de cumuler les écarts pour certaines propriétés et de les annuler pour d'autres.

PARTIE B - DETERMINATION DES PROPRIETES DES FRACTIONS PETROLIERES DONT LA COMPOSITION DETAILLEE N'EST PAS CONNUE

B.1. Introduction

Dans cette partie, nous avons procédé à la détermination des propriétés des fractions pétrolières moyennes et lourdes issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb. Ces fractions étant des mélanges complexes, il nous est impossible de leur appliquer des règles de mélanges comme dans le cas des fractions légères. Nous pouvons cependant estimer leurs propriétés moyennes à partir des différentes corrélations recommandées dans la littérature, ou encore à partir de la composition par familles chimiques (composition PNA).

Outre ces méthodes, nous avons élaboré dans le cadre de cette thèse, deux nouvelles méthodes de calcul des propriétés moyennes des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP des pétroles bruts :

La première méthode utilise les corrélations de contribution de groupes proposées dans le cas des corps purs, en combinaison avec une procédure de simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples de compositions finies.

La deuxième est basée sur la notion de l'équivalent Carbon Number, nouveau paramètre que nous avons défini et corrélé par la suite avec les propriétés des fractions pétrolières.

B.2. Méthode basée sur la composition PNA

Cette méthode, établie par Daubert (1980), est basée sur les hypothèses des pseudocomposants et de l'additivité des propriétés. Une fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes masses molaires que la fraction pétrolière. La propriété moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

$$\theta_{FP} = \theta_P \cdot X_P + \theta_N \cdot X_N + \theta_A \cdot X_A \quad (4.2)$$

θ_P , θ_N , θ_A sont les propriétés des trois pseudocomposants.

X_P , X_N et X_A sont quant à eux les fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques contenus dans la fraction pétrolière et déterminés soit expérimentalement, soit d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA et citées dans la partie C du chapitre 2.

Cette méthode a été largement utilisée par les chercheurs pour la prédiction des propriétés moyennes des mélanges complexes et les résultats obtenus se sont avérés assez probants.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons uniquement d'illustrer cette méthode par un exemple d'application. Ainsi, nous avons appliqué cette procédure au calcul des propriétés critiques de trois fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El- Agreb.

Les propriétés θ_P , θ_N , θ_A sont calculées à partir des corrélations de contribution de groupes établies dans le cas des hydrocarbures purs.

Dans le tableau 4.3, nous avons reporté les compositions PNA calculées par la corrélation de Riazi- Daubert (1986). Nous avons également présenté les valeurs des atomes de carbone des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes représentatifs de chaque fraction et déterminés à partir des masses molaires obtenues par la corrélation de Riazi- Daubert (1987).

TABLEAU 4.3

Compositions PNA et nombres de carbone des pseudocomposants représentatifs des fractions N° 5, 29 et 46 du brut d'El Agreb

	FP N° 5	FP N° 29	FP N° 46
X_P	69	46.1	22.9
X_N	15.2	27.2	23.1
X_A	15.8	26.7	54
M (g/mole)	92.5	161.2	291.1
N_{CP}	6	11	21
N_{CN}	7	11	21
N_{CA}	7	12	21

Les valeurs des propriétés critiques calculées par cette dernière méthode sont données dans le tableau 4.4 puis comparées à celles obtenues par d'autres méthodes recommandées dans la littérature.

TABLEAU 4.4

Calcul des propriétés critiques des fractions N° 5, 29 et 46 du brut d'El Agreb par la méthode PNA

Propriétés	Méthodes	FP N° 5		FP N° 29		FP N° 46	
			AD(%)		AD(%)		AD(%)
T_c (K)	Méthode PNA avec les corrélations de contribution de groupes établies	529.0	-	671.5	-	798.8	-
	Corrélacion de Riazi- Daubert (1980)	534.2	1.0	660.2	1.7	806.7	1.0
	Corrélacion de Lee Kesler (1976)	529.7	0.1	656.0	2.4	799.5	0.1
	Corrélacion de Watanasiri (1984)	528.4	0.1	665.5	0.9	820.2	2.6
P_c (bar)	Méthode PNA avec les corrélations de contribution de groupes établies	31.5	-	20.7	-	11.9	-
	Corrélacion de Riazi- Daubert (1980)	31.4	0.3	20.9	0.7	13.9	14.4
	Corrélacion de Lee Kesler (1976)	31.4	0.4	21.9	5.3	14.2	16.1
	Corrélacion de Watanasiri (1984)	30.6	3.1	21.0	1.3	11.7	1.8
V_c (10^{-6} m ³ /mol)	Méthode PNA avec les corrélations de contribution de groupes établies	360.9	-	651.1	-	1157.3	-
	Corrélacion de Riazi- Daubert (1980)	367.4	1.8	638.7	1.9	1155.3	0.2
	Corrélacion de Watanasiri (1984)	384.6	6.2	651.8	0.1	1117.1	3.6

L'examen du tableau précédent montre une bonne concordance entre les différentes méthodes de calcul et ce, malgré les différentes hypothèses émises.

B.3. Méthode basée sur la simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples

B.3.1 Description de la procédure de simulation

Le but de cette partie de notre recherche est de pouvoir appliquer les corrélations de contribution de groupes établies aux fractions pétrolières complexes. Dans un tel objectif, nous avons élaboré une procédure de calcul qui permet de simuler une fraction pétrolière par un mélange de composition finie, contenant des hydrocarbures appartenant aux différentes familles d'hydrocarbures fréquemment rencontrées dans les pétroles bruts, à savoir les paraffines (normales et ramifiées), les naphthènes et les aromatiques.

La composition du mélange simulé est obtenue en sélectionnant dans la base de données les hydrocarbures qui vérifient les égalités suivantes :

$$T_{bFP} = \sum T_{bI} \cdot X_I \quad (4.3)$$

$$d_{20FP} = \sum d_{20I} \cdot X_I \quad (4.4)$$

$$n_{20FP} = \sum n_{20I} \cdot X_I \quad (4.5)$$

et les contraintes :

$$\sum X_I = 1 \quad (4.6)$$

$$\text{et } X_I \geq 0 \text{ pour tous les composés } I. \quad (4.7)$$

Nous considérons que l'expression de la composition est la même quelle que soit la propriété considérée.

Pour résoudre un tel système d'équations, nous avons substitué le problème de résolution du système précédent à un problème d'optimisation visant à minimiser la fonction objective suivante :

$$F_{obj} = 100 * [\sum (f_I / \theta_I)^2 / N]^{0.5} \quad (4.8)$$

$$\text{Où } f_I = \theta_{I(cal)} - \theta_{I(exp)} \quad (4.9)$$

$$\text{et } \theta_{I(cal)} = \sum \theta_I \cdot X_I \quad (4.10)$$

La composition du mélange simulant une fraction pétrolière est celle qui correspond à une fonction objective minimale. Cette composition est utilisée pour calculer les propriétés moyennes de la fraction pétrolière en appliquant la règle d'additivité donnée dans l'équation (4.1). Cette procédure de calcul a été établie au moyen d'un programme en langage MATLAB dont l'organigramme est représenté sur la figure 4.1.

Le programme de calcul comporte trois étapes successives:

- Une première étape de **sélection** : des hydrocarbures sont sélectionnés parmi les 1015 de la base de travail dont les points d'ébullition sont compris dans l'intervalle de distillation de la fraction pétrolière étudiée.
- Une deuxième étape **d'optimisation** : une composition optimale du mélange simulant la fraction pétrolière est fournie à la fin de cette étape.
- Une troisième étape **de calcul des propriétés des fractions pétrolières** : par application des règles de mélanges classiques et des équations de contribution de groupes établies dans le cas des hydrocarbures purs, le programme procède au calcul des propriétés moyennes de la fraction.

Les données d'entrée sont la température mean- average, la densité à 20°C et l'indice de réfraction à 20°C de la fraction pétrolière. Ces données sont facilement accessibles expérimentalement à partir de la TBP.

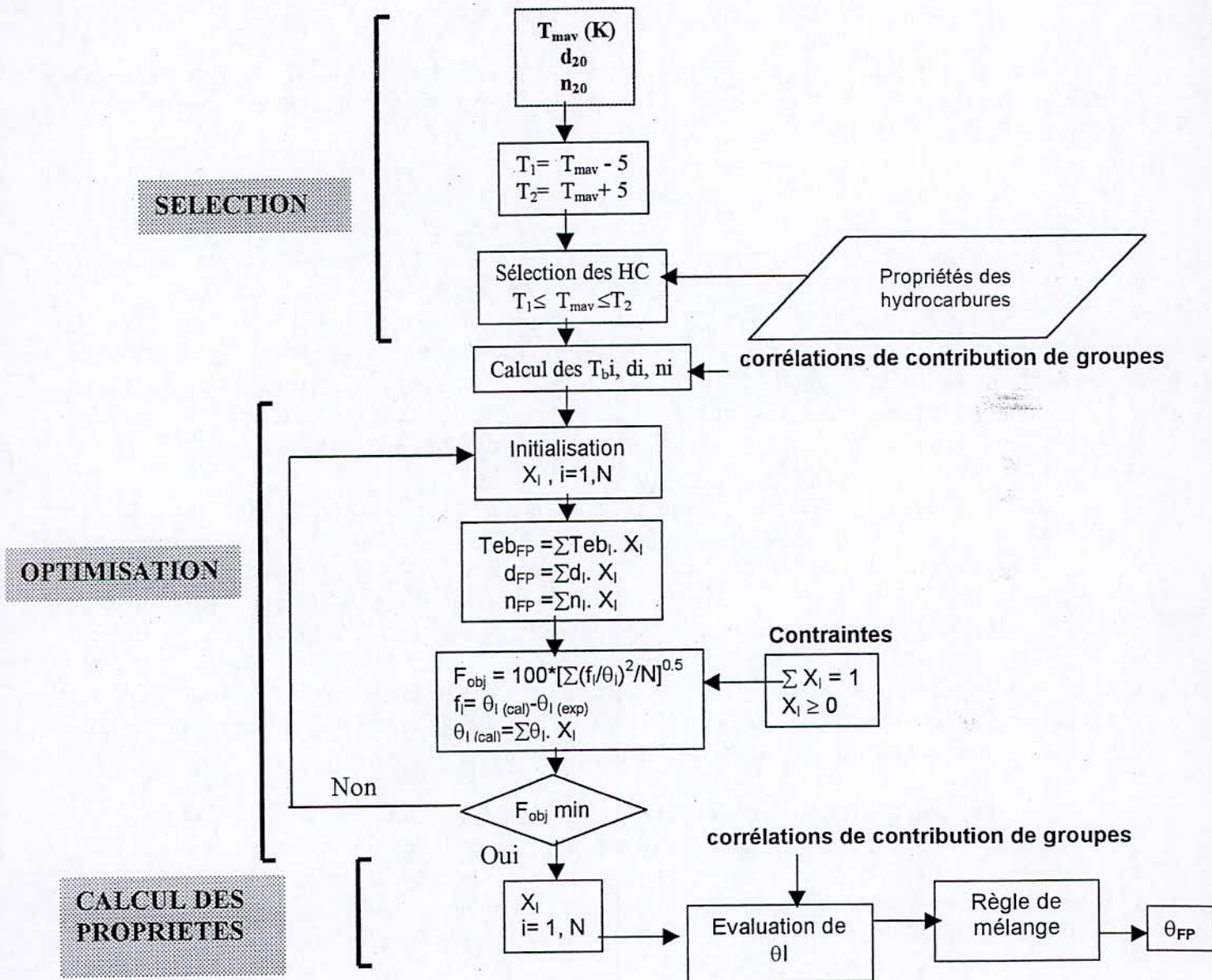


Figure 4.1. Organigramme de la procédure de calcul des propriétés

B.3.2 Application de la procédure établie au calcul des propriétés des fractions pétrolières étroites du brut d'El Agreb

La procédure élaborée a été appliquée sur les fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb, les fractions légères comprises.

Les résultats obtenus, comparés à ceux fournis par d'autres méthodes de calcul de la littérature, sont donnés en annexe (Annexe 4).

Un résumé des principaux résultats est donné dans le tableau 4.5, dans lequel nous avons reporté les déviations moyennes et maximales enregistrées par la méthode proposée par rapport à d'autres méthodes de calcul prises comme références.

L'examen des différents résultats montre que la méthode établie a donné des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus par les méthodes de la littérature ou par expérience quand celle-ci est disponible.

Ainsi, dans le cas de la température de congélation, la méthode établie a enregistré un écart moyen de l'ordre de 5% par rapport à la corrélation de Riazi- Daubert (1980) prise comme référence. Cette dernière faisant intervenir la viscosité cinématique à 100°F dans son expression, nous avons dû l'estimer par la corrélation de Beg, Amin et Hussain (1988).

Dans le cas des fractions de type gasoil, pour lesquelles des valeurs expérimentales de la température de congélation sont disponibles, nous avons calculé leurs températures de congélation par la méthode établie et par la corrélation de Riazi- Daubert (1980) en prenant comme valeurs de viscosités celles mesurées d'une part et, celles estimées par la corrélation de Beg, Amin et Hussain (1988) d'autre part. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.6.

Nous remarquons que les deux méthodes de calcul à partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980) sont celles qui se rapprochent le plus de l'expérience. Toutefois, les écarts enregistrés par la méthode proposée restent très acceptables et ce, malgré les différentes hypothèses émises, à savoir la simulation de la composition des fractions pétrolières et l'application de l'hypothèse de l'additivité à cette propriété qui n'obéit pas a priori à cette dernière hypothèse.

L'enthalpie et l'entropie de vaporisation normales, calculées par la méthode proposée, se rapprochent plus des valeurs calculées par la corrélation de Riazi- Daubert (1980) que de celles obtenues en utilisant la méthode de Nerst- Bingham (1976)

Dans le cas du facteur acentrique, le tableau 4.5 montre que la méthode proposée a enregistré des écarts relativement élevés par rapport aux différentes méthodes de calcul de la littérature. Toutefois, ces écarts sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en comparant la méthode de Watanasiri (1984) aux corrélations de Lee-Kesler (197 et d'Edmister (1958). Ces deux dernières méthodes ont donné les résultats les plus rapprochés avec un écart moyen enregistré entre les deux méthodes de 2.5%.

L'application de la méthode proposée aux propriétés critiques a donné des résultats satisfaisants, particulièrement pour la température critique pour laquelle des écarts moyens inférieurs à 1.1% ont été enregistrés par rapport aux méthodes proposées par Lee-Kesler (1976), Riazi- Daubert (1980) et Watanasiri et al. (1985). Généralement, les écarts les plus élevés sont obtenus dans le cas des fractions lourdes.

TABLEAU 4.5

Ecarts enregistrés par la méthode proposée par rapport à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature

	Méthodes	AAD(%)	MAD(%)
T_{cg}	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	5.4	20.1
ΔH_v	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.4	3.9
	Corrélation de Nerst-Bingham (1976)	5.4	9.0
ΔS_v	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.1	2.9
	A partir de la corrélation de Nerst-Bingham (1976)	5.4	8.4
ω	Corrélation de Lee Kesler (1976)	9.7	29.7
	Corrélation de Watanasiri (1984)	7.7	25.4
	Corrélation de Edmister (1958)	9.0	30.2
T_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	0.5	3.1
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	0.6	2.3
	Corrélation de Watanasiri (1984)	1.1	4.4
P_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	4.7	22.5
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	4.1	25.1
	Corrélation de Watanasiri (1984)	6.2	21.1
V_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	3.8	12.3
	Corrélation de Watanasiri (1984)	3.3	14.1
M	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	3.2	17.1
	Corrélation de Riazi- Daubert (1987)	3.7	10.8
	Corrélation de l'API (1983)	5.5	14.7
$V_{M20^\circ C}$	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	4.1	27.0
	A partir de la masse molaire calculée par la corrélation de Riazi- Daubert (1987)	3.3	19.0
$\sigma_{20^\circ C}$	Corrélation de Brock et Bird (1955)	5.6	12.3
	Corrélation de Boundi	3.0	9.0
I	Méthode proposée	1.2	8.2
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.2	2.8
Cp_{298K}°	Corrélation de API (1983)	6.1	16.4
	Corrélation de Lee Kesler 1975	5.5	20.0
PCS_{298K}	Abaque Wuithier (1972)	3.9	10.8
Ku_{op}	Méthode proposée	2.5	8.4
	Corrélation de Whitson (1983)	0.5	1.7
I/d	Méthode proposée	1.6	8.0
	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.2	2.8

TABLEAU 4.6

Calcul des températures de congélation des fractions pétrolières de type gasoil du brut d'El- Agreb

	Expérience	Méthode établie	AD(%)	A partir de la corrélation de Riazi-Daubert (1980) ⁽¹⁾	AD (%)	A partir de la corrélation de Riazi-Daubert (1980) ⁽²⁾	AD (%)
FP N° 36	250.1	244.64	2.2	246.1	1.61	244.60	2.2
FP N° 37	252.1	253.38	0.5	250.6	0.62	249.08	1.2
FP N° 38	253.1	253.30	0.1	255.1	0.79	253.80	0.3
FP N° 39	261.1	270.59	3.6	258.9	0.84	257.17	1.5
FP N° 40	264.1	268.32	1.6	263.0	0.42	260.68	1.3
FP N° 41	267.1	248.33	7.0	269.3	0.80	265.55	0.6
FP N° 42	277.1	285.59	3.0	274.4	0.99	269.78	2.7
FP N° 43	283.1	291.41	2.9			273.38	3.4
FP N° 44	286.1	266.54	6.9			276.35	3.4
FP N° 45	288.1	296.71	3.0			279.33	3.1
AAD(%)			3.1		0.9		2.0
MAD(%)			7.0		1.6		3.4

⁽¹⁾ viscosités à 100°F expérimentales⁽²⁾ viscosités à 100°F calculées par la corrélation de de Beg, Amin et Hussain (1988)

La masse molaire n'a pas fait l'objet des corrélations de contribution de groupes, nous l'avons quand même traité dans ce chapitre pour tester la procédure de simulation de la composition des fractions pétrolières. Les résultats obtenus montrent qu'à l'exception de la corrélation recommandée par l'API (1983) qui a fourni une déviation moyenne supérieure à 5%, les autres méthodes ont enregistré des écarts moyens qui tournent autour de 3% par rapport à notre méthode. Ceci nous amène à conclure quant à la recevabilité de la procédure élaborée.

S'agissant du volume molaire et de la tension superficielle à 20°C, la méthode établie a fourni des écarts moyens inférieurs à 5% par rapport aux méthodes de la littérature prises comme références.

Dans le cas de l'indice de corrélation I, du facteur Kuop et du facteur I/d, les résultats fournis par la méthode établie sont comparées à ceux obtenus à partir des relations définissant ces paramètres. Les écarts enregistrés par notre méthode sont inférieurs à 3% en moyenne mais toutefois, légèrement supérieurs à ceux fournis par d'autres méthodes de calcul de la littérature.

De même, l'application de la procédure de calcul établie à la capacité calorifique standard et au pouvoir calorifique supérieur a donné des résultats plus ou moins proches de ceux fournis par les méthodes de référence.

B.4. Méthode basée sur l'Equivalent CarbonNumber

B.4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons élaboré une nouvelle méthode de calcul des propriétés des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP des pétroles bruts en nous basant sur un nouveau paramètre appelé Equivalent Carbon Number ou ECN. Ce dernier, nous l'avons défini pour représenter le nombre d'atomes de carbone moyen d'une fraction pétrolière au même titre que le nombre d'atomes de carbone d'un corps pur. Par la suite, et par analogie aux corrélations de la littérature qui relient les propriétés des corps purs à leurs nombres d'atomes de carbone, nous avons établi des corrélations en fonction de l'ECN et qui permettent de prédire les propriétés moyennes des fractions pétrolières étroites distillant entre 60°C et 380°C. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

B.4.2 Présentation du paramètre "Equivalent Carbon Number"

Nous avons introduit le Nombre de Carbone Equivalent (Equivalent Carbon Number) d'une fraction pétrolière pour définir globalement le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure moyen représentatif de cette fraction et équivalent à celle-ci en terme de propriétés moyennes. Nous ne prenons pas en compte la nature de la famille des hydrocarbures de la fraction mais seulement trois hydrocarbures hypothétiques. Pour cela nous avons dû admettre un certain nombre d'hypothèses:

- 1- Etant donnée qu'une fraction pétrolière est un mélange complexe d'hydrocarbures de type paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, nous avons donc simplifié sa composition en la réduisant à un mélange ternaire renfermant trois hydrocarbures hypothétiques appelés pseudocomposants et appartenant à chacune des trois familles d'hydrocarbures;
- 2- Chaque pseudocomposant du mélange hypothétique possède la même masse molaire que la fraction pétrolière et un nombre d'atomes de carbone fictif représentant la fraction.
- 3- Les nombres d'atomes de carbone des trois pseudocomposants, combinés aux teneurs des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenus dans la fraction pétrolière, permettent de déterminer le Nombre de Carbone Equivalent ECN d'une fraction pétrolière comme ceci:

$$ECN = N_{C_P}X_P + N_{C_N}X_N + N_{C_A}X_A \quad (4.11)$$

N_P , N_N , N_A sont les nombres d'atomes de carbone des trois pseudocomposants déterminés à partir des relations (4.12) à (4.14). Les bornes de départ sont le C_5 pour la paraffine et le C_6 pour le naphène et l'aromatique :

$$\text{Nombre d'atomes de carbone de la paraffine: } N_{C_P} = (M - 2.016) / 14.027 \quad (4.12)$$

$$\text{Nombre d'atomes de carbone du naphène: } N_{C_N} = M / 14.027 \quad (4.13)$$

$$\text{Nombre d'atomes de carbone de l'aromatique: } N_{C_A} = (M + 6.048) / 14.027 \quad (4.14)$$

Ces relations découlent directement des expressions des masses molaires des trois types d'hydrocarbures à partir de leur formules chimiques brutes. Dans ces expressions, les masses atomiques du carbone et de l'hydrogène sont respectivement prises égales à 12.011 et 1.008.

M correspond à la masse molaire moyenne de la fraction pétrolière.

X_P , X_N et X_A sont quant à elles les fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques contenus dans la fraction pétrolière et déterminées soit expérimentalement, soit d'une manière empirique par les corrélations de Riazi-Daubert (1986) ou de EL- Hadi- Chitour (1995).

B.4.3 Corrélation de l'Equivalent Carbon Number avec la température moyenne d'ébullition et la densité.

Pour s'affranchir de la connaissance de la composition, nous avons tenté de corrélérer ce dernier paramètre avec la température moyenne d'ébullition $T_{mav}(K)$ et la densité $SpGr$ des fractions pétrolières. Ces deux paramètres étant facilement accessibles expérimentalement lors de la distillation TBP, il nous a semblé intéressant de les utiliser pour accéder rapidement à l'ECN sans pour autant utiliser l'équation (4.11) de manière plus long. Dans un tel contexte, nous avons évalué à partir de l'équation (4.11) les ECN d'un grand nombre de fractions pétrolières (plus de 350 fractions) issues des distillations TBP de différents pétroles bruts algériens de nature naphthéno- paraffinique. Par la suite, nous avons procédé à une régression de type multilinéaire à partir des données des ECN et établi l'équation suivante donnant le Nombre de Carbone Equivalent (Equivalent Carbon Number) d'une fraction pétrolière:

$$ECN = \exp (c_1 + c_2.T_{mav} + c_3.SpGr + c_4.T_{mav}.SpGr) T_{mav}^{c_5} . SpGr^{c_6} \quad (4.15)$$

T_{mav} est la température moyenne d'ébullition de la fraction en degrés Kelvin (peut être assimilée au point 50% de distillation dans le cas des fractions étroites).

c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , c_5 et c_6 sont des constantes dont les valeurs numériques sont données dans le tableau 4.7. L'équation (4.15) a été établie avec un coefficient de corrélation de 0.99996 se traduisant par un écart maximal de 0.6% par rapport aux données de référence obtenues à partir de l'équation (4.11).

TABLEAU 4.7
Valeurs des constantes de l'équation (4.15)

Constantes	Valeurs
c_1	3.65940
c_2	0.00323
c_3	-4.61645
c_4	0.00050
c_5	0.23382
c_6	2.98735

B.4.4 Corrélation des propriétés des fractions pétrolières avec l'Equivalent Carbon Number.

L'objectif de cette étape est d'établir des corrélations permettant de prédire les propriétés des fractions pétrolières étroites à partir de la connaissance de leur Equivalent Carbon Number uniquement. Les corrélations établies sont de type $\theta = f(ECN)$ où θ est une propriété donnée.

Les propriétés traitées dans cette partie de notre travail sont les suivantes :

Propriétés thermiques :

- Enthalpie de vaporisation normale (kj/mol)
- Température de congélation (K)
- Facteur acentrique.

Propriétés critiques :

- Température critique (K)
- Pression critique (bar)
- Volume critique $V_c(10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol})$

Propriétés de transport :

- Volume molaire à 20°C ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$)
- Masse molaire (g/mol)
- Tension superficielle à 25°C (10^3 N/m)

Propriétés optiques :

- indice de réfraction à 20°C
- indice de corrélation I

Propriétés thermodynamiques

- Capacité calorifique standard (j/mol.K)
- Pouvoir calorifique supérieur standard (kj/mol)

Propriétés spécifiques :

- Point d'aniline (K)
- Facteur de caractérisation de Watson Kuop

Le problème auquel nous avons été confronté pour réaliser une telle étude a été la non disponibilité des données expérimentales pour toutes les propriétés étudiées. Pour pallier à cette difficulté, nous avons, dans le cas des propriétés pour lesquelles nous n'avons pas de valeurs expérimentales, élaboré des valeurs dites de référence et ce, à partir des corrélations recommandées dans la littérature.

Pour chacune des propriétés, nous avons corrélé les valeurs de référence des différentes propriétés avec les valeurs des ECN. Les équations suivantes ont alors été sélectionnées pour représenter ces corrélations:

$$\theta = a + b / [1 + (ECN / c)^d] \quad (4.16)$$

$$\theta = a + ECN^b \quad (4.17)$$

$$\theta = a + b.ECN + c.ECN^2 + d. ECN^{2.5} + e.ECN^3 + f/ECN + g/ ECN^2 + h/\ln(ECN) \quad (4.18)$$

$$\theta = a + b/\ln(ECN) + c/(\ln(ECN))^2 + d/(\ln(ECN))^3 + e/(\ln(ECN))^4 + f/(\ln(ECN))^5 + g.\ln(ECN).ECN \quad (4.19)$$

a, b, c, d, e, f, g et h sont des constantes qui dépendent de la propriété.

Dans le tableau 4.8, nous donnons les valeurs de ces paramètres ainsi que les écarts moyens enregistrés par rapport à la référence pour les différentes propriétés étudiées. Pour chaque propriété, le type d'équation utilisée est celui qui donne les écarts les plus faibles.

TABLEAU 4.8
Valeurs des paramètres des équations (4.16) à (4.19)

θ	Eq	a	b	c	d	e	f	g	h	AAD (%)
Propriétés thermiques										
ΔH_v	4.16	-2.3346	116.2677	18.0573	-1.0451	-	-	-	-	0.3
T_{c0}	4.17	66.1100	0.4849	-	-	-	-	-	-	4.2
ω	4.18	-0.0274	0.0429	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	7.0
Propriétés critiques										
T_c	4.16	-127.2684	1217.3315	6.3470	-0.9750	-	-	-	-	0.5
P_c	4.16	0.5518	54.1277	8.2128	1.3426	-	-	-	-	1.7
V_c	4.18	17.6314	54.8281	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1
Propriétés de transport										
$V_{M20^\circ C}$	4.19	35266.8030	-390112.5600	1744871.7	-3903039.8	4349298.3	-1927873.4	0.0000	-	4.2
M	4.18	-16.0376	14.9836	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3.7
$\sigma_{25^\circ C}$	4.18	27.3598	0.0000	0.0361	-0.0041	0.0000	0.0000	-479.8027	0.0000	5.6
Propriétés optiques										
n_{20}	4.18	1.5351	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0300	0.0000	0.0000	0.6
l	4.18	0.3136	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5554	0.0000	0.0000	1.5
Propriétés thermodynamiques										
C_{p298K}	4.18	-14.6705	28.1645	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.7
PCS	4.18	950.2984	504.1826	6.5829	0.0000	-0.0966	0.0000	0.0000	0.0000	0.6
Propriétés spécifiques										
PA	4.19	317.3084	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5953	-	1.2
$Kuop$	4.18	-96.3794	0.6211	0.0000	0.0000	-0.0001	-662.5151	0.0000	387.6980	1.3

Les corrélations ainsi établies permettent d'approcher les valeurs des propriétés moyennes des fractions pétrolières étroites avec des déviations absolues moyennes faibles pour la plupart des propriétés, exception faite des propriétés de transport pour lesquelles des écarts parfois importants ont été enregistrés. De tels écarts restent, cependant, acceptables car ils sont de même ordre de grandeur que ceux obtenus par d'autres méthodes de calcul proposées dans la littérature.

B.4.5 Application des corrélations établies au calcul des propriétés des fractions pétrolières étroites du brut d'El Agreb

Nous avons testé les équations établies sur les fractions étroites issues de la distillation du brut d'El Agreb. Les résultats obtenus en utilisant les différentes équations établies et donnés en annexe (Annexe 5), sont comparés à ceux obtenus par les méthodes recommandées dans la littérature. Ces dernières sont prises comme références pour évaluer les écarts.

Les écarts moyens et maximums enregistrés entre les corrélations établies et les autres méthodes de la littérature sont reportés dans le tableau 4.9. L'examen des différents résultats montre que les corrélations basées sur l'Equivalent Carbon Number donnent des résultats du même ordre de grandeur que les méthodes de la littérature ou l'expérience quand elle est disponible.

Les écarts moyens enregistrés par les corrélations établies par rapport aux méthodes de la littérature sont inférieurs à 5% pour la majorité des propriétés. Les écarts maximums les plus élevés sont obtenus dans le cas de la température de congélation, du volume critique et du pouvoir calorifique supérieur. Les corrélations établies pour la prédiction de la température critique et de l'indice de réfraction sont celles qui ont fourni les résultats les plus probants vu les écarts faibles, inférieurs à 1%, enregistrés par ces équations par rapport aux méthodes de référence.

Les écarts moyens plus ou moins élevés enregistrés par la corrélation proposée dans le cas de la tension superficielle par rapport à la méthode de Brock et Bird (1955) ou encore celle donnant le point d'aniline par rapport à la corrélation proposée par Robert, peuvent être

expliqués par l'imprécision des valeurs des propriétés critiques et de la masse molaire utilisées respectivement comme paramètres dans les équations de Brock et Bird (1955) et de Robert.

TABLEAU 4.9
Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes
de calcul des propriétés des fractions pétrolières d'El Agreb

	Méthodes	AAD(%)	MAD(%)
T_{cg}	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	4.9	38.7
ΔH_v	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	2.4	3.7
	A partir de la corrélation de Nerst-Bingham (1976)	2.5	5.2
ω	Corrélation de Lee Kesler (1976)	4.5	7.0
	Corrélation de Watanasiri (1984)	4.8	15.2
	Corrélation de Edmister (1958)	4.9	10.7
T_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	0.5	1.6
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	0.5	1.2
	Corrélation de Watanasiri (1984)	0.9	3.4
P_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	3.2	11.5
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	5.5	12.6
	Corrélation de Watanasiri (1984)	3.3	10.3
V_c	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	6.9	20.2
	Corrélation de Watanasiri (1984)	5.0	22.3
$V_{M20^\circ C}$	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	1.5	8.5
M	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	3.3	13.6
	Corrélation de Riazi- Daubert (1987)	1.3	6.9
	Corrélation de l'API (1983)	4.1	13.4
$\sigma_{25^\circ C}$	Corrélation de Brock et Bird (1955)	9.6	17.8
	Corrélation de Boundi	1.5	5.8
n_{20}	Méthode proposée	0.3	1.0
	Corrélation de Lipkin et Martin	0.8	1.2
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	0.4	0.9
I	Méthode proposée	1.3	2.7
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	12	2.8
C_{p298K}	Corrélation de Lee Kesler 1975	2.5	5.3
PCS_{298K}	Abaque Wuithier (1972)	5.6	20.1
Ku_{op}	Méthode proposée	1.1	2.6
	Corrélation de Whitson (1983)	0.5	1.7
PA	Corrélation de Robert	5.8	16.0
	Corrélation de Walsh et Mortimer (1971)	0.6	2.0

B.5 Méthode graphique par l'utilisation de nomogrammes

Dans cette partie, nous avons utilisé une des multiples branches des mathématiques qui est celle de la nomographie pour représenter les relations liant les propriétés des fractions pétrolières étroites à leur Equivalent Carbon Number. La nomographie (du grec, nomos, loi, et graphein, écrire) permet en effet de représenter graphiquement une loi ou de résoudre des équations ou systèmes d'équations et de ce fait, de l'exploiter comme un outil pour la prévision.

Dans ce cadre, nous avons procédé à l'élaboration de nomogrammes du type « simples » à partir desquels il nous est possible d'accéder par simple lecture et d'une manière assez rapide aux valeurs des différentes propriétés des fractions pétrolières étroites connaissant uniquement leur Equivalent Carbon Number. Le mode d'emploi de ces nomogrammes consiste à repérer sur l'échelle des ECN, le point correspondant à la valeur de l'équivalent Carbon Number de la fraction dont on désire connaître une ou plusieurs propriétés, de tracer ensuite à partir de ce repère des segments de droites passant par les points pivots repérés par les motifs « + ». Les intersections des segments de droites sur les différentes échelles permettent de déduire par simple lecture les valeurs des propriétés désirées.

La méthode de construction utilisée pour l'élaboration des différents nomogrammes a consisté à tracer à partir du tableur Excel des échelles rectilignes dont les supports sont des droites. La graduation de chacune de ces droites est déterminée à l'aide d'équations mathématiques qui ne sont autres que les corrélations reliant les différentes propriétés à l'équivalent Carbon Number.

Nous donnons dans les figures 4.2 à 4.7 les nomogrammes relatifs aux différentes classes de propriétés.

Dans le tableau 4.10, nous donnons, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour trois fractions pétrolières (légère, moyenne et lourde) issues de la distillation du brut d'El-Agreb. Les résultats obtenus pour les différentes propriétés sont comparés à ceux obtenus par les corrélations établies précédemment en fonction du nouveau paramètre Equivalent Carbon Number. Les deux méthodes donnent des résultats qui restent assez proches et ce, malgré l'imprécision de lecture.

TABLEAU 4.10
Comparaison des nomogrammes élaborés avec les corrélations établies
pour le calcul des propriétés de 3 fractions pétrolières d'El Agreb

Propriétés	Méthodes	FP N°19	FP N°33	FP N°48
ECN	Equation (4.15)	9.8	12.9	22.0
T_{cg}	Corrélation fonction de l'ECN	200.0	228.4	295.9
	Nomogramme	199.8	230.0	297.0
	AD (%)	0.1	0.7	0.4
ω	Corrélation fonction de l'ECN	0.394	0.526	0.917
	Nomogramme	0.393	0.525	0.930
	AD (%)	0.2	0.3	1.4
T_c	Corrélation fonction de l'ECN	608.5	683.8	810.8
	Nomogramme	609.0	700.0	804.0
	AD (%)	0.1	2.4	0.8
P_c	Corrélation fonction de l'ECN	24.4	19.7	11.9
	Nomogramme	25.0	19.8	14.0
	AD (%)	2.4	0.7	17.3
V_c	Corrélation fonction de l'ECN	555.2	724.7	1223.6
	Nomogramme	508.0	725.0	1310.0
	AD (%)	8.5	0.0	7.1
$V_{M20^\circ C}$	Corrélation fonction de l'ECN	171.7	216.7	336.0
	Nomogramme	171.0	220.0	360.0
	AD (%)	0.4	1.5	7.1
M	Corrélation fonction de l'ECN	130.9	177.2	313.5
	Nomogramme	130.6	175.0	300.0
	AD (%)	0.2	1.2	4.3
$\sigma_{25^\circ C}$	Corrélation fonction de l'ECN	24.6	28.0	34.6
	Nomogramme	24.6	27.7	34.3
	AD (%)	0.0	1.2	0.7
n_{20}	Corrélation fonction de l'ECN	1.4300	1.4552	1.4882
	Nomogramme	1.4299	1.4550	1.4872
	AD (%)	0.01	0.01	0.07
I	Corrélation fonction de l'ECN	0.257	0.271	0.288
	Nomogramme	0.257	0.270	0.288
	AD (%)	0.01	0.21	0.13
PA	Corrélation fonction de l'ECN	330.6	336.9	357.8
	Nomogramme	330.0	337.0	358.0
	AD (%)	0.2	0.02	0.1

Figure 4.2 Nomogramme de calcul de la température de congélation des fractions pétrolières étroites

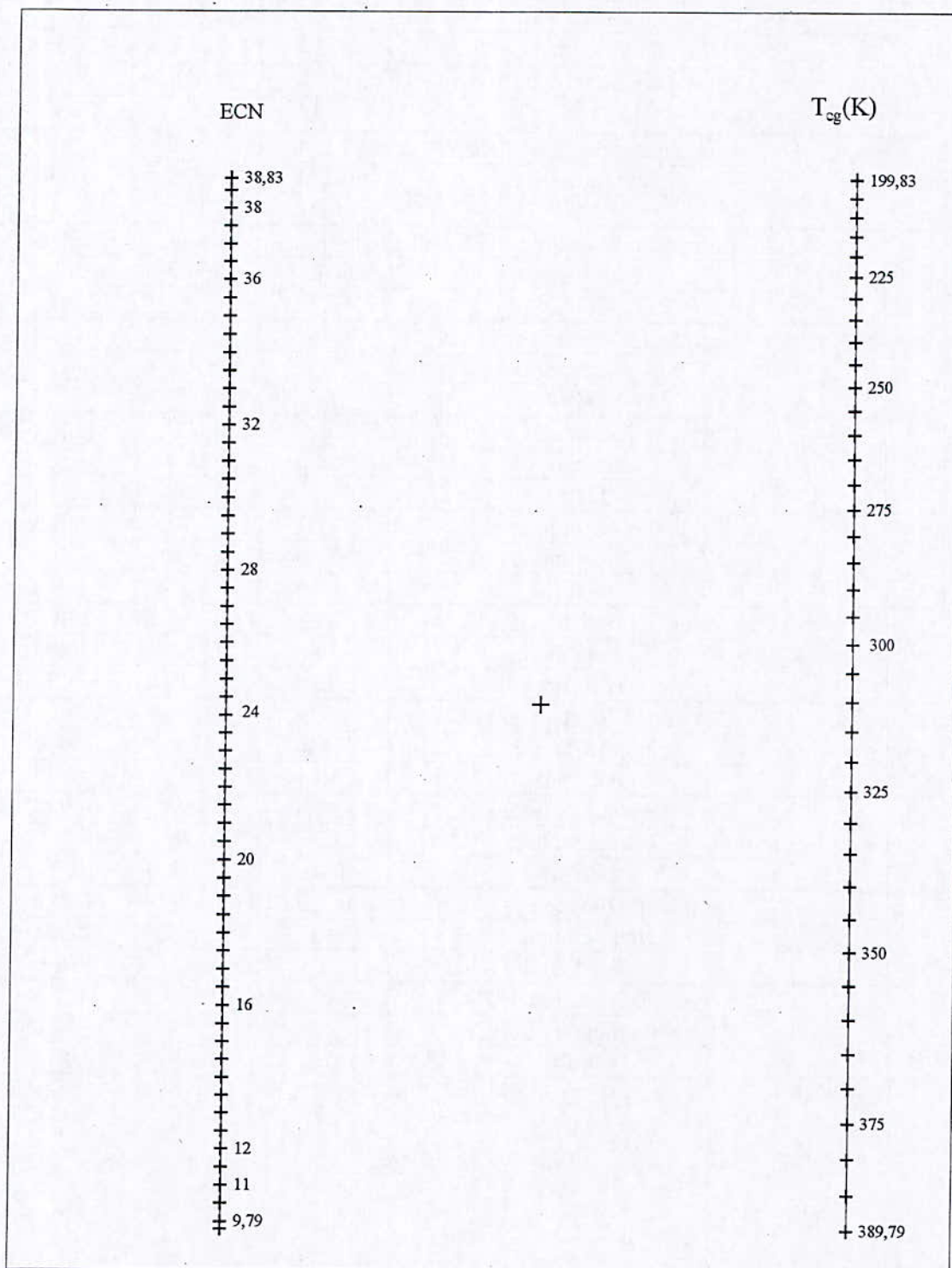


Figure 4.3 Nomogramme de calcul du facteur acentrique des fractions pétrolières étroites

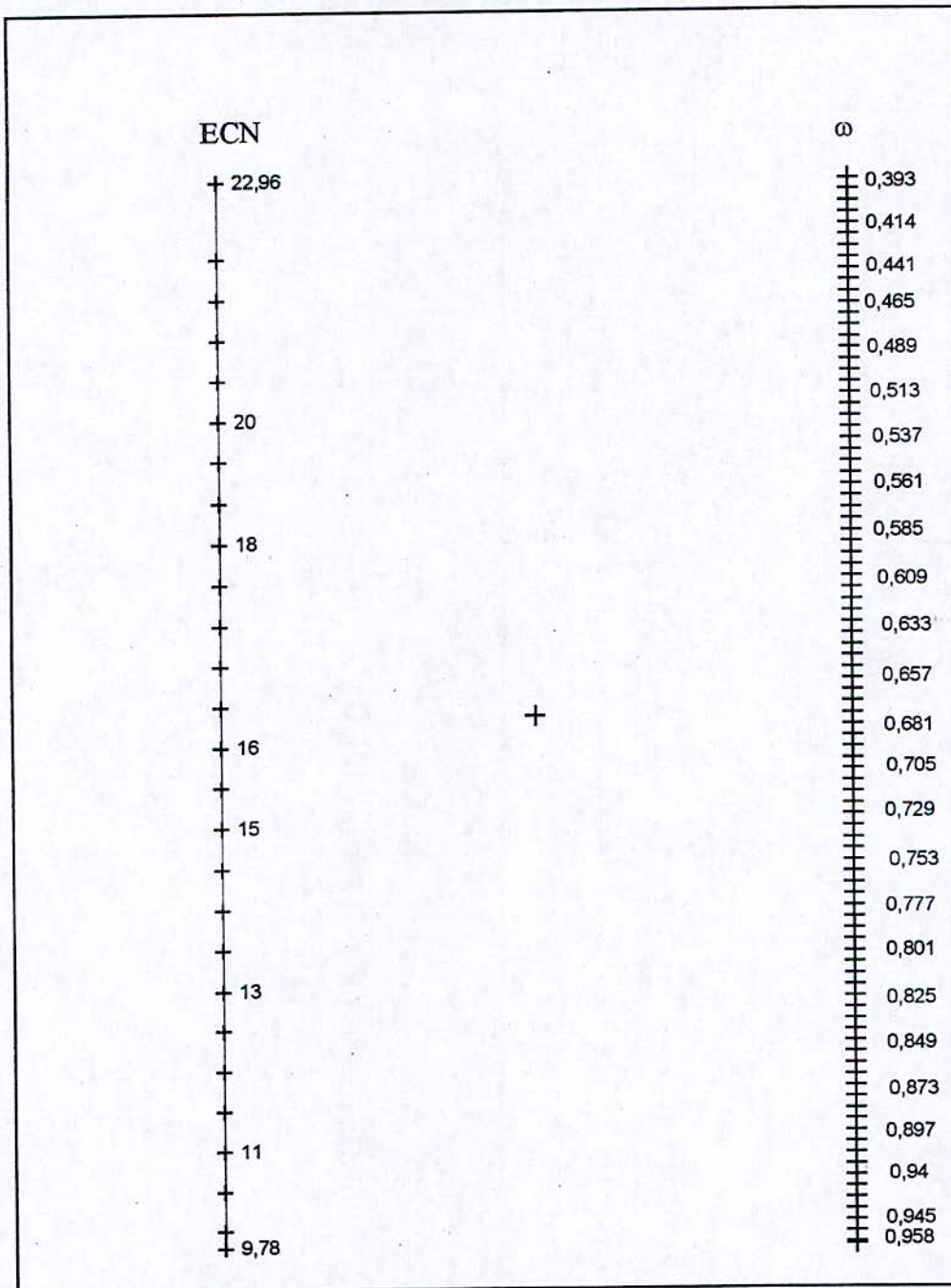


Figure 4.4 Nomogramme de calcul des propriétés critiques des fractions pétrolières étroites

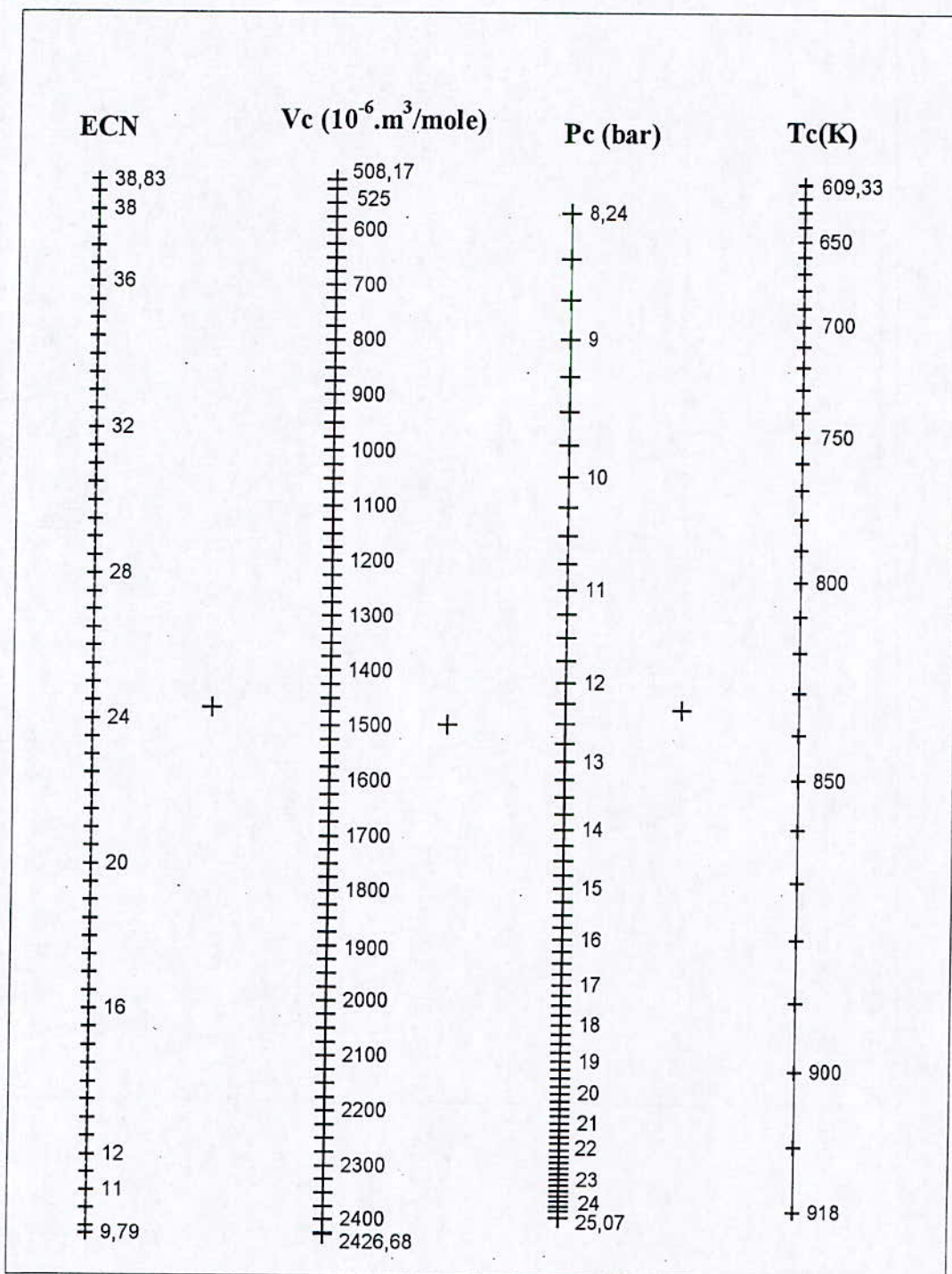


Figure 4.5 Nomogramme de calcul des propriétés de transport des fractions pétrolières étroites

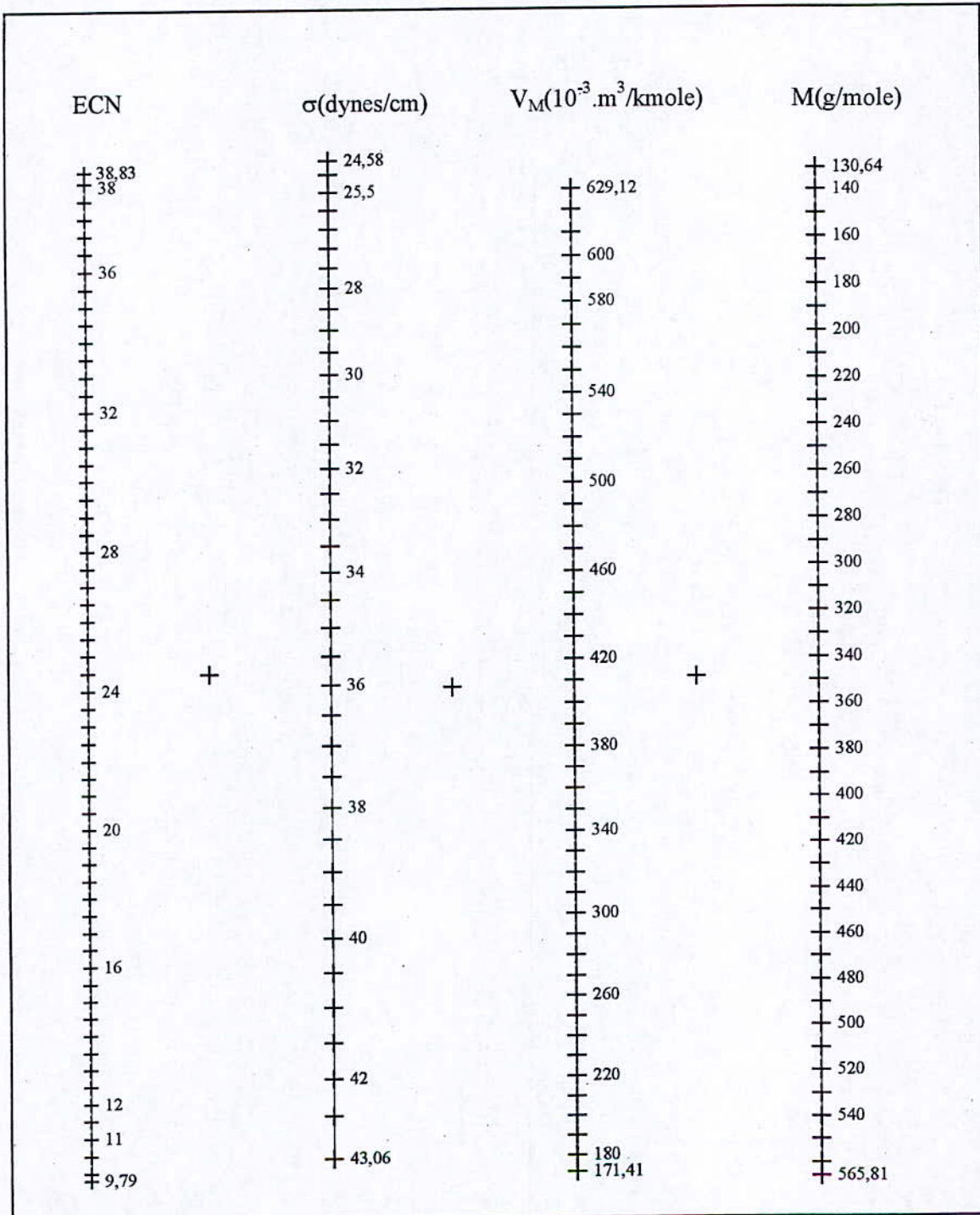


Figure 4.6 Nomogramme de calcul des propriétés optiques des fractions pétrolières étroites

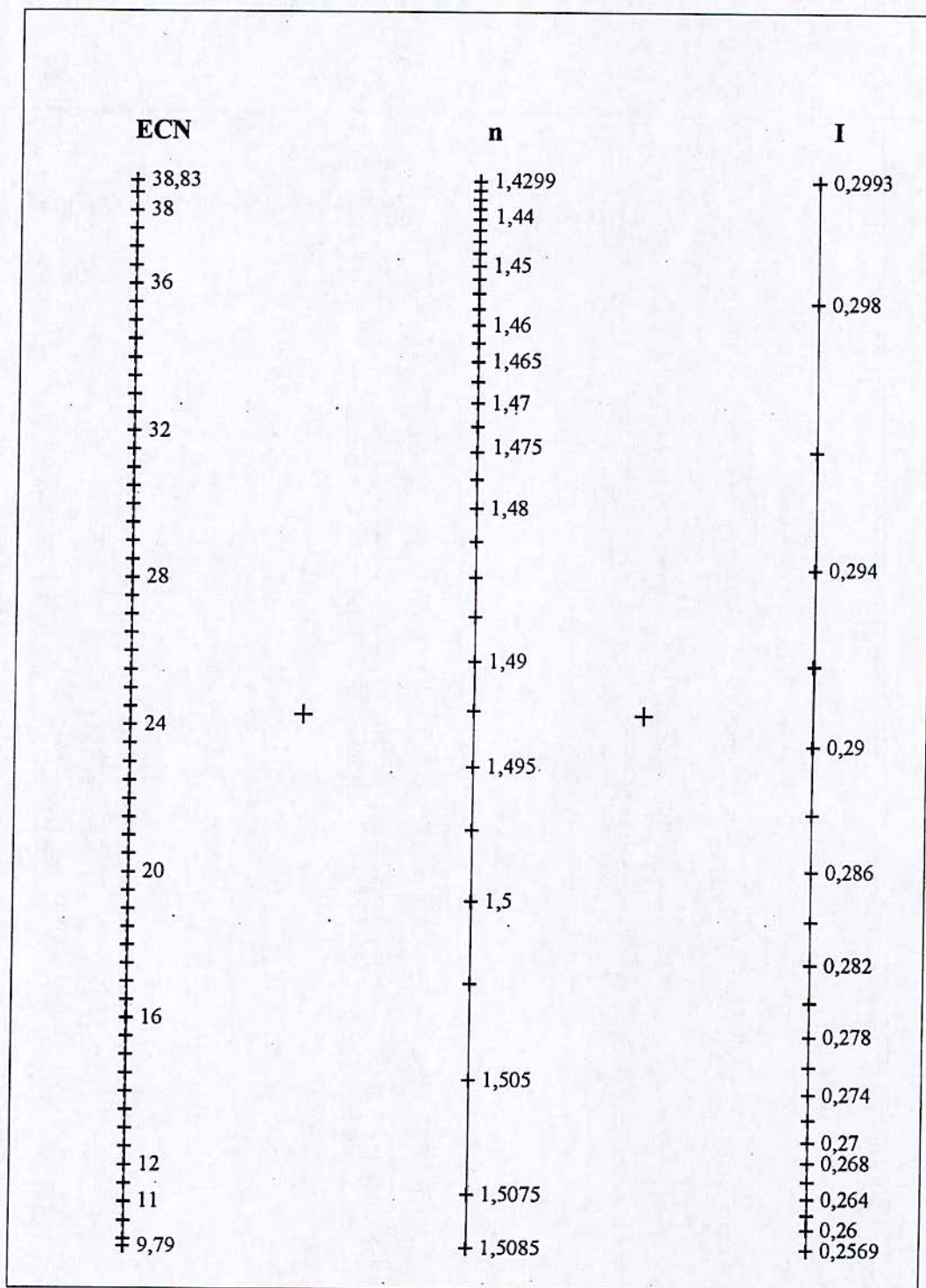
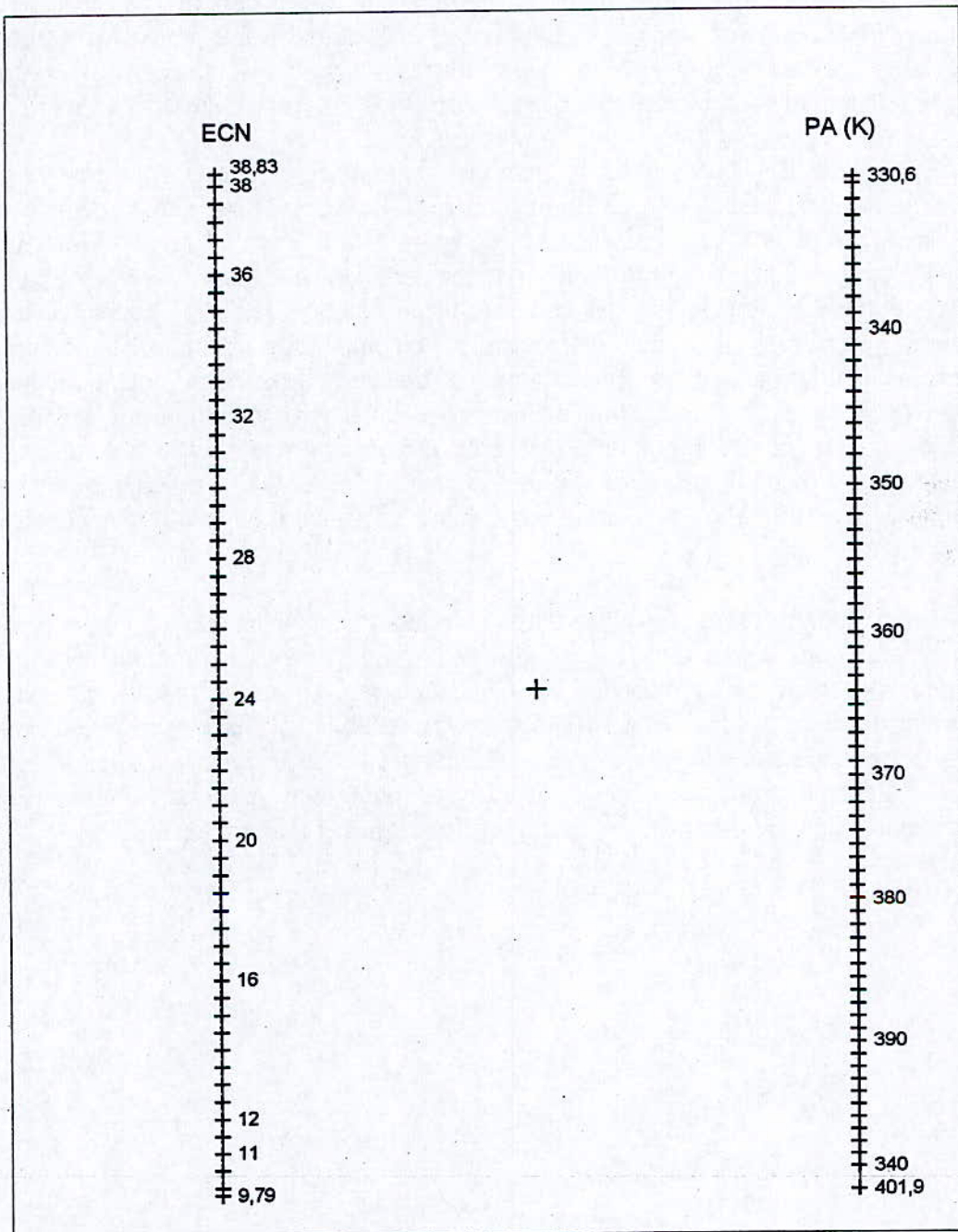


Figure 4.7 Nomogramme de calcul du point d'aniline
des fractions pétrolières étroites



B.6 Conclusion

Pour conclure cette partie de notre recherche, nous pouvons dire que pour la première méthode élaborée, les écarts enregistrés par rapport aux méthodes de référence restent, d'une manière générale, très acceptables et du même ordre de grandeur que ceux fournis par d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. Les écarts les plus élevés peuvent être imputés soit à la composition simulée des fractions, soit aux corrélations de contribution de groupes utilisées pour l'estimation des propriétés des composants des différents mélanges, soit encore à l'hypothèse de l'additivité que nous avons admise pour toutes les propriétés, y compris pour celles dont la propriété d'additivité n'est pas totalement justifiée telles que la température de congélation et les différents facteurs de caractérisation.

S'agissant de la deuxième méthode proposée, celle-ci présente un intérêt supplémentaire du fait qu'elle introduit une nouvelle notion pour caractériser les fractions pétrolières étroites à savoir le Nombre de Carbone Equivalent ECN, au même titre que le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures purs. De plus, sur la base de ce paramètre, il nous a été possible de proposer des corrélations en fonction de l'ECN pour prédire quelques propriétés physiques des fractions étroites, résultat préalablement démontré lors de nombreuses études dans le cas des corps purs. D'une certaine manière, nous pouvons dire que tout au long de cette étude, nous avons en quelque sorte ramené l'étude d'une fraction pétrolière qui est un mélange complexe, à celle d'un hydrocarbure pur de traitement assez aisé. De plus, Les nomogrammes élaborés permettent d'accéder rapidement aux différentes propriétés. Leur utilisation peut d'ailleurs s'étendre aux corps purs et reconstituer ainsi une banque de données.

Enfin, pour terminer, les différentes corrélations et méthodes proposées peuvent être intégrées dans un logiciel de calcul qui permettrait d'accéder rapidement à différentes propriétés des hydrocarbures et de leurs mélanges et ce, sur la base de la connaissance seulement de deux paramètres accessibles expérimentalement, la température d'ébullition et la densité. Un logiciel du même type a d'ailleurs été conçu dans le cadre de la thèse de Magister. Cependant, s'agissant des hydrocarbures purs, le programme établi était limité aux hydrocarbures de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette recherche, nous avons ouvert deux nouvelles pistes de réflexion.

La première a concerné les méthodes de contribution de groupes pour la prédiction de plus d'une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, y compris les fractions pétrolières. Nous avons ainsi procédé à l'établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs de type paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques. Les résultats obtenus ont montré que les corrélations établies sont fiables et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables pour la plupart des propriétés.

Comparées à d'autres méthodes de contribution de groupes de la littérature, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats en termes de déviations standards moyennes.

L'intérêt de ces corrélations réside dans le fait qu'elles permettent d'accéder aux propriétés des hydrocarbures quelle que soit leur structure chimique. En effet, les propriétés de tous les isomères ne sont pas disponibles dans la littérature. De plus, certaines des propriétés, tels que le facteur de caractérisation Kuop, l'indice de corrélation I et le facteur I/d, sont traitées pour la première fois par le principe de contribution de groupes. Il est à noter cependant que notre méthode ne s'applique pas aux structures cycliques condensées et que, les domaines de validité sont définis pour chaque corrélation.

Dans le but d'appliquer les corrélations établies aux fractions pétrolières, nous avons été amenés à élaborer une méthode de caractérisation de ces mélanges complexes qui consiste en la simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples de compositions finies et dont le traitement est assez aisé au moyen des règles de mélanges. Cette procédure a permis de fournir des résultats proches de ceux obtenus par d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

La deuxième piste abordée dans notre recherche est celle de l'Equivalent carbon Number. Dans cette partie, nous avons élaboré de nouvelles corrélations pour la prédiction des propriétés physiques des fractions pétrolières sur la base de l'Equivalent Carbon Number que nous avons défini. La méthode proposée fournit une estimation très acceptable des propriétés les plus importantes des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP des pétroles bruts. De plus, elle nécessite la connaissance uniquement de la température moyenne d'ébullition et de la specific gravity qui sont deux grandeurs facilement accessibles expérimentalement à partir de la distillation TBP. Les valeurs des propriétés estimées par les corrélations proposées concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux quand ceux ci sont disponibles ou avec ceux donnés par les corrélations de la littérature.

La présente recherche vient enrichir la liste des méthodes empiriques existantes dans la littérature et qui visent à approcher les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, notamment celles des fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes. Ces méthodes permettent d'éviter le recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables.

Dans le cas des fractions pétrolières, l'absence de données expérimentales concernant les propriétés étudiées ne nous permet pas d'évaluer la précision des méthodes proposées pour toutes les propriétés. Cependant, la confrontation de ces dernières aux méthodes de la

littérature et particulièrement à celles recommandées, nous amène à conclure quant à la recevabilité de nos équations qui gardent, tout de même, un grand intérêt lorsque des valeurs approximatives sont suffisantes.

Il reste à suggérer d'autres pistes de réflexion notamment, l'application et l'explication thermodynamique des effets de proximité en utilisant les théories UNIFAC et autres. Il sera alors, possible de proposer des corrélations véritablement généralisées pour des mélanges à nombre fini de constituants connus. L'extension aux fractions pétrolières peut, aussi, prendre un autre chemin, celui de la "pseudoisation" proposée par Fredenslund et ses collaborateurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Publications scientifiques

- Aalto, M., K.I. Keskinen., J. Aittamaa., S. Liukkonen., (1996), Fluid Phase Equilibria, 114, 1-19.
- Aasberg-Petersen, K., K. Knudsen et A. Frendenslund., (1991), Fluid Phase Equilibria, 70, 293.
- Aboul-Seoud, A.L., H.M. Moharam., (1999), Chemical Engineering Journal, 72, 253-256.
- Abrams, D.S., J.M. Prausnitz., (1975), Aiche Joournal, 21.
- Adachi, Y., B. C. Y. Lu., H. Sugie., (1983), Fluid Phase Equilibria, 11, 29.
- Ali, J.K., (1994), Fluid Phase Equilibria, 95, 383-398.
- Allan, J. M., A.S. Teja., (1991), The canadian Journal of Chemical Engineering, vol.69, august.
- Aly, F.A., L.L. Lee., (1981), Fluid Phase Equilibria, 6, 169.
- Ambrose, D., (1980), National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 107.
- Ambrose, D., C.L. Young., (1995), J. Chem. Eng. Data, 40, 345-357.
- Ambrose, D., R.J. Townsend., (1963), J. Chem. Soc., .3614-3625.
- Amin, N.B., R.N. Madox., (1980), Hydrocarbon Process., 59, 12, 131.
- Andrade, E.N. da C., (1934), Phil. Mag.,17, 497, ibid, 17, 698.
- Andrews, T. , (1869), Philos. Trans. R. Soc. London, A, 159, 575-590.
- Andrews, T. , (1887), Philos. Trans. R. Soc. London, 178, 45-56.
- Andrews, T. , (1876), Philos. Trans. R. Soc. London, A, 166, 421-449.
- Anon, Penn. State Report, (1978), API-3-78, april 14, corrected as par communication T., Daubert to S. Newman.
- Anselme, M.J., A.S. Teja., (1988), Fluid Phase Equilibria, 40, 127-134.
- Antoine, C., (1888), Comput. Rend., 107, 681, 836.
- Armstrong, G.T., L. Fano., R.S. Jessup., S. Marantz., T.W. Mears et J.A. Walker., (1962), Journal of Chemical and Engineering Data, vol.7, N°1, 107-116.
- Avaullee, L., L. Trassy., E. Neau., J.N. Jaubert., (1997), Fluid Phase Equilibria, 139, 155-170.
- Baltatu, M.E., (1982), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21, 192.
- Basarova.P., V. Svoboda, (1995), Fluid Phase Equilibria, 105, 27-47.
- Beg, S.A., M.B. Amin et I. Hussain., (1988), Chem. Eng. J., 38, 123-136.
- Benson, S.W., F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Hougén, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh., (1969), Chemical Reviews, 69, 279-324.
- Bergman, D.F., M.R. Tek., D.L. Katz., (1977), Project PR 2-29 of Pipelines Research Committee, AGA, Jan.
- Boundi, cité par Hwang, Tsonopoulos, Cunningham et Wilson., (1982), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21.
- Brandes, G., (1958), Erdöl und Kohle, 11 jahr, vol 10.
- Brock. J.R., R.B. Bird., (1955), Aiche Journal, 1, 174-177.

- Burdett, R. A., L. W. Taylor and L. C. Jones, Jr., (1955), *Molecular Spectroscopy*, N°30, Institute of Petroleum, London.
- Cailletet, L.C.R., (1869), *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 68, 395-398.
- Cardozo, R.L., (1986), *Aiche Journal*, 32, 844.
- Cavett, R.H., (1962), *Proc. 27th Meeting, API, San Fransisco*, 351-366.
- Chalakov, G.S., W.A. Wakeham., R.P. Stateva., (1999), *Fluid Phase Equilibria*, 163, 21-42.
- Chang, C.H., X. Zhao., (1990), *Fluid Phase Equilibria.*, 58, 231-238.
- Chen, N.H., (1965), *J. Chem. Eng. Data.*, 10, 207.
- Chueh, P.L., A.C. Swanson., (1973), (a) *Chem. Eng. Progr.*, 69, 7, 83 (b) *Can. J. Chem. Eng.*, 51, 596.
- Chueh, P.L., J.M. Prausnitz., (1967), *Aiche Journal*, 13, 1099.
- Clapeyron, J., (1834), *l'Ecole Polytechnique*, 14, 23, , 153.
- Coniglio, L., J.L. Daridon., (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 139, 15-35.
- Constantinou, L., R. Gani, (1994), *Aiche Journal*, vol 40, n°10, 1697-1710.
- Constantinou, L. R. Gani., J. P. O'Connell, (1995), *Fluid Phase Equilibria*, 103, 11-22.
- Cox, E.R., (1923), *Ind. Eng. Chem.* , 15, 592.
- Daubert, T.E., (1980), *Hydrocarbon Processing*, N°3, 107.
- De la Tour., C., (1822), *Ann. Chim. Phys.*, 21, 127-132.
- Derr, E.L., C.H. Deal., (1969), *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3*.
- Duran, J.L., et al., (1976), *Hydrocarbon Process.*, 55, 8, 153.
- Durand, J.P., (1998), *Analisis Magazine*, 26, N°1, 17-21.
- Edmister, W.C., (1958), *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, *Pet. Refiner*, 37.
- El Hadi. D., F. Souahi., C.E. Chitour, (1994), *Première Conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, Marrakech, Maroc, du 4 au 6 mai.
- Ely, J.F., H.J.M. Hanley., (1981), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 323.
- Ely, J.F., (1982), *Proc. 61st GPA Annual Convention*, Gas Processors Association, Tulsa, OK.
- Ely, J.F., (1984), *Proc. 63st GPA Annual Convention*, Gas Processors Association, Tulsa, OK.
- Escobedo, J., G.A. Mansoori., (1996), *Aiche Journal*, vol.42, N°5.
- Eyring, H., (1936), *J. Chem. Phys.*, 4, 238.
- Fanchi, J.R., (1990), *SPE Reservoir Eng.*, August, 433-436.
- Fedors, R.F., (1974), *Polymer Eng. Sci.*, 14, 147,153.
- Fedors, R.F., (1982), *Chem. Eng. Commun.*, 16, 149.
- Ferguson, A., S.J. Kennedy., (1936), *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1474.
- Gilyazetdinov, L.P., (1995), *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 31, No.3-4, 135-137.
- Gomez-Nieto, M., G. Thodos., (1977), *Canadian Journal of Chemical Engineering.*, 55,445; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 254-259; (1978), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 45.

- Grunberg, L., A.H. Nissan., (1949), *Nature*, 164, 799.
- Hadden, S.T., (1964), Private communication, as recorded in Technical Data Book - Petroleum Refining, American Petroleum Institute, Washington.
- Hakim, D.I., D. Steinberg., L.I. Stiel., (1971), *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 10, 174-175.
- Halm, R.L., L.I. Stiel., (1970), *Aiche Journal*, 16, 3.
- Han, B., D-Y. Peng., (1993), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol.71, april, 332-334.
- Hankinson, R.W., G.H. Thomson., (1979), *Aiche Journal*, 25, 653.
- Heyen, G., (1983), *Proc., Second World Congress Chem. Eng.*, Montreal, October 4-9.
- Hoshino, D., K. Nagahama., M. Hirata., (1982), *Chem. Eng. Japan.*, 15, 153-155.
- Hoshino, D., K. Nagahama., M. Hirata., (1983), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 430.
- Hwang, M.J., W.B. Whiting., (1987), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1758.
- Irving, J.B., (1977), *National Eng. Lab.*, Report N° 631, East Kilbridge, Glaskow, Scotland.
- Ishikawa, T., W. K. Chung and B. C. Y. Lu., (1980), *Aiche Journal*, 26, 372.
- Joback, K.G., (1984), S. M. thesis in Chemical Engineering, Massachuset Institute of Technology, Cambridge, Mass.
- Johnson, A.I., C.J. Huang., (1955), *Can. J. Technol.*, 33, 421.
- Johnson, R.L., H.G. Grayson., (1961), *Petroleum Refiner*, vol.40, N°2, 123.
- Katz, D.L., A. Firoozabadi., (1978), *J. Pet. Technol.*, November, 1649-1655.
- Kay, W.B., (1936), *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1014-1019.
- Kay, W.B., (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1273-1277.
- Kesler, M.G., B.I. Lee., (1976), *Hydrocarbon Processing*, 55, 3, 153-158.
- Klincewicz, K.M., R.C. Reid., (1984), *Aiche Journal*, vol.30, N°1, 137-142.
- Kreglewski, A., B.J. Zwolinski., (1961), *J. Phys. Chem.*, 65, 1050-1051.
- Kreglewski, A., W.B. Kay., (1969), *J. Phys. Chem.*, 73, 33.
- Kubic, W. L. J., (1982), *Fluid Phase Equilibria*, vol.9, 79.
- Kudchadker, A.P., G.H. Alani., B.J. Zwolinsky., (1968), *Chem. Rev.*, 68, 659-735.
- Langmuir, I., (1925), *Colloid Symposium*, Chemical Catalog Co., New York, 48.
- Le Bas, G., (1915), *The Molecular Volumes of Liquids Chemical Compounds*, Longmans, Green, NY.
- Lee, B.I., M.G. Kesler., (1975), *Aiche Journal*, 21, 510-527.
- Li, P., P. S. Ma., J.G. Dai., W. Cao., (1996), *Fluid Phase Equilibria*, 118, 13-26.
- Li, P., P.S. Ma., S.Z. Yi., Z.G. Zhao., L.Z. Cong., (1994), *Fluid Phase Equilibria*, 101, 101-119.
- Li, P., Y.H. Liang., P.S. Ma., C. Zhu., (1997), *Fluid Phase Equilibria*, 137, 63-74.
- Li, C.C., (1972), *Can. J. Chem. Eng.*, 50, 152.
- Lielmezs, J., T.A. Herrick., (1986), *Chem. Eng. J.*, 32, 165-169.

- Lin, H.M., K.C. Chao., (1984), *Aiche Journal*, vol.30, N°6, 981-983.
- Lipkin et Martin, cités par Bentamin, T., S. Brooks., J.R. Kurtz., C.E. Boord. and L. Sherling.,
The chemistry of petroleum Hydrocarbon, vol.11, Reinhold Publicashing Corporation.
- Liu, L., S. Chen., (1996), *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35, N°7, 2484-2486.
- Lu, B.C., (1959), *Chem. Eng.*, 66, 9, 137.
- Luckas, M., K.Lucas., (1986), *Aiche Journal*, vol.32, N°1.
- Lydersen, A.L., (1955), *Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Engineering Experimental Station*
Rept. 3.
- Ma, P., X. Zhao., (1993), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 3180-3183.
- Ma, P.S., P. Li. et al., (1994), *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 45, 1, 112-116.
- Ma, P.S., P. Li. et al., (1993), *Petrochem. Technol. (China)*, 22, 8, 522.
- Macleod, D.B., (1923), *Trans. Faraday. Soc.*, 19, 38.
- Magoulas, K., D. Tassios., (1990), *Fluid Phase Equilibria*, 56, 119.
- Marrero, J., R. Gani., (2001), *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 183-208.
- Marrero-Morejon, J., Pardillo- Fontdevilla, E., (1999), *Aiche Journal*, vol.45, N°3, 615-621.
- Mathews, J.F., (1972), *Chem. Rev.*, 72, 71-100.
- Mehrotra, A.K., (1994), *Can. J. Chem. Eng.*, *ibid*, 72, 554.
- Mehrotra, A.K., (1995), *Chem. Eng. Res. Des.*, 73, 87.
- Mehrotra, A.K., (1991), *Ind. Eng. Chem. Res.*, *ibid*, 30.
- Meissner, H.P., R. Seferian., (1951), *Chem. Eng. Prog.*, 47, 579.
- Miller, D.G., (1963), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2, 78.
- Missenard, F.A., (1965), *C.R.*, 260, 5521.
- Moharam, H.M., R.A. El-Mehaideb., M.A. Fahim., (1995), *Fuel*, 74, 1776.
- Monnery, W.D., A.K. Mehrotra et W.Y. Svrcek., (1991), *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 1213.
- Myrdal, P.B., J.F. Krzyzaniak., E.H. Yalkowsky., (1996), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1788-1792.
- Nerst- Bingham cité par Yaws, C.L., J.W. Miller. And C.R. Shorr., (1976), *Chem. Eng.*, 25.
- Nokay, R., (1959), *Chem. Eng.*, February, 23, 147-148.
- Okeson, K.J., R.L. Rowley., (1991), *Int. J. Thermophys.*, 12, 119.
- Orbey, H., S.I. Sandler., (1993), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol.71.,
June, 437-446.
- Orrick, C., J.H. Erbar., (1974), Private communication, december.
- Othmer, cité par Yaws, C.L., H.C. Yang., X. Pan., (1991), *Chem. Eng.*, 98, 3, 140-151.
- Pardillo- Fontdevilla, E., Gonzalez-Rubio. R., (1998), *Chem. Eng. Comm.*, vol.163, 245-254.
- Patel ., A. Teja., (1982), *Chem. Eng. Sci.*, vol.37, n°3, 463.
- Pedersen, K. S., P. Thomassen., Aa. Fredenslund., (1984), *Ind. Eng. Chem. Process. Des.*
Dev., 23, 566.

- Pedersen, K.S., A. Fredenslund., (1986), Chem. Eng. Sci., 42, 182.
- Pedersen, K.S., A. Fredenslund., (1987), Chem. Eng. Sci., 42, 182-186.
- Pedersen, K.S., T. Lund., Aa. Fredenslund.,(1988), J. Can. Pet. Tech., in Press.
- Pedersen, K.S., A. Fredenslund., P.L. Christensen et P. Thomassen., (1984), Chem. Eng. Sci., vol.39, N°6, 1011-1016.
- Peloksky, A.H., (1966), J. Chem. Eng. Data, 11, 394-397.
- Peneloux, A., E. Rauzy., (1982), Fluid Phase Equilibria, 8, 7.
- Peng, D. Y., D. B. Robinson., (1976), Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59.
- Pitzer, K. S., D.Z. Lippmann., Jr. R. F. Curl., C.M. Huggins., D.E. Petersen., (1955), J. Am. Chem. Soc., 77, 3433.
- Pitzer, K. S., (1955), J. Am. Chem. Soc. , 77, 3427.
- Pitzer, K. S., Jr. R. F. Curl., (1957), J. Am. Chem. Soc., 79, 2369.
- Pitzer, K. S., Jr. R. F. Curl., (1958), Ind. Eng. Chem., 50, 265.
- Quadri, S.K., K.C. Khilar, A.P. Kudchadker., M.J. Patni., (1991), J. Chem. Thermodyn., 23, 67-76.
- Rackett, H.G., (1970), J. Chem. Eng. Data, vol.15, N°4, 514-517.
- Ramsay, W., S. Young., (1887), Philos. Trans. R. Soc. London, A, 178, 57-93.
- Rao, V.K., M.F. Bardon., (1985), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 24, 500-506.
- Redlich, O., J. N. S. Kwong., (1949), Chem. Rev., 44, 233.
- Reidel, L., (1954), Chem. Ing. Tech., 26, 679.
- Riazi, M.R., Al Sahhaf, T.A., (1996), Fluid Phase Equilibria, 117, 217-224.
- Riazi, M.R., Al Sahhaf, T.A., (1995), Ind. Eng. Chem. Res., vol.34, N°11, 4145-4148.
- Riazi, M.R., Daubert, T.E., (1980), Hydrocarbon Processing, 115-16, March.
- Riazi, M.R., T.E. Daubert, (1987), Ind. Eng. Chem. Res., 26, N°4, 755-759.
- Riazi, M.R., T. E. Daubert, (1986), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25.
- Rice, P., A.S. Teja., (1982), J. Colloid Interface Sci., 86, 158-163.
- Riedel, L., (1954), Chem. Ing. Tech., 26, 83-89.
- Rihani, D.N., L.K. Doraiswamy., (1965), Ind. Eng. Chem. Fund., vol.4, N°1, 17.
- Robert, cité par Chitour, C.E., (1983). " *Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*", Edition OPU, Tome 2, Alger.
- Robinson, D.B., D.B. Peng., (1978), Research Report 28, GPA, Tulsa.
- Rogalski, M., E. Neau., (1990), Fluid Phase Equilibria, 56, 59-69.
- Rosenthal, D.J., A.S. Teja., (1989), Aiche Journal, 35, 1829-1834.
- Rowe. A.M., (1978), paper SPE 7475 presented at the 53rd Annual Fall Technical Conference and Exhibition.
- Sanchez, I.C., (1985), Aiche Journal, vol.31, N°9, 1563-1565.
- Sastri, S.R.S., K.K. Rao., (1992), The Chemical Engineering Journal, 50, 9-25.

- Souahi, F., S. Sator et C.E. Chitour, (1998), *Fluid Phase Equilibria*, 153, 73.
- Schmidt, G., H. Wenzel., (1980), *Chem. Eng. Sci.*, vol.35, 1503.
- Schotte, W., (1992), *The Chemical Engineering Journal*, 48, 167-172.
- Shaw, R., (1969), *J. Chem. Eng. Data.*, 14, 461.
- Sim, W.J., T.E. Daubert., (1980), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, vol.19, N°3, 380-393.
- Simrock, K.H., R. Janowsky et A. Ohnorge., (1986), *Chemistry Data Series*, vol. 2, Dechema, Franckort.
- Skander, N., F. Souahi and C. E. Chitour., (2000), *The Arabian journal for science and engineering (Dahran)*, volume 25, Number 1A, january.
- Skander, N., F. Souahi et C.E. Chitour, (1999), *Revue des Editions Entropie*, N°216.
- Smith, R.L., A.S. Teja., W.B. Kay., (1987), *Aiche Journal.*, 33, 232-238.
- Soave, G., (1972), *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197.
- Spencer, C.F., R.P. Danner., (1972), *J. Chem. Eng. Data.*, 17, 236.
- Spencer, C.F., R.P. Danner., T.E. Daubert, (1973), *Aiche Journal*, 19, 522.
- Spencer, F.F., and Danner, R.P., (1973), *J. Chem. Eng. Data*, vol.18,N°2, 230-234.
- Stenby, E.H., R. Amin et J. Jespen., (1993), *Fluid Phase Equilibria*, 82, 149-156.
- Stiel, L.I., G. Thodos., (1962), *Aiche Journal*, 8, 527-529.
- Stipp, G.K., S.D. Bai., L.I. Stiel., (1973), *Aiche Journal*, 19, 227.
- Sugden, S., J. (1924), *Chem. Soc.*, 1177, 125, 32.
- Svoboda, V., P. Dockalova., (1990) *Fluid Phase Equilibria*, 54, 293-299.
- Svrcek, W.Y., A.K. Mehrotra., (1988), *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 323.
- Teja, A.S., D.J. Lee., D. Rosenthal. et M. Anselme., (1990), *Fluid Phase Equilibria*, 56, 153-169.
- Teja, A.S., P. Rice., (1981), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 77.
- Thinh, T.P., T.K. Trong., (1976), *Can. J. Chem. Eng.*, 54, 344.
- Thomas, L.H., (1946), *J. Chem. Soc.*, 573.
- Thomson, G.H., K.R. Brobst., R.W. Hankinson., (1982), *Aiche Journal*, 28, 4, 671-676.
- Trouton, F., (1884), *On Molecular Latent Heat*, *Philos. Mag.*, 18, 54-57.
- Tsonopoulos, C., (1987), *Aiche Journal*, 33, 2080-2083.
- Tu, C-H., (1995), *Chemical Engineering Science*, vol.50, N°22, 3515-3520.
- Twu, C. H., Coom, J. E. et Cunningham, J. R., (1995), *Fluide Phase Equilibria*, 105, 61.
- Twu, C.H., (1984), *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137-150.
- Twu, C.H., (1985), *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, 1287.
- Tyn, M.T., W.F. Calus., (1975), *Processing*, 21, 4, 16.
- Ungerer, P., C. Batut., (1997), *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 52, N°6, Nov-déc.

- Vakili-Nezhaad, G.R., H. Madarress., (2002), Oil and Gas Science and Technology- Rev. IFP., vol.57, N°2, 149-154.
- Van der Waals, J. D., (1873), Doctoral Dissertation, Leiden, Holland.
- Van Velzen, D., R.L. Cardozo. Et H. Langenkamp. , (1972), Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 20.
- Vetere, A., (1973), New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds, Laboratori Ricerche Chimica Industriale, SNAM PROGETTI, San Donato Milanese.
- Vetere, A., (1987), Chem. Eng. J., 34, 151-153.
- Wagner, W., (1973), Cryogenics, 13, 470.
- Wakabayashi, T., (1997), Fuel, vol.76, N°11, 1049-1056.
- Wakeham, W.A., G.St. Cholakov., R.P. Stateva., (2002), J. Chem. Eng. Data., 47, 559-570.
- Walsh.R.P., J.V.Mortimer., (1971), Hydrocarbon Processing, September.
- Wang, L. S., J. Gmehling., (1999), Chemical Engineering Science, vol. 54, N°17.
- Watanasiri, S., V.H. Owens., K.E. Starling. , (1985), Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 24, 294-296.
- Watson, K.M., (1943), Cryogenics, 13, 470-482.
- Watson, K.M., E.F. Nelson., G.B. Murphy., (1937), Ind. And Eng. Chem., 27, 1460.
- Watson, K.M., E.F. Nelson., (1933), Ind. Eng. Chem., vol.25, N°8, 880.
- Whitson, C. H., (1983), SPE Journal, August, 688.
- Whitson, C.H., (1984), SPE Journal, Dec., 685-696.
- Winn, F.W., (1957), Pet. Refiner., 36, 2, 157.
- Wu, G.Z.A., L.I. Stiel., (1985), Aiche Journal, 31, 1632.
- Yamada, T., Gunn, R., (1973), J. Chem. Eng. Data, vol.18, N°2, 234-236.
- Yoneda, Y., (1979), Bull. Chem. Soc. Japan., 52, 1297.
- Young, C.L., (1972), J. Chem. Thermodyn., 4, 65-75.
- Young, S., (1891), J. Chem. Soc., 59, 911-936.

Bases de données consultées

- American Petroleum Institute, (1983), Technical Data Book, Washington, D.C.
- American Petroleum Institute, (1988), Technical Data Book, Washington, D.C.
- DIPPR, (1995), Design Institute of Chemical Engineers, Data Compilation of pure Compound Properties.
- TRC, (1994), Thermodynamics Research Center, Thermodynamic Tables Hydrocarbon, Texas, Engineering Experiment Station, The Texas A & M University System, College Station, Texas.

Ouvrages et thèses consultés

- Ahmed, T., (1989), "*Hydrocarbon Phase Behavior*", Houston, Gulf Publishing Company.
- ASTM, (1981), Annual Book of ASTM Standards, Part 23, ASTM, Philadelphia, PA.
- Bouamra, F., (1990), "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes*", Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.
- Bruhat, G., (1968), "*Thermodynamique*", 6^{ème} Edition, Masson & C^{ie}.
- Bulletin de l'Industrie Pétrolière, (2004), N° 10025 – 3 février.
- Bulletin de l'Industrie Pétrolière, (2003), N° 9889 – 21 juillet.
- Bulletin de l'Industrie Pétrolière, (2003), N°9890 – 22 juillet.
- Bulletin de l'Industrie Pétrolière, (2003), N°9908- 18 Août.
- Chitour, C.E., (1983), "*Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*", Edition OPU, Tome 2, Alger.
- Chitour, C.E., (1998), "*Thermodynamique des fluides réels*", Edition OPU, volume 2.
- Edmister, W. C., B. I. Lee., (1986), "*Applied Hydrocarbon Thermodynamics*", volume 1, Second Edition, Houston, Gulf Publishing Company.
- Favennec, J. P., (2003), "*Les perspectives énergétiques mondiales, le rôle du raffinage dans la satisfaction des besoins d'énergie*", 1^{er} Séminaire International sur l'évolution de l'industrie du raffinage, Boumerdès, 19-20 mai.
- Grand Dictionnaire Encyclopédique Larousse, 1984. Librairie Larousse, Tomes 7, 8, 9 et 10.
- Hougen, O.A., K.M. Watson., R.A. Ragatz., (1959), Chemical Process Principles, Wiley and Sons.
- Khovanski;, G., (1976), "*Eléments de nomographie*", Editions Mir, Moscou.
- Kitous.O., (1990), "*Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières*". Thèse de Magister à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.
- Maxwell, J.B., (1961), "*Data Book on Hydrocarbon*", ed. Van Nostrand.

- Merghache, S., (1995), "*Contribution à l'étude analytique de pétroles bruts à partir de corrélations- Application au pétrole brut HRS162*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.
- Nelson, W.L., (1958), "*Petroleum Refinery Engineering*", Ed. Mc Graw Hill.
- Normand, X., (1977), « *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole* », tome 1, édition Technip.
- Pedersen, K. S., Aa. Fredenslund, P. Thomassen., (1989), "*Properties of oils and natural gases*", Houston, Gulf Publishing Company.
- Reid, R.C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling, (1988), "*The properties of gases and liquids*", 4^{ème} Edition, McGraw- Hill.
- Reid, R.C., J. M. Prausnitz and T.K. Sherwood., 1977. "*The properties of gases and liquids*", 3^{ème} Edition, McGraw- Hill.
- Sarmant, J.P., (1981), "*Dictionnaire de Physique*", Edition Hachette.
- Skander.N., (1997), "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par la méthode de contribution de groupe*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.
- Soreide, I., (1989), Thèse Université de Trondheim.
- Terahi, M., (2003), "*Quelles stratégies d'adaptation des raffineries d'hydroskimming face aux nouvelles spécifications des carburants*", 1^{er} Séminaire International sur l'évolution de l'industrie du raffinage, Boumerdès, 19-20 mai.
- Van Ness, K., H.A. Van Westen., (1954), "*Aspects of the constitution of Mineral oils*", Elsevier Publishing Co., Inc. New York.
- Vidal, J., (1997), "*Thermodynamique- Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière*", Publication de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris.
- Wauquier, J.P., (1994), "*Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication*", Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, Tome 1.
- Wuithier, P., (1972), « *le Pétrole: Raffinage et Génie Chimique* », Tome 1, ed. Technip.
- Zidelkheir, B., (1993) "*Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupe*", Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

ANNEXES

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés thermiques**

	T _b	T _{cg}	ΔH _{v298K}	ΔS _{v298K}	ω
Paramètres					
p	-	-	-	-1,08827E+00	3,64555E-01
a	2,10497E+03	-5,32928E-01	3,98140E+00	3,87008E+01	2,20846E-01
b	-1,77440E-01	3,05306E-01	-1,04126E-01	-2,14360E+00	-5,11881E-02
c	-6,19434E+03	6,06110E-01	7,87237E+00	6,38116E+01	3,49526E-01
d	-	-	-	-	-
m	-2,80170E-01	-4,38977E-01	-1,20399E-01	2,90226E-01	-4,26606E-01
n	-	-	-	-	-
Contributions					
-CH ₃	3,36103E+01	6,80429E-01	2,40567E-01	1,33866E+00	9,27784E-03
-CH ₂ -	6,01945E+00	1,23893E-01	1,19053E-01	3,18151E-01	6,39130E-03
-CH<	-2,28076E+01	-4,92776E-01	6,02534E-02	-6,30972E-01	-1,51598E-04
>C<	-5,10314E+01	-1,30057E+00	-5,53860E-02	-1,73067E+00	-9,22470E-03
=CH ₂	3,29791E+01	6,61299E-01	1,63323E-01	1,19806E+00	6,74079E-03
=CH-	6,33765E+00	2,93538E-01	1,18567E-01	3,12871E-01	6,30614E-03
=C<	-2,11492E+01	-6,60729E-01	1,59184E-01	-3,97192E-01	-1,16318E-03
=C=	7,94780E+00	-2,35470E-01	-	-	1,20166E-02
≡CH	3,27471E+01	6,15015E-01	-	-	-
≡C-	7,19358E+00	9,32368E-02	-	-	-
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃					
C(CH ₃) ₃	-1,73388E+00	3,87264E-01	-2,85760E-01	-5,73654E-01	7,67280E-04
C(CH ₃) ₂	-9,13930E-01	3,57568E-01	-1,91433E-01	-3,96146E-01	6,52209E-04
C(CH ₃)	-5,50980E-01	2,64643E-01	-8,88038E-02	-1,88446E-01	-3,92719E-04
C(CH ₃)C(CH ₃)	7,10180E-01	-1,52738E-01	-3,01832E-03	7,95741E-03	4,68808E-04
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	1,21475E+00	7,38494E-02	-8,65325E-03	9,71082E-03	-7,46184E-04
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	1,82757E+00	2,48059E-03	-5,21660E-02	-1,15351E-01	-9,98538E-04
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	2,12237E+00	9,90933E-02	-3,49965E-02	-4,99918E-02	-1,86599E-03
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	3,45589E+00	-6,34782E-01	4,51564E-02	1,21638E-01	-2,71165E-03
Termes correctifs tenant compte des types de positions					
cis	-1,42400E-01	7,82603E-02	4,16289E-02	3,94470E-03	-4,84188E-03
trans	-2,01200E-01	-6,96987E-02	5,21288E-02	4,84318E-02	-4,89108E-03
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle					
Cycle à 3 atomes de carbone	5,67167E+01	-6,70642E-02	4,18875E-01	2,57654E+00	6,55265E-04
Cycle à 4 atomes de carbone	5,67215E+01	1,14841	4,74070E-01	2,67617E+00	1,71283E-03
Cycle à 5 atomes de carbone	5,67392E+01	1,63831	-8,28247E-02	1,42490E+00	-8,52987E-04
Cycle à 6 atomes de carbone	5,79497E+01	1,31182	-2,91990E-01	8,88745E-01	-6,27030E-03
Cycle à 7 atomes de carbone	5,99484E+01	5,96939E-02	1,08317E-01	1,70844E+00	-9,45887E-03
Cycle à 8 atomes de carbone	6,15173E+01	1,75399E-01	-1,64740E-02	1,34419E+00	-
Cycle à 9 atomes de carbone	6,24661E+01	4,60262E-01	-1,35588E-01	1,02604E+00	-
Cycle à 10 atomes de carbone	6,29563E+01	6,05954E-01	-2,51568E-01	7,07886E-01	-
Cycle à 11 atomes de carbone	6,25620E+01	1,04145	-	3,89735E-01	-
Cycle à 12 atomes de carbone	6,21962E+01	4,11652E-01	-	7,15844E-02	-
Cycle à 13 atomes de carbone	6,18293E+01	7,85851E-01	-	-2,46567E-01	-
Cycle à 14 atomes de carbone	6,10686E+01	5,98616E-01	-	-5,64718E-01	-
Cycle à 15 atomes de carbone	6,05805E+01	5,91201E-01	-	-8,82869E-01	-
Cycle à 16 atomes de carbone	5,99864E+01	6,59633E-01	-	-1,20102E+00	-
Cycle à 17 atomes de carbone	5,92470E+01	6,81649E-01	-	-1,51917E+00	-
Cycle à 18 atomes de carbone	5,83214E+01	6,68171E-01	-	-1,83732E+00	-
Cycle à 19 atomes de carbone	5,76199E+01	-	-	-2,15548E+00	-
Cycle à 20 atomes de carbone	5,66837E+01	-	-	-2,47366E+00	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés thermiques (suite)**

	T_b	T_{cf}	ΔH_{V298K}	ΔS_{V298K}	ω
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique					
Noyau aromatique	5.61560E+01	4.97120E-01	-1.72772E-01	1.24602E+00	-2.23559E-03
Substitution ortho	2.87670E-01	4.03396E-01	-1.53867E-02	-3.19505E-02	1.21668E-04
Substitution méta	7.10900E-02	5.57575E-01	-3.90781E-04	2.31708E-02	2.15093E-03
Substitution para	8.52730E-01	2.45890E-01	-7.30870E-02	-1.86848E-01	5.27444E-03
Substitution 1-2-3	1.29240	5.74670E-01	-3.06678E-03	9.88633E-02	8.47769E-03
Substitution 1-2-4	9.73490E-01	7.93313E-01	-1.32382E-01	-2.65179E-01	1.38235E-02
Substitution 1-3-5	-6.73900E-01	9.72197E-01	-2.09531E-02	7.11658E-02	1.65129E-02
Substitution 1-2-5	1.30243	4.36259E-01	-	-	-
Substitution 1-2-6	1.14308	4.47632E-01	-2.58889E-01	-6.30537E-01	-
Substitution 1-3-4	-3.53680E-01	9.50403E-01	-2.73387E-01	-6.46508E-01	-
Substitution 1-2-4-5	2.40917	4.63746E-01	2.02777E+00	7.20161E+00	2.01362E-02
Substitution 1-2-3-4	4.09709	7.29045E-01	1.19331E+00	3.63008E+00	-
Substitution 1-2-3-5	2.32485	9.25268E-01	8.74677E-01	2.59243E+00	-
Substitution 1-2-3-4-5	7.39249	7.34520E-01	-	-	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des constantes de l'équation d'Antoine**

	A	B	C
Paramètres			
p	-	-6.39092E+01	-2.99739E+02
a	2.58387E+00	4.20006E+02	-1.00187E+00
b	-6.06054E-02	-6.08186E-01	5.62164E-01
c	8.71499E-01	6.18996E+00	5.64487E-01
d	-	5.73533E+00	-
m	4.21086E-01	5.35033E-01	-9.39850E-01
n	-	5.43135E-01	-
Contributions			
-CH ₃	1.73448E+00	6.8929.10-08	5.88819E-01
-CH ₂ -	7.56367E-01	3.00226E+00	3.35815E-02
-CH<	-9.87318E-01	4.64459E+00	-5.33198E-01
=CH ₂	7.87498E-01	1.24790E+00	5.83371E-01
=CH-	1.81649E+00	3.47970E+00	3.36007E-02
=C<	1.38575E-01	5.12940E+00	-5.29313E-01
=C=	-1.48782E+00	-2.49580E+00	-5.05920E-01
≡CH	2.08580E+00	-2.62286E+00	5.77566E-01
≡C-	1.19894E+00	5.98835E+00	-2.03325E-02
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃			
C(CH ₃) ₃	-6.82032E-01	-2.50633E+00	2.83569E-02
C(CH ₃) ₂	-9.85599E-01	-2.16962E+00	1.71423E-02
C(CH ₃)	-2.83699E-01	-5.36343E-01	1.39463E-03
C(CH ₃)C(CH ₃)	-2.09644E-01	-1.45543E-01	1.00117E-02
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	3.24670E-01	8.24569E-01	8.62890E-04
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	-2.29982E-01	-4.99277E-01	6.36498E-03
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	8.91954E-01	1.95934E+00	-6.15629E-03
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	6.37421E-01	2.11546E+00	2.14125E-03
Termes correctifs tenant compte des types de positions			
cis	-2.38512E+00	-2.35800E-01	3.94133E-03
trans	-2.31242E+00	-2.25200E-01	3.36531E-03
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle			
Cycle à 3 atomes de carbone	-3.53275E-01	3.97304E-01	1.09544E+00
Cycle à 4 atomes de carbone	5.75354E+01	-7.82558E+00	1.14408E+00
Cycle à 5 atomes de carbone	5.99933E+01	-9.10967E-01	1.13921E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	6.96550E+01	-5.71206E+00	1.09916E+00
Cycle à 7 atomes de carbone	7.09048E+01	-3.18232E+00	1.14237E+00
Cycle à 8 atomes de carbone	6.63531E+01	-6.57752E+00	1.13864E+00
Cycle à 9 atomes de carbone	6.72452E+01	-5.15970E+00	-
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique			
Noyau aromatique	-5.12088E+00	-7.09717E+00	1.11701E+00
Substitution ortho	-2.38315E-01	4.89802E-01	2.17727E-02
Substitution méta	1.01615E+00	2.61175E+00	-1.64728E-02
Substitution para	-1.38849E-01	1.65185E+00	-1.79206E-02
Substitution 1-2-3	1.70280E+00	5.44540E+00	2.00741E-02
Substitution 1-2-4	3.87646E+00	9.54081E+00	-4.77312E-02
Substitution 1-3-5	2.34858E+00	4.24952E+00	7.97373E-03
Substitution 1-2-5	1.56677E+01	1.81964E+01	-6.97842E-01
Substitution 1-2-6	7.18176E-01	3.79185E+00	2.44733E-02
Substitution 1-2-4-5	2.17652E+00	7.00414E+00	3.13311E-02
Substitution 1-2-3-4	1.74533E+00	7.88815E+00	4.18774E-02
Substitution 1-2-3-5	2.13140E+00	7.14965E+00	3.28975E-02

Paramètres des équations (3.2) à (3.7) pour le calcul de la tension de vapeur à 37.8°C

Paramètres	Eq.(3.2)	Eq.(3.3)	Eq.(3.4)	Eq.(3.5)	Eq.(3.6)	Eq.(3.7)
a'	1.65285E+00	2.02699E+01	-1.86414E-03	2.75574E+00	-1.49124E+02	-4.08800E-04
b'	-2.84681E-01	5.67035E+00	1.07855E+00	9.08104E+00	-8.03530E+01	5.25972E-01
c'	1.59347E+00	-	-1.90467E+00	-1.07081E+02	-1.61998E+02	-5.77.10-05
d'	-1.89858E-03	-	2.31796E+01	-1.00128E+03	-2.45576E+01	9.54564E-02
e'	6.33142E-01	-	2.23192E+00	6.77433E+02	-1.00564E+02	-2.07.10-06
f'	1.00775E-01	-	-1.70421E+02	2.12209E+04	-3.88259E+00	6.19487E-03
g'	1.26595E-01	-	1.59065E+01	6.18428E+04	-3.32813E+01	-
h'	3.13882E-02	-	1.87208E+02	7.13446E+04	-2.44624E-01	-
i'	1.26013E-02	-	2.30249E+02	2.97875E+04	-4.52779E+00	-
j'	2.20656E-03	-	1.94203E+02	-	-	-
k'	4.96805E-04	-	1.36716E+02	-	-	-

Paramètres des équations (3.8) à (3.13) pour le calcul de la tension de vapeur à 37.8°C

Paramètres	Eq.(3.8)	Eq.(3.9)	Eq.(3.10)	Eq.(3.11)	Eq.(3.12)	Eq.(3.13)
a'	1.25010E+00	-4.87950E-04	-9.29484E-03	-9.63658E-01	2.92516E+00	-2.98503E+02
b'	8.36521E-01	-1.56423E+01	4.33091E+00	2.19532E-01	1.47851E+00	-5.41089E+03
c'	-	1.02819E+00	-5.81872E+01	5.39913E+00	-2.26925E+00	-2.44832E+03
d'	-	7.44922E+01	-6.44602E+01	2.49559E+00	5.08467E-01	7.44148E+02
e'	-	-1.39236E+01	1.76247E-04	-2.40260E+00	1.59866E+00	-3.20220E+03
f'	-	-1.30983E+02	-	-1.36864E+00	-1.64271E+00	-
g'	-	5.31081E+01	-	-	-7.56770E-01	-
h'	-	1.05759E+02	-	-	1.94469E+00	-
i'	-	-5.11227E+01	-	-	1.77007E+00	-
j'	-	-4.27929E+01	-	-	5.50996E-01	-

Paramètres des équations (3.14) à (3.17) pour le calcul de la tension de vapeur à 37.8°C

Paramètres	Eq.(3.14)	Eq.(3.15)	Eq.(3.16)	Eq.(3.17)
a'	-8.06.10-05	-6.62121E-02	1.02.10-06	-2.12.10-08
b'	-3.44614E+02	-1.67745E+00	-3.54214E-01	3.58559E-01
c'	5.26088E-01	-1.68306E+01	2.83754E+02	6.39.10+08
d'	-9.06666E-01	-8.20244E+01	-2.19.10+06	-1.06.10-09
e'	-1.69870E+02	-1.90324E+02	-3.87.10-20	-6.40.10-19
f'	-	-1.85526E+02	-	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés critiques et de transport**

	T _c	P _c	V _c	d ₂₀	V _M	σ _{20PC}
Paramètres						
p	-	3.76621E-01	-	-	-	5.14717E-03
a	3.75032E-02	2.32562E-01	-	-3.91046E-01	-1.68509E+01	-1.34872E+01
b	-3.52119E-03	3.05702E-02	5.32007E+00	3.49011E-01	8.94240E-01	1.99605E+00
c	6.74016E-01	6.20589E-02	-	-	-	-
d	-	-	-	-	-	-
m	1.91890E-01	8.29137E-01	-	-	-	-
n	-	-	-	-	-	-
Contributions						
-CH ₃	1.99670E-01	1.98848E-05	1.31664E+01	6.53292E-01	4.41078E+01	-3.60004E+00
-CH ₂ -	9.15532E-02	1.12008E-01	1.06879E+01	4.67606E-02	1.83338E+01	8.25009E+00
-CH<	-6.11156E-02	2.01649E-01	5.15453E+00	-5.76890E-01	-1.40334E+01	2.00633E+01
>C<	-2.48688E-01	2.45728E-01	-9.39285E-01	-1.20711	-4.89585E+01	3.02211E+01
=CH ₂	1.89248E-01	1.11136E-02	1.18505E+01	6.52976E-01	4.48161E+01	-4.87426E+00
=CH-	7.10096E-02	5.37104E-02	8.20223E+00	3.46579E-02	1.42536E+01	1.11448E+01
=C<	-5.34718E-02	1.15424E-01	4.70117E+00	-5.89958E-01	-1.87630E+01	2.37906E+01
=C=	4.92851E-02	-2.22262E-02	9.52029E+00	2.10506E-02	9.58008E+00	1.98993E+01
≡CH	2.02609E-01	3.96981E-07	9.02010E+00	6.39500E-01	3.80555E+01	-
≡C-	6.07703E-02	3.42040E-02	6.68835E+00	2.28269E-02	1.06352E+01	-
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃						
C(CH ₃) ₃	3.53048E-02	3.73376E-02	4.22093E+00	4.01010E-02	1.66121E+01	-8.29792E+00
C(CH ₃) ₂	7.25627E-03	8.81017E-03	1.82988E+00	1.99574E-02	8.54753E+00	-5.42904E+00
C(CH ₃)	-6.78177E-03	-1.62746E-02	-1.02605E-01	4.70667E-03	2.41638E+00	-5.40113E-01
C(CH ₃)C(CH ₃)	1.72578E-03	6.44537E-04	5.58189E-01	2.08435E-03	6.32070E-01	-4.91464E-01
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	6.58727E-03	-9.25088E-03	3.74734E-01	1.44740E-04	-1.91800E-01	3.48784E+00
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	-1.37746E-02	-1.15443E-02	-4.72746E-01	-5.22518E-03	-2.43714E+00	3.61863E+00
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-1.13700E-02	-4.75291E-02	-6.13219E-01	-4.61323E-03	-2.04880E+00	6.67903E+00
C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃	-2.57257E-02	-5.68499E-02	-1.08514E+00	-1.03234E-02	-3.78122E+00	1.17050E+01
Termes correctifs tenant compte des types de positions						
cis	7.68223E-03	2.14235E-02	1.54374E+00	2.37399E-03	1.36244E+00	-6.47076E-01
trans	2.00218E-02	5.62534E-02	1.67532E+00	4.04111E-03	1.99634E+00	-5.40387E+00
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle						
Cycle à 3 atomes de carbone	1.33081E-01	-3.36020E-01	-1.46258E+00	1.21925	5.61678E+01	-1.05550E+01
Cycle à 4 atomes de carbone	1.12379E-01	-3.63950E-01	-3.09044E+00	1.19909	4.89982E+01	-1.15188E+01
Cycle à 5 atomes de carbone	1.12121E-01	-2.91276E-01	-3.10119E+00	1.20410	4.80489E+01	1.28618E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	7.88993E-02	-3.04600E-01	-4.96039E+00	1.18562	4.06182E+01	5.31337E+00
Cycle à 7 atomes de carbone	-2.96855E-02	-4.40665E-01	-7.33493E+00	1.14001	2.58967E+01	2.27374E+01
Cycle à 8 atomes de carbone	-8.32130E-02	-4.69314E-01	-8.81242E+00	1.13091	2.22592E+01	-
Cycle à 9 atomes de carbone	-1.38309E-01	-4.88434E-01	-1.02899E+01	1.12504	1.98859E+01	-
Cycle à 10 atomes de carbone	-1.82415E-01	-4.85558E-01	-1.17674E+01	1.12153	1.84310E+01	-
Cycle à 11 atomes de carbone	-	-	-	1.11894	1.73393E+01	-
Cycle à 12 atomes de carbone	-	-	-	1.11816	1.69495E+01	-
Cycle à 13 atomes de carbone	-	-	-	1.11867	1.70658E+01	-
Cycle à 14 atomes de carbone	-	-	-	1.11929	1.72249E+01	-
Cycle à 15 atomes de carbone	-	-	-	1.12084	1.77455E+01	-
Cycle à 16 atomes de carbone	-	-	-	1.12262	1.83541E+01	-
Cycle à 17 atomes de carbone	-	-	-	1.12462	1.90514E+01	-
Cycle à 18 atomes de carbone	-	-	-	1.12685	1.98379E+01	-
Cycle à 19 atomes de carbone	-	-	-	1.12931	2.07142E+01	-
Cycle à 20 atomes de carbone	-	-	-	1.13200	2.16811E+01	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés critiques et de transport (suite)**

	T _c	P _c	V _c	d ₂₀	V _M	σ _{20°C}
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique						
Noyau aromatique	1.09046E-01	-2.45525E-01	4.44276E+00	1.20018	4,45403E+01	8.73425E+01
Substitution ortho	-3.65254E-03	2.57744E-02	-4.08265E+00	5.95223E-03	2,54983E+00	4.94514E+00
Substitution méta	6.98374E-03	4.87704E-02	-3.86336E+00	1.15111E-02	4,90251E+00	-2.65087E+01
Substitution para	1.10481E-02	5.96276E-02	-3.70672E+00	1.24819E-02	5,44357E+00	-4.10662E+01
Substitution 1-2-3	2.28164E-02	6.55366E-02	-2.56483E+00	1.59014E-02	7,17371E+00	1.07349E+02
Substitution 1-2-4	4.09258E-02	1.14323E-01	-2.62311E+00	2.10110E-02	8,88411E+00	-1.28212E+01
Substitution 1-3-5	6.20632E-02	1.30913E-01	-2.56483E+00	2.43517E-02	1,11715E+01	-4.56259E+01
Substitution 1-2-5	-	-	-	1.33045E-02	5,92909E+00	-
Substitution 1-2-6	3.68598E-02	1.26470E-01	-2.73968E+00	1.13885E-02	5,28811E+00	-
Substitution 1-3-4	3.67809E-02	1.26470E-01	-2.73968E+00	1.95087E-02	1,06117E+01	-
Substitution 1-2-4-5	7.41083E-02	1.43832E-01	-1.71712E+00	3.13636E-02	1,36847E+01	1.03502E+02
Substitution 1-2-3-4	5.30596E-02	1.76744E-01	-1.71712E+00	2.31769E-02	1,04805E+01	-
Substitution 1-2-3-5	5.70868E-02	1.76744E-01	-1.71712E+00	2.99362E-02	1,30966E+01	-
Substitution 1-2-3-4-5	-	-	-	3.21448E-02	1,41122E+01	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés optiques**

	n_{20}	I
Paramètres		
p	-	9.97818E+00
a	1.02608E+00	3.63704E+05
b	2.23899E+00	-1.34807E+03
c	2.06953E+00	4.47270E+06
d	3.12077E+00	-1.19750E+03
m	9.42156E-01	-1.36506E+00
n	1.02341 ^E +00	-1.65795 ^E +01
Contributions		
-CH ₃	1.59113E+00	-1.73997E-01
-CH ₂ -	1.30193E+00	5.23309E-01
-CH<	9.20508E-01	2.12424E+00
>C<	5.02122E-01	3.91592E+00
=CH ₂	1.48526E+00	-1.64137E-01
=CH-	1.12031E+00	1.19728E+00
=C<	7.24162E-01	3.08690E+00
=C=	9.28535E-01	2.85119E+00
≡CH	1.3996288	-5.77688E-01
≡C-	0.99731719	1.66998 ^E +00
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃		
C(CH ₃) ₃	2.00597E-01	-1.61553E+00
C(CH ₃) ₂	1.13236E-01	-9.42123E-01
C(CH ₃)	2.78422E-02	-2.88571E-01
C(CH ₃)C(CH ₃)	8.41431E-03	-4.18338E-02
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	-8.41619E-03	1.30256E-01
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	-8.75599E-03	-2.12830E-01
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-3.58531E-02	3.32240E-01
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	-6.25230E-02	4.75670E-02
Termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	1.71042E-02	3.68380E-02
trans	2.63148E-02	-8.02791E-02
Cycle à 3 atomes de carbone		
Cycle à 3 atomes de carbone	4.74141E-01	-2.38277E+00
Cycle à 4 atomes de carbone		
Cycle à 4 atomes de carbone	3.62362E-01	-1.12038E+00
Cycle à 5 atomes de carbone		
Cycle à 5 atomes de carbone	3.95065E-01	-6.07989E-01
Cycle à 6 atomes de carbone		
Cycle à 6 atomes de carbone	2.70386E-01	2.77939E+00
Cycle à 7 atomes de carbone		
Cycle à 7 atomes de carbone	-3.40596E-03	6.24364E+00
Cycle à 8 atomes de carbone		
Cycle à 8 atomes de carbone	-7.89874E-02	1.46886E+01
Cycle à 9 atomes de carbone		
Cycle à 9 atomes de carbone	-1.30017E-01	2.65938 ^E +01
Cycle à 10 atomes de carbone		
Cycle à 10 atomes de carbone	-1.68471E-01	3.84727 ^E +01
Cycle à 11 atomes de carbone		
Cycle à 11 atomes de carbone	-2.09367E-01	5.09464 ^E +01
Cycle à 12 atomes de carbone		
Cycle à 12 atomes de carbone	-2.21684E-01	5.35118 ^E +01
Cycle à 13 atomes de carbone		
Cycle à 13 atomes de carbone	-2.24070E-01	5.29898 ^E +01
Cycle à 14 atomes de carbone		
Cycle à 14 atomes de carbone	-2.13904E-01	4.93806 ^E +01
Cycle à 15 atomes de carbone		
Cycle à 15 atomes de carbone	-2.01757E-01	4.58045 ^E +01
Cycle à 16 atomes de carbone		
Cycle à 16 atomes de carbone	-1.73491E-01	3.93303 ^E +01
Cycle à 17 atomes de carbone		
Cycle à 17 atomes de carbone	-1.56520E-01	3.59399E+01
Cycle à 18 atomes de carbone		
Cycle à 18 atomes de carbone	-1.37602E-01	3.26425 ^E +01
Cycle à 19 atomes de carbone		
Cycle à 19 atomes de carbone	-1.16749E-01	2.94533 ^E +01
Cycle à 20 atomes de carbone		
Cycle à 20 atomes de carbone	-7.61480 ^E -02	2.39764 ^E +01

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés optiques (Suite)**

	n_{20}	I
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	2.49869E-01	9.15520E+01
Substitution ortho	5.49397E-02	1.50047E+01
Substitution méta	9.48328E-02	1.19657E+01
Substitution para	9.98501E-02	1.36120E+01
Substitution 1-2-3	1.18165E-01	2.65694E+01
Substitution 1-2-4	1.49053E-01	2.01392E+01
Substitution 1-3-5	2.12942E-01	1.53820E+01
Substitution 1-2-5	5.14244E-02	6.33411E+01
Substitution 1-2-6	8.77711E-02	2.35815E+01
Substitution 1-3-4	1.86483E-01	2.61149E+01
Substitution 1-2-4-5	2.08723E-01	4.04895E+01
Substitution 1-2-3-4	1.38099E-01	5.49143E+01
Substitution 1-2-3-5	1.91851E-01	4.24739E+01
Substitution 1-2-3-4-5	1.45907E-01	6.94791E+01

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés thermodynamiques**

	Cp°_{298K}	$H^{\circ}_{f, 298K}$	S°_{298K}	PCS_{298K}	PCI_{298K}
Paramètres					
p	2.05738E+01	-	-	-	-
a	5.15200E+00	-6.30864E+01	-	-6.02477E+02	-1.16761E+03
b	-	1.90107E+00	1.98165E+01	5.79411E+01	1.93641E+01
c	-	-	-	4.31361E+01	-
d	-	-	-	-	-
m	-	-	-	1.00110E+00	-
n	-	-	-	-	-
Contributions					
-CH ₃	2.92994E+00	-6.01248E+00	5.91548E+00	1.06312E+01	6.71407E+01
-CH ₂ -	4.42889E+00	-1.07976E+01	1.97121E+00	6.45085E+00	3.13710E+01
-CH<	6.22361E+00	-1.43220E+01	-2.12127E+00	2.38423E+00	-3.57774E+00
>C<	8.12510E+00	-1.85106E+01	-6.98430E+00	-1.66959E+00	-3.84630E+01
=CH ₂	2.31922E+00	2.66224E+01	5.50217E+00	9.80E+00	6.37952E+01
=CH-	3.03003E+00	2.07628E+01	1.85195E+00	5.64E+00	2.82087E+01
=C<	5.03848E+00	1.29579E+01	-2.02895E+00	1.48E+00	-7.29766E+00
=C=	3.19435E+00	7.58886E+01	1.38833E+00	5.50E+00	2.82801E+01
≡CH	2.12226E+00	75.52943609	5.301708028	9.31926145	62.8286803
≡C-	2.53141E+00	60.5450943	1.547652416	4.95317804	25.6456477
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃					
C(CH ₃) ₃	-9.23274E-01	-7.04915E+00	-7.32955E-01	-2.93178E-01	-1.95898E+00
C(CH ₃) ₂	-3.93574E-01	-3.84117E+00	-4.88731E-01	-1.51387E-01	-1.06053E+00
C(CH ₃)	-7.18635E-02	-1.23711E+00	-1.87595E-01	-5.27414E-02	-3.41103E-01
C(CH ₃)C(CH ₃)	-1.15680E-01	1.19322E-01	3.40334E-02	-1.38078E-02	-1.58034E-01
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	9.56817E-02	7.89170E-01	1.68815E-02	-1.01911E-02	-9.84510E-02
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	4.10485E-02	3.28937E+00	-1.67964E-01	3.40412E-02	5.12002E-02
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	3.57302E-01	2.55880E+00	-1.84912E-01	-1.35167E-02	-6.69107E-02
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	8.50234E-01	4.82755E+00	-1.20674E-01	5.46454E-02	2.32719E-01
Termes correctifs tenant compte des types de positions					
cis	-1.80366E-01	-9.50314E-01	-1.62395E-01	1.26E-01	5.77224E-01
trans	1.01750E+00	3.07938E+00	-3.30325E-01	-6.07E-02	-4.06724E-01
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle					
Cycle à 3 atomes de carbone	-6.50721E+00	82.02535659	6.516064798	6.743564926	6.45576E+01
Cycle à 4 atomes de carbone	-7.15733E+00	82.05996488	5.770221171	6.751800589	6.46930E+01
Cycle à 5 atomes de carbone	-7.24231E+00	39.4955336	5.20552861	5.969033837	6.13331E+01
Cycle à 6 atomes de carbone	-8.84881E+00	25.34682418	3.599250597	5.74783652	6.00523E+01
Cycle à 7 atomes de carbone	-9.37176E+00	46.64497029	3.476528134	6.207328109	6.22808E+01
Cycle à 8 atomes de carbone	-1.10491E+01	54.12864705	2.736615289	6.35174365	6.31447E+01
Cycle à 9 atomes de carbone	-	60.50768274	-	6.473105338	6.38898E+01
Cycle à 10 atomes de carbone	-	59.99586226	-	6.474736644	6.40101E+01
Cycle à 11 atomes de carbone	-	57.59037138	-	6.443525019	6.39600E+01
Cycle à 12 atomes de carbone	-	41.66617793	-	5.995623519	6.17253E+01
Cycle à 13 atomes de carbone	-	43.94226109	-	6.217548023	6.30076E+01
Cycle à 14 atomes de carbone	-	58.52720184	-	5.83337163	6.11086E+01
Cycle à 15 atomes de carbone	-	36.60638546	-	6.067692654	6.24528E+01
Cycle à 16 atomes de carbone	-	36.72578844	-	-	-
Cycle à 17 atomes de carbone	-	25.11495534	-	-	-
Cycle à 18 atomes de carbone	-	-	-	-	-
Cycle à 19 atomes de carbone	-	-	-	-	-
Cycle à 20 atomes de carbone	-	-	-	-	-

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés thermodynamiques (suite)**

	$C_p^{\circ}_{298K}$	$H^{\circ}_{f, 298K}$	S°_{298K}	PCS_{298K}	PCI_{298K}
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique					
Noyau aromatique	-6.54817E+00	-53.29331	2.84087	4.21698	5.23567E+01
Substitution ortho	3.05771E-01	-0.58614	-0.29342	-0.08695	-5.93634E-01
Substitution méta	-6.07989E-01	-2.71902	-0.06292	-0.12025	-8.07134E-01
Substitution para	-7.21164E-01	-1.99492	-0.27949	-0.10994	-6.90721E-01
Substitution 1-2-3	6.27126E-01	-0.40252	-0.82788	-0.16594	-1.19954E+00
Substitution 1-2-4	-1.36979E-01	-2.87548	-0.14188	-0.19971	-1.30722E+00
Substitution 1-3-5	-1.08950E+00	-4.86907	-0.55620	-0.22644	-1.48986E+00
Substitution 1-2-5	-1.29063E-01	-1.98367	0.02165	-0.16686	-1.13611E+00
Substitution 1-2-6	8.55515E-01	1.14492	-0.76788	-0.12697	-8.79783E-01
Substitution 1-3-4	-2.32982E-01	-2.75933	-0.17011	-0.20565	-1.44985E+00
Substitution 1-2-4-5	6.44205E-01	-5.71982	-0.96109	-0.43597	-2.74031E+00
Substitution 1-2-3-4	1.15476E+00	0.14591	-1.06002	-0.24160	-1.70980E+00
Substitution 1-2-3-5	4.63807E-01	-3.47017	-0.75624	-0.29369	-1.97176E+00
Substitution 1-2-3-4-5	1.60815E+00	-1.20431	-1.71990	-0.36589	-2.46841E+00

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés spécifiques**

	Kuop	I/d
Paramètres		
p	-	-
a	1.22037E+01	-1.04249E+02
b	2.07744E-01	3.84723E+00
c	1.38819E+01	2.04372E+01
d		4.48537E+00
m	-8.23776E+00	9.76723E-01
n		1.08294E+00
Contributions		
-CH ₃	4.93265E-01	3.20469E+00
-CH ₂ -	1.66854E-01	1.47465E+00
-CH<	-2.41292E-01	-1.38111E-01
>C<	-6.65574E-01	-1.75557E+00
=CH ₂	5.21112E+00	2.99984E+00
=CH-	-2.90000E-01	1.30774E+00
=C<	-6.09264E+00	-3.37079E-01
=C=	-7.67280E-01	1.14302E+00
≡CH	4.87711E+00	3.14397285
≡C-	-6.09796E-01	1.33255301
Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH₃		
C(CH ₃) ₃	-2.69778E-02	-2.31855E-01
C(CH ₃) ₂	-5.95335E-02	-1.23963E-01
C(CH ₃)	-7.42548E-02	-2.07311E-02
C(CH ₃)C(CH ₃)	4.80129E-02	-1.90442E-02
C(CH ₃)C(CH ₃) ₂	7.92519E-02	5.36414E-03
C(CH ₃)C(CH ₃) ₃	9.11435E-02	2.16300E-02
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	1.04423E-01	5.42561E-02
C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃	1.19829E-01	-2.29713E-02
Termes correctifs tenant compte des types de positions		
cis	8.10000E-04	-1.62133E-02
trans	1.06390E-01	-3.54677E-02
Termes correctifs tenant compte des effets du cycle		
Cycle à 3 atomes de carbone	1.00012E+01	3.29164E+00
Cycle à 4 atomes de carbone	9.05346E+00	3.47379E+00
Cycle à 5 atomes de carbone	9.33321E+00	4.64121E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	9.29669E+00	3.57111E+00
Cycle à 7 atomes de carbone	6.31459E+00	3.76346E+00
Cycle à 8 atomes de carbone	6.15104E+00	3.82880E+00
Cycle à 9 atomes de carbone	6.19581E+00	3.87858E+00
Cycle à 10 atomes de carbone	6.33366E+00	3.89476E+00
Cycle à 11 atomes de carbone	6.45989E+00	3.87391E+00
Cycle à 12 atomes de carbone	6.66084E+00	3.88207E+00
Cycle à 13 atomes de carbone	6.89696E+00	3.87790E+00
Cycle à 14 atomes de carbone	7.09647E+00	3.90744E+00
Cycle à 15 atomes de carbone	7.32238E+00	3.91263E+00
Cycle à 16 atomes de carbone	7.53020E+00	3.95912E+00
Cycle à 17 atomes de carbone	7.72072E+00	3.96336E+00
Cycle à 18 atomes de carbone	7.89462E+00	3.96577E+00
Cycle à 19 atomes de carbone	8.06726E+00	3.96633E+00
Cycle à 20 atomes de carbone	8.20810E+00	4.01967E+00

**Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées
pour la prédiction des propriétés spécifiques (suite)**

	Kuop	I/d
Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique		
Noyau aromatique	1.07349E+01	3.65089E+00
Substitution ortho	-1.02489E+00	-4.55249E-02
Substitution méta	-7.47430E-01	-1.16751E-01
Substitution para	-8.71010E-01	-1.53756E-01
Substitution 1-2-3	-9.14900E-01	-1.03675E-01
Substitution 1-2-4	-5.79620E-01	-1.78294E-01
Substitution 1-3-5	-4.67590E-01	-1.99562E-01
Substitution 1-2-5	-1.02424E+00	-2.55962E-01
Substitution 1-2-6	-9.24190E-01	-6.93831E-02
Substitution 1-3-4	-6.39370E-01	-1.87079E-01
Substitution 1-2-4-5	-2.91950E-01	-2.36101E-01
Substitution 1-2-3-4	-5.63190E-01	-1.69627E-01
Substitution 1-2-3-5	-2.83110E-01	-2.33591E-01
Substitution 1-2-3-4-5	-4.81900E-02	-2.28507E-01

Caractéristiques physico- chimiques du pétrole brut d'El Agreb

Caractéristiques	Valeurs
Densité à 15°C	0.7926
°API	46.8
Viscosité Cinématique, cSt	
à 20°C	2.00
à 37.8 °C	1.58
Tension de Vapeur Reid, Kg/cm ²	0.950
Teneur en eau et sédiment, %vol	Nulle
Teneur en eau par extraction, %vol	Nulle
Point Eclair, Vase fermé, °C	<15
Soufre, %pds	0.0863

Composition CPG de la fractions pétrolière FPN°4 issue de la distillation du brut d'El Agreb

N°	Constituants	% massiques
1	n-Butane	0.03
2	i-Pentane	0.15
3	n-Pentane	0.71
4	2,2-Diméthylbutane	0.03
5	2,3-Diméthylbutane	0.70
6	2-Méthylpentane	5.43
7	3-Méthylpentane	4.80
8	n-Hexane	30.46
9	2,2-Diméthylpentane	0.50
10	Méthylcyclopentane	8.51
11	2,4-Diméthylpentane	1.96
12	2,2,3-Triméthylbutane	0.19
13	Benzène	7.39
14	3,3-Diméthylpentane	0.38
15	Cyclohexane	12.49
16	2-Méthylhexane	6.91
17	2,3-Diméthylpentane	1.80
18	1,1-Diméthylcyclopentane	1.42
19	3-Méthylhexane	6.39
20	1-trans-3-Diméthylcyclopentane	1.46
21	1-cis-3-Diméthylcyclopentane	1.36
22	1-trans-2-Diméthylcyclopentane	2.23
23	n-Heptane	3.61
24	Méthylcyclohexane	0.80
25	2,2-Diméthylhexane	0.08
26	Ethylcyclopentane	0.04
27	Toluène	0.13
28	2,3-Diméthylhexane	0.06
	Total	100.00

Caractéristiques des fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb

Fractions	Intervalles (°C)	T _{mav} (K)	d ₂₀	SpGr	Kuop	n ₂₀	T _{cg} (K)	μ _{37,8°C} (cSt)
FP N° 1	17.5-65	314.40	0.6379	0.6432	12.86	1.3720	-	-
FP N° 2	65-70	340.65	0.6800	0.6851	12.40	1.3925	-	-
FP N° 3	70-75	345.65	0.6944	0.6994	12.21	1.3994	-	-
FP N° 4	75-80	350.65	0.703	0.7080	12.12	1.4032	-	-
FP N° 5	80-85	355.65	0.7043	0.7092	12.15	1.4041	-	-
FP N° 6	85-90	360.65	0.7049	0.7098	12.20	1.4045	-	-
FP N° 7	90-95	365.65	0.7067	0.7116	12.22	1.4049	-	-
FP N° 8	95-100	370.65	0.7200	0.7149	12.22	1.4068	-	-
FP N° 9	100-105	375.65	0.7274	0.7322	11.99	1.4154	-	-
FP N° 10	105-110	380.65	0.7282	0.7330	12.03	1.4176	-	-
FP N° 11	110-115	385.65	0.7306	0.7354	12.04	1.4180	-	-
FP N° 12	115-120	390.65	0.7311	0.7359	12.08	1.4184	-	-
FP N° 13	120-125	395.65	0.7328	0.7376	12.11	1.4189	-	-
FP N° 14	125-130	400.65	0.7413	0.7460	12.02	1.4237	-	-
FP N° 15	130-135	405.65	0.7461	0.7508	11.99	1.4268	-	-
FP N° 16	135-140	410.65	0.7478	0.7525	12.02	1.4272	-	-
FP N° 17	140-145	415.65	0.7496	0.7542	12.04	1.4277	-	-
FP N° 18	145-150	420.65	0.7547	0.7593	12.00	1.4296	-	-
FP N° 19	150-155	425.65	0.7595	0.7640	11.98	1.4328	-	-
FP N° 20	155-160	430.65	0.7651	0.7696	11.94	1.4361	-	-
FP N° 21	160-165	435.65	0.7674	0.7719	11.95	1.4378	-	-
FP N° 22	165-170	440.65	0.7727	0.7771	11.91	1.4406	-	-
FP N° 23	170-175	445.65	0.7735	0.7779	11.94	1.4413	-	-
FP N° 24	175-180	450.65	0.7768	0.7813	11.94	1.4432	-	-
FP N° 25	180-185	455.65	0.7794	0.7839	11.94	1.4448	-	-
FP N° 26	185-190	460.65	0.7821	0.7865	11.95	1.4461	-	-
FP N° 27	190-195	465.65	0.7853	0.7897	11.94	1.4473	-	-
FP N° 28	195-200	470.65	0.7882	0.7926	11.94	1.4484	-	-
FP N° 29	200-205	475.65	0.7897	0.7941	11.96	1.4492	-	-
FP N° 30	205-210	480.65	0.7904	0.7948	11.99	1.4498	-	-
FP N° 31	210-215	485.65	0.7922	0.7966	12.00	1.4505	-	-
FP N° 32	215-220	490.65	0.7951	0.7995	12.00	1.4518	-	-
FP N° 33	220-230	498.15	0.8038	0.8081	11.93	1.4562	-	-
FP N° 34	230-240	508.15	0.8065	0.8108	11.97	1.4575	-	-
FP N° 35	240-250	518.15	0.8145	0.8187	11.93	1.4628	-	-
FP N° 36	250-260	528.15	0.8169	0.8211	11.98	1.4650	250	2.43
FP N° 37	260-270	538.15	0.8229	0.8271	11.96	1.4682	252	2.73
FP N° 38	270-280	548.15	0.831	0.8352	11.92	1.4736	253	3.06
FP N° 39	280-290	558.15	0.8319	0.8361	11.98	1.4742	261	3.54
FP N° 40	290-300	568.15	0.8338	0.8380	12.02	1.4747	264	4.18
FP N° 41	300-310	578.15	0.8463	0.8504	11.92	1.4807	267	5.89
FP N° 42	310-320	588.15	0.8574	0.8615	11.83	1.4865	277	8.15
FP N° 43	320-330	598.15	0.8657	0.8698	11.78	1.4918	283	-
FP N° 44	330-340	608.15	0.8662	0.8703	11.84	1.4924	286	-
FP N° 45	340-350	618.15	0.8676	0.8717	11.89	1.4932	288	-
FP N° 46	350-360	628.15	0.8755	0.8795	11.84	1.4945	-	-
FP N° 47	360-370	638.15	0.8817	0.8858	11.82	1.4968	-	-
FP N° 48	370-375	645.65	0.8863	0.8904	11.81	1.5027	-	-
FP N° 49	375-380	650.65	0.8884	0.8925	11.81	1.5035	-	-

TABLEAU 1

Calcul des enthalpies de vaporisation normales des fractions légères du brut d'El-Agreb (kJ/mol)

El-Agreb	Théorie	Méthode proposée	AD (%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	26.59	26.49	0.36	26.24	1.3	26.91	1.2
FP N° 2	28.47	28.34	0.46	28.77	1.1	29.57	3.9
FP N° 3	28.90	28.68	0.76	29.26	1.2	30.08	4.1
FP N° 4	29.35	29.06	0.99	29.75	1.4	30.60	4.3
FP N° 5	29.76	29.49	0.90	30.23	1.6	31.12	4.6
FP N° 6	30.20	29.98	0.74	30.72	1.7	31.64	4.8
FP N° 7	30.72	30.55	0.58	31.20	1.6	32.16	4.7
FP N° 8	31.45	31.36	0.30	31.69	0.8	32.69	3.9
FP N° 9	31.94	31.74	0.63	32.19	0.8	33.21	4.0
FP N° 10	32.38	32.14	0.73	32.68	0.9	33.74	4.2
FP N° 11	32.79	32.59	0.62	33.17	1.1	34.27	4.5
FP N° 12	33.20	33.02	0.54	33.66	1.4	34.81	4.8
FP N° 13	33.71	33.56	0.46	34.15	1.3	35.35	4.8
FP N° 14	34.18	34.01	0.50	34.65	1.4	35.88	5.0
FP N° 15	34.58	34.38	0.58	35.15	1.6	36.43	5.3
FP N° 16	35.09	34.88	0.60	35.64	1.6	36.97	5.4
FP N° 17	35.55	35.30	0.70	36.14	1.6	37.51	5.5
FP N° 18	36.17	35.92	0.70	36.64	1.3	38.06	5.2
FP N° 19	36.8	36.45	0.85	37.14	1.0	38.61	5.0
FP N° 20	37.2	36.88	0.82	37.64	1.2	39.17	5.3
FP N° 21	37.4	37.11	0.81	38.14	1.9	39.72	6.2
AAD(%)			0.6		1.3		4.6
MAD(%)			1.0		1.9		6.2

TABLEAU 2

Calcul des entropies de vaporisation normale des fractions légères du brut d'El-Agreb (j/mol.K)

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	A partir de Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	A partir de Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	83.42	83.24	0.22	83.46	0.0	85.59	2.6
FP N° 2	84.32	83.65	0.79	84.46	0.2	86.80	2.9
FP N° 3	84.44	83.45	1.17	84.65	0.3	87.03	3.1
FP N° 4	84.53	83.41	1.33	84.83	0.4	87.26	3.2
FP N° 5	84.54	83.57	1.14	85.00	0.6	87.49	3.5
FP N° 6	84.60	83.82	0.92	85.17	0.7	87.72	3.7
FP N° 7	84.66	84.07	0.69	85.34	0.8	87.95	3.9
FP N° 8	84.83	84.53	0.36	85.51	0.8	88.18	3.9
FP N° 9	84.89	84.37	0.61	85.69	0.9	88.41	4.2
FP N° 10	84.97	84.46	0.60	85.85	1.0	88.64	4.3
FP N° 11	85.02	84.64	0.44	86.01	1.2	88.87	4.5
FP N° 12	85.25	84.96	0.34	86.17	1.1	89.10	4.5
FP N° 13	85.44	85.19	0.29	86.32	1.0	89.33	4.6
FP N° 14	85.54	85.28	0.31	86.49	1.1	89.56	4.7
FP N° 15	85.66	85.36	0.35	86.64	1.1	89.79	4.8
FP N° 16	85.80	85.47	0.38	86.79	1.2	90.02	4.9
FP N° 17	86.07	85.69	0.44	86.94	1.0	90.25	4.9
FP N° 18	86.34	85.95	0.44	87.10	0.9	90.48	4.8
FP N° 19	86.70	86.19	0.60	87.25	0.6	90.71	4.6
FP N° 20	86.76	86.26	0.59	87.40	0.7	90.95	4.8
FP N° 21	86.81	86.30	0.59	87.54	0.8	91.18	5.0
AAD(%)			0.6		0.8		4.2
MAD(%)			1.3		1.2		5.0

TABLEAU 3
Calcul des facteurs acentriques des fractions légères du brut d'El- Agreb

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)	Edmister (1958)	AD (%)
FP N° 1	0.2551	0.264	3.6	0.239	6.2	0.271	6.1	0.247	3.2
FP N° 2	0.2712	0.282	4.0	0.279	2.8	0.273	0.7	0.286	5.4
FP N° 3	0.2670	0.277	3.9	0.284	6.3	0.266	0.2	0.291	9.1
FP N° 4	0.2682	0.277	3.2	0.290	8.2	0.268	0.1	0.297	10.9
FP N° 5	0.2758	0.281	1.9	0.299	8.5	0.280	1.7	0.306	10.9
FP N° 6	0.2852	0.287	0.7	0.309	8.2	0.294	3.0	0.315	10.4
FP N° 7	0.2942	0.293	0.4	0.318	8.0	0.306	3.9	0.323	9.9
FP N° 8	0.3101	0.307	1.0	0.327	5.3	0.315	1.7	0.332	6.9
FP N° 9	0.3028	0.301	0.5	0.329	8.6	0.305	0.6	0.334	10.4
FP N° 10	0.3058	0.304	0.7	0.339	10.7	0.317	3.8	0.343	12.3
FP N° 11	0.3152	0.312	1.2	0.348	10.3	0.328	4.0	0.352	11.7
FP N° 12	0.3301	0.326	1.4	0.358	8.5	0.341	3.2	0.362	9.5
FP N° 13	0.3362	0.331	1.5	0.368	9.4	0.352	4.6	0.371	10.2
FP N° 14	0.3337	0.330	1.2	0.374	12.1	0.353	5.7	0.377	12.8
FP N° 15	0.3368	0.333	1.2	0.382	13.5	0.359	6.5	0.384	14.0
FP N° 16	0.3425	0.338	1.2	0.392	14.5	0.369	7.7	0.393	14.9
FP N° 17	0.3543	0.348	1.7	0.402	13.6	0.379	6.9	0.403	13.7
FP N° 18		0.361	1.8	0.410	11.8	0.384	4.5	0.410	11.7
FP N° 19		0.372	1.8	0.419	10.7	0.389	2.8	0.418	10.5
FP N° 20		0.378	1.2	0.426	11.6	0.393	2.7	0.425	11.3
FP N° 21		0.382	1.0	0.437	13.0	0.401	3.7	0.434	12.4
AAD(%)			1.7		9.6		3.5		10.6
MAD(%)			4.0		14.5		7.7		14.9

TABLEAU 4
Calcul des températures critiques des fractions légères du brut d'El- Agreb (K)

El-Agreb	Théorie	Méthode proposée	AD (%)	Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	482.87	482.92	0.01	479.7	0.7	476.7	1.3	472.1	2.2
FP N° 2	509.69	510.96	0.25	514.4	0.9	510.3	0.1	507.8	0.4
FP N° 3	518.17	518.96	0.15	522.7	0.9	518.0	0.0	515.8	0.5
FP N° 4	525.02	525.40	0.07	529.5	0.9	524.6	0.1	522.8	0.4
FP N° 5	529.63	529.86	0.04	534.2	0.9	529.6	0.0	528.4	0.2
FP N° 6	534.29	534.36	0.01	538.8	0.8	534.5	0.0	533.8	0.1
FP N° 7	540.37	540.06	0.06	543.7	0.6	539.6	0.1	539.4	0.2
FP N° 8	548.09	547.00	0.20	549.0	0.2	545.0	0.6	545.3	0.5
FP N° 9	557.74	556.20	0.28	558.1	0.1	553.6	0.8	554.1	0.6
FP N° 10	562.57	561.56	0.18	562.7	0.0	558.4	0.7	559.5	0.6
FP N° 11	565.73	565.27	0.08	567.7	0.3	563.5	0.4	565.1	0.1
FP N° 12	568.31	568.08	0.04	572.1	0.7	568.2	0.0	570.3	0.3
FP N° 13	574.52	574.52	0.00	576.9	0.4	573.1	0.3	575.7	0.2
FP N° 14	581.85	581.84	0.00	583.6	0.3	579.6	0.4	582.6	0.1
FP N° 15	586.89	586.98	0.01	589.2	0.4	585.2	0.3	588.7	0.3
FP N° 16	592.33	592.62	0.05	593.9	0.3	590.0	0.4	594.0	0.3
FP N° 17	596.63	597.05	0.07	598.7	0.3	594.8	0.3	599.3	0.4
FP N° 18	602.77	603.56	0.13	604.4	0.3	600.5	0.4	605.4	0.4
FP N° 19	609.26	609.90	0.10	609.9	0.1	606.0	0.5	611.4	0.3
FP N° 20	614.32	614.88	0.09	615.8	0.2	611.8	0.4	617.6	0.5
FP N° 21	617.02	617.13	0.02	620.6	0.6	616.7	0.1	622.9	1.0
AAD(%)			0.1		0.5		0.3		0.5
MAD (%)			0.28		0.93		1.29		2.23

TABLEAU 5
Calcul des pressions critiques des fractions légères du brut d'El- Agreb (bar)

El-Agreb	Théorie	Méthode proposée	AD (%)	Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	33.41	32.65	2.28	33.32	0.3	32.14	3.8	35.28	5.6
FP N° 2	33.73	31.77	5.82	32.04	5.0	31.61	6.3	31.81	5.7
FP N° 3	34.43	31.62	8.18	32.50	5.6	32.19	6.5	31.49	8.5
FP N° 4	34.41	31.38	8.82	32.34	6.0	32.17	6.5	31.12	9.6
FP N° 5	33.36	30.67	8.06	31.42	5.8	31.37	5.9	30.55	8.4
FP N° 6	32.32	30.03	7.09	30.48	5.7	30.54	5.5	29.97	7.3
FP N° 7	31.26	29.36	6.10	29.70	5.0	29.86	4.5	29.43	5.9
FP N° 8	29.85	28.46	4.66	29.10	2.5	29.34	1.7	28.95	3.0
FP N° 9	30.53	28.97	5.12	29.82	2.3	30.20	1.1	29.00	5.0
FP N° 10	29.99	28.57	4.73	28.99	3.3	29.45	1.8	28.45	5.1
FP N° 11	28.84	27.60	4.30	28.35	1.7	28.87	0.1	27.96	3.0
FP N° 12	28.18	27.26	3.27	27.56	2.2	28.13	0.2	27.41	2.7
FP N° 13	28.03	27.18	3.04	26.90	4.0	27.52	1.8	26.91	4.0
FP N° 14	28.14	27.21	3.29	26.83	4.6	27.54	2.1	26.71	5.1
FP N° 15	27.91	27.06	3.05	26.46	5.2	27.24	2.4	26.36	5.6
FP N° 16	27.36	26.54	3.00	25.86	5.5	26.66	2.5	25.88	5.4
FP N° 17	27.06	26.45	2.27	25.28	6.6	26.10	3.5	25.40	6.1
FP N° 18	26.44	25.92	1.96	24.98	5.5	25.85	2.2	25.09	5.1
FP N° 19	26.36	25.99	1.40	24.65	6.5	25.57	3.0	24.76	6.1
FP N° 20	25.94	25.56	1.48	24.41	5.9	25.38	2.2	24.49	5.6
FP N° 21	25.77	25.39	1.48	23.93	7.1	24.91	3.3	24.06	6.6
AAD(%)			4.3		4.6		3.2		5.7
MAD(%)			8.8		7.1		6.5		9.6

TABLEAU 6
Calcul des volumes critiques des fractions légères du brut d'El- Agreb (10^{-6} m³/mol)

El-Agreb	Théorie	Méthode proposée	AD (%)	Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	326.91	324.90	0.61	300.21	8.2	294.98	9.8
FP N° 2	344.04	347.39	0.98	343.46	0.2	355.03	3.2
FP N° 3	344.28	349.24	1.44	349.28	1.5	364.64	5.9
FP N° 4	349.40	354.13	1.35	356.85	2.1	373.89	7.0
FP N° 5	361.70	364.49	0.77	367.37	1.6	384.59	6.3
FP N° 6	373.89	375.08	0.32	378.34	1.2	395.64	5.8
FP N° 7	386.95	386.13	0.21	389.01	0.5	406.59	5.1
FP N° 8	404.88	401.30	0.88	399.20	1.4	417.29	3.1
FP N° 9	405.29	401.61	0.91	402.77	0.6	422.59	4.3
FP N° 10	415.69	411.54	1.00	414.28	0.3	434.18	4.4
FP N° 11	431.44	426.14	1.23	425.17	1.5	445.20	3.2
FP N° 12	440.91	437.03	0.88	437.27	0.8	457.34	3.7
FP N° 13	446.97	443.31	0.82	448.93	0.4	469.08	4.9
FP N° 14	450.19	446.01	0.93	456.87	1.5	477.10	6.0
FP N° 15	456.95	452.46	0.98	466.92	2.2	487.04	6.6
FP N° 16	469.06	463.35	1.22	479.03	2.1	499.10	6.4
FP N° 17	477.80	471.55	1.31	491.35	2.8	511.34	7.0
FP N° 18	491.50	484.22	1.48	501.58	2.1	521.22	6.0
FP N° 19	498.12	491.05	1.42	512.16	2.8	531.35	6.7
FP N° 20	507.54	500.40	1.41	522.15	2.9	540.67	6.5
FP N° 21	512.56	505.44	1.39	534.68	4.3	552.86	7.9
AAD(%)			1.0		2.0		5.7
MAD(%)			1.5		8.2		9.8

TABLEAU 7
Calcul des volumes molaires des fractions légères du brut d'El- Agreb ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$)

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	A partir de la masse molaire de Riazi- Daubert (1987)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	119.30	117.94	1.14	113.98	4.5	123.90	3.9
FP N° 2	122.39	123.95	1.28	125.44	2.5	130.61	6.7
FP N° 3	122.13	125.02	2.36	126.38	3.5	129.61	6.1
FP N° 4	123.66	126.79	2.53	128.20	3.7	130.61	5.6
FP N° 5	127.83	130.21	1.86	131.37	2.8	134.17	5.0
FP N° 6	131.74	133.26	1.15	134.72	2.3	138.00	4.7
FP N° 7	135.85	136.34	0.36	137.89	1.5	141.43	4.1
FP N° 8	140.66	139.64	0.72	138.83	1.3	144.31	2.6
FP N° 9	139.70	139.08	0.44	140.67	0.7	141.99	1.6
FP N° 10	142.98	142.70	0.20	144.10	0.8	145.74	1.9
FP N° 11	148.26	147.73	0.36	147.21	0.7	148.93	0.4
FP N° 12	151.01	150.46	0.36	150.81	0.1	152.87	1.2
FP N° 13	152.26	151.66	0.40	154.18	1.3	156.38	2.7
FP N° 14	152.58	152.33	0.16	155.89	2.2	157.25	3.1
FP N° 15	154.24	154.17	0.05	158.51	2.8	159.52	3.4
FP N° 16	157.50	157.41	0.06	161.96	2.8	163.04	3.5
FP N° 17	159.40	159.23	0.10	165.43	3.8	166.59	4.5
FP N° 18	163.05	162.85	0.12	168.02	3.1	168.74	3.5
FP N° 19	164.52	164.34	0.11	170.70	3.8	171.04	4.0
FP N° 20	167.55	167.41	0.08	173.14	3.3	172.97	3.2
FP N° 21	168.91	168.80	0.07	176.58	4.5	176.28	4.4
AAD(%)			0.7		2.5		3.6
MAD(%)			2.5		4.5		6.7

TABLEAU 8
Calcul des tensions superficielles à 20°C des fractions légères du brut d'El- Agreb (N/m)

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	Brock et Bird (1955)	AD (%)	Boundi	AD (%)
FP N° 1	0.0169	0.0168	0.5	0.0162	3.6	0.0164	2.9
FP N° 2	0.0196	0.0197	0.3	0.0188	4.3	0.0192	2.0
FP N° 3	0.0205	0.0205	0.2	0.0195	4.7	0.0200	2.3
FP N° 4	0.0211	0.0210	0.4	0.0200	5.0	0.0206	2.3
FP N° 5	0.0211	0.0211	0.4	0.0201	4.7	0.0208	1.6
FP N° 6	0.0212	0.0212	0.1	0.0202	4.6	0.0210	1.0
FP N° 7	0.0214	0.0214	0.2	0.0204	4.6	0.0212	0.6
FP N° 8	0.0215	0.0217	0.9	0.0206	4.3	0.0215	0.1
FP N° 9	0.0223	0.0226	1.6	0.0215	3.7	0.0224	0.7
FP N° 10	0.0225	0.0228	1.6	0.0215	4.1	0.0226	0.7
FP N° 11	0.0223	0.0227	1.7	0.0217	2.6	0.0229	2.6
FP N° 12	0.0223	0.0227	1.6	0.0218	2.5	0.0230	3.0
FP N° 13	0.0227	0.0231	1.7	0.0219	3.7	0.0232	2.1
FP N° 14	0.0233	0.0236	1.3	0.0223	4.2	0.0237	1.8
FP N° 15	0.0236	0.0239	1.1	0.0226	4.4	0.0241	1.8
FP N° 16	0.0238	0.0241	0.9	0.0227	4.8	0.0243	1.7
FP N° 17	0.0241	0.0243	0.7	0.0228	5.5	0.0244	1.3
FP N° 18	0.0244	0.0245	0.5	0.0231	5.4	0.0248	1.7
FP N° 19	0.0248	0.0249	0.4	0.0233	6.0	0.0251	1.2
FP N° 20	0.0250	0.0251	0.3	0.0236	5.6	0.0255	1.8
FP N° 21	0.0251	0.0252	0.3	0.0237	5.5	0.0257	2.1
AAD(%)			0.8		4.5		1.7
MAD(%)			1.7		6.0		3.0

TABLEAU 9
Calcul des indices de corrélation des fractions légères du brut d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode proposée	AD (%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	0.227	0.223	1.8	0.221	2.8
FP N° 2	0.238	0.235	1.5	0.234	2.0
FP N° 3	0.242	0.239	1.2	0.238	1.7
FP N° 4	0.244	0.242	1.0	0.241	1.5
FP N° 5	0.245	0.242	1.1	0.241	1.5
FP N° 6	0.245	0.242	1.1	0.241	1.6
FP N° 7	0.245	0.243	0.8	0.241	1.5
FP N° 8	0.246	0.244	0.9	0.242	1.5
FP N° 9	0.251	0.250	0.4	0.248	1.1
FP N° 10	0.252	0.250	0.5	0.248	1.5
FP N° 11	0.252	0.249	1.1	0.249	1.4
FP N° 12	0.252	0.249	1.4	0.249	1.4
FP N° 13	0.252	0.251	0.7	0.249	1.3
FP N° 14	0.255	0.254	0.6	0.252	1.3
FP N° 15	0.257	0.255	0.7	0.253	1.4
FP N° 16	0.257	0.256	0.5	0.254	1.3
FP N° 17	0.257	0.257	0.2	0.254	1.2
FP N° 18	0.258	0.257	0.5	0.256	1.0
FP N° 19	0.260	0.259	0.2	0.257	1.1
FP N° 20	0.262	0.260	0.6	0.259	1.1
FP N° 21	0.262	0.261	0.7	0.259	1.2
AAD(%)			0.8		1.5
MAD(%)			1.8		2.8

TABLEAU 10

Calcul des capacités calorifiques standards à l'état de gaz parfaits des fractions légères du brut d'El- Agreb (j/mol.K)

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	API (1983)	AD (%)	Lee et Kesler 1975	AD (%)
FP N° 1	125.4	125.2	0.2	120.8	3.6	120.8	3.6
FP N° 2	130.5	132.4	1.5	135.7	4.0	135.9	4.1
FP N° 3	129.9	132.9	2.3	136.7	5.2	137.4	5.8
FP N° 4	131.6	135.0	2.6	139.0	5.6	140.0	6.4
FP N° 5	137.0	140.6	2.6	143.4	4.6	144.1	5.2
FP N° 6	142.3	145.8	2.5	148.0	4.0	148.5	4.4
FP N° 7	147.8	151.2	2.3	152.3	3.1	152.7	3.3
FP N° 8	154.9	157.0	1.4	156.3	0.9	156.6	1.1
FP N° 9	154.4	155.4	0.6	155.8	0.9	156.8	1.5
FP N° 10	159.4	160.6	0.7	160.6	0.7	161.3	1.2
FP N° 11	167.0	168.4	0.8	164.9	1.3	165.5	0.9
FP N° 12	170.8	172.2	0.8	170.0	0.5	170.3	0.3
FP N° 13	172.1	174.1	1.2	174.7	1.5	174.9	1.6
FP N° 14	173.1	175.3	1.3	177.0	2.3	177.4	2.5
FP N° 15	175.9	178.1	1.2	180.6	2.7	181.0	2.9
FP N° 16	181.0	183.0	1.1	185.5	2.5	185.7	2.6
FP N° 17	183.9	185.4	0.8	190.5	3.6	190.5	3.6
FP N° 18	189.1	190.4	0.7	194.1	2.7	194.1	2.7
FP N° 19	190.6	191.9	0.7	198.0	3.9	197.8	3.8
FP N° 20	195.1	196.3	0.6	201.4	3.3	201.3	3.2
FP N° 21	197.0	198.3	0.7	206.4	4.8	206.0	4.6
AAD(%)			1.3		2.9		3.1
			2.6		5.6		6.4

TABLEAU 11

Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions légères du brut d'El- Agreb (kJ/mol)

El-Agreb	Théorie	Méthode établie	AD (%)	Abaque de Wuthier (1972)	AD (%)
FP N° 1	3713.9	3720.5	0.2	3615.0	2.7
FP N° 2	3963.5	4016.1	1.3	4129.1	4.2
FP N° 3	4022.2	4082.6	1.5	4205.0	4.5
FP N° 4	4115.8	4168.7	1.3	4296.2	4.4
FP N° 5	4268.2	4307.8	0.9	4414.7	3.4
FP N° 6	4408.7	4437.3	0.6	4537.6	2.9
FP N° 7	4563.9	4578.3	0.3	4657.9	2.1
FP N° 8	4738.3	4738.6	0.0	4774.0	0.8
FP N° 9	4777.5	4776.8	0.0	4828.1	1.1
FP N° 10	4918.5	4917.5	0.0	4956.9	0.8
FP N° 11	5101.0	5100.5	0.0	5079.9	0.4
FP N° 12	5186.4	5185.5	0.0	5214.6	0.5
FP N° 13	5260.3	5259.6	0.0	5345.3	1.6
FP N° 14	5333.7	5333.0	0.0	5440.8	2.0
FP N° 15	5427.3	5426.4	0.0	5556.4	2.4
FP N° 16	5573.5	5572.9	0.0	5692.0	2.1
FP N° 17	5647.4	5646.4	0.0	5829.7	3.2
FP N° 18	5791.8	5790.7	0.0	5947.4	2.7
FP N° 19	5860.0	5858.8	0.0	6068.6	3.6
FP N° 20	5990.7	5989.6	0.0	6184.2	3.2
FP N° 21	6048.1	6046.9	0.0	6324.5	4.6
AAD(%)			0.3		2.5
MAD(%)			1.5		4.6

TABLEAU 12

Calcul des facteurs de caractérisation de Watson des fractions légères du brut d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode établie	AD (%)	Whitson (1983)	AD (%)
FP N° 1	12.86	13.06	1.6	12.69	1.3
FP N° 2	12.40	12.71	2.5	12.32	0.6
FP N° 3	12.21	12.60	3.2	12.16	0.4
FP N° 4	12.12	12.54	3.5	12.09	0.2
FP N° 5	12.15	12.52	3.1	12.12	0.3
FP N° 6	12.20	12.51	2.6	12.16	0.3
FP N° 7	12.22	12.48	2.1	12.18	0.4
FP N° 8	12.22	12.46	1.9	12.18	0.4
FP N° 9	11.99	12.34	2.9	11.98	0.1
FP N° 10	12.03	12.32	2.4	12.01	0.1
FP N° 11	12.04	12.34	2.5	12.02	0.1
FP N° 12	12.08	12.38	2.5	12.06	0.2
FP N° 13	12.11	12.32	1.8	12.08	0.2
FP N° 14	12.02	12.21	1.6	12.01	0.1
FP N° 15	11.99	12.17	1.5	11.99	0.1
FP N° 16	12.02	12.16	1.2	12.01	0.1
FP N° 17	12.04	12.16	1.0	12.03	0.1
FP N° 18	12.00	12.16	1.3	12.00	0.0
FP N° 19	11.98	12.10	1.1	11.98	0.0
FP N° 20	11.94	12.09	1.3	11.94	0.0
FP N° 21	11.95	12.09	1.2	11.95	0.0
AAD(%)			2.0		0.2
MAD(%)			3.5		1.3

TABLEAU 13

Calcul des facteurs I/d des fractions légères du brut d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode établie	AD (%)	A partir de Riazi-Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	0.356	0.346	2.9	0.346	2.8
FP N° 2	0.351	0.341	2.7	0.343	2.0
FP N° 3	0.349	0.338	3.0	0.343	1.7
FP N° 4	0.347	0.337	3.0	0.342	1.5
FP N° 5	0.347	0.336	3.3	0.342	1.5
FP N° 6	0.347	0.335	3.4	0.342	1.6
FP N° 7	0.347	0.335	3.4	0.342	1.5
FP N° 8	0.342	0.337	1.5	0.337	1.5
FP N° 9	0.345	0.337	2.3	0.341	1.1
FP N° 10	0.346	0.335	3.2	0.340	1.5
FP N° 11	0.345	0.334	3.1	0.340	1.4
FP N° 12	0.345	0.336	2.7	0.340	1.4
FP N° 13	0.345	0.335	2.6	0.340	1.3
FP N° 14	0.344	0.334	3.1	0.339	1.3
FP N° 15	0.344	0.333	3.1	0.339	1.4
FP N° 16	0.343	0.333	3.1	0.339	1.3
FP N° 17	0.343	0.334	2.5	0.339	1.2
FP N° 18	0.342	0.334	2.4	0.339	1.0
FP N° 19	0.342	0.334	2.2	0.338	1.1
FP N° 20	0.342	0.334	2.2	0.338	1.1
FP N° 21	0.342	0.335	2.1	0.338	1.2
AAD(%)			2.8		1.5
MAD(%)			3.4		2.8

TABLEAU 1
Calcul des températures de congélation des fractions pétrolières d'El- Agreb (K)

	Méthode établie	A partir de la corrélation de Riazi- Daubert (1980)	AD(%)	Expérience	AD(%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	129.16	116.0	11.3				
FP N° 2	159.85	139.9	14.2				
FP N° 3	166.03	146.9	13.0				
FP N° 4	161.10	151.7	6.2				
FP N° 5	174.89	153.7	13.8				
FP N° 6	152.61	155.4	1.8				
FP N° 7	156.51	157.6	0.7				
FP N° 8	166.39	160.4	3.7				
FP N° 9	178.16	168.4	5.8				
FP N° 10	175.88	170.2	3.3				
FP N° 11	174.49	172.7	1.1				
FP N° 12	188.56	174.4	8.1				
FP N° 13	189.41	176.6	7.3				
FP N° 14	197.24	181.2	8.9				
FP N° 15	187.83	184.4	1.8				
FP N° 16	184.52	186.6	1.1				
FP N° 17	186.74	188.8	1.1				
FP N° 18	198.06	192.1	3.1				
FP N° 19	215.44	195.3	10.3				
FP N° 20	211.44	198.7	6.4				
FP N° 21	207.33	201.1	3.1				
FP N° 22	196.32	204.3	3.9				
FP N° 23	218.12	206.2	5.8				
FP N° 24	214.59	208.8	2.8				
FP N° 25	216.82	211.2	2.6				
FP N° 26	206.75	213.6	3.2				
FP N° 27	212.32	216.2	1.8				
FP N° 28	226.82	218.7	3.7				
FP N° 29	210.63	220.7	4.6				
FP N° 30	222.25	222.6	0.1				
FP N° 31	234.56	224.7	4.4				
FP N° 32	253.15	227.1	11.5				
FP N° 33	244.70	231.8	5.6				
FP N° 34	283.04	235.7	20.1				
FP N° 35	233.20	240.8	3.2				
FP N° 36	244.64	244.6	0.0	250.1	2.2	246.1	0.6
FP N° 37	253.38	249.1	1.7	252.1	0.5	250.6	1.1
FP N° 38	253.30	253.8	0.2	253.1	0.1	255.1	0.7
FP N° 39	270.59	257.2	5.2	261.1	3.6	258.9	4.5
FP N° 40	268.32	260.7	2.9	264.1	1.6	263.0	2.0
FP N° 41	248.33	265.5	6.5	267.1	7.0	269.3	7.8
FP N° 42	285.59	269.8	5.9	277.1	3.0	274.4	4.1
FP N° 43	291.41	273.4	6.6	283.1	2.9		
FP N° 44	266.54	276.4	3.6	286.1	6.8		
FP N° 45	296.71	279.3	6.2	288.1	3.0		
FP N° 46	301.53	282.4	6.8				
FP N° 47	305.95	285.1	7.3				
FP N° 48	307.67	287.0	7.2				
FP N° 49	309.51	288.3	7.4				
AAD(%)			5.4				
MAD(%)			20.1				

TABLEAU 2

Calcul des enthalpies de vaporisation normale des fractions pétrolières d'El- Agreb (kj/mol)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	25.80	26.24	1.7	26.91	4.1
FP N° 2	28.45	28.77	1.1	29.57	3.8
FP N° 3	29.04	29.26	0.8	30.08	3.5
FP N° 4	29.32	29.75	1.4	30.60	4.2
FP N° 5	30.05	30.23	0.6	31.12	3.4
FP N° 6	29.93	30.72	2.6	31.64	5.4
FP N° 7	30.37	31.20	2.7	32.16	5.6
FP N° 8	30.73	31.69	3.0	32.69	6.0
FP N° 9	31.52	32.19	2.1	33.21	5.1
FP N° 10	31.90	32.68	2.4	33.74	5.5
FP N° 11	32.80	33.17	1.1	34.27	4.3
FP N° 12	32.73	33.66	2.8	34.81	6.0
FP N° 13	34.39	34.15	0.7	35.35	2.7
FP N° 14	35.14	34.65	1.4	35.88	2.1
FP N° 15	35.53	35.15	1.1	36.43	2.5
FP N° 16	35.07	35.64	1.6	36.97	5.1
FP N° 17	35.46	36.14	1.9	37.51	5.5
FP N° 18	36.05	36.64	1.6	38.06	5.3
FP N° 19	36.95	37.14	0.5	38.61	4.3
FP N° 20	36.98	37.64	1.8	39.17	5.6
FP N° 21	37.56	38.14	1.5	39.72	5.4
FP N° 22	37.95	38.64	1.8	40.28	5.8
FP N° 23	38.71	39.14	1.1	40.84	5.2
FP N° 24	39.48	39.64	0.4	41.40	4.6
FP N° 25	40.07	40.15	0.2	41.96	4.5
FP N° 26	40.31	40.65	0.8	42.53	5.2
FP N° 27	40.71	41.16	1.1	43.10	5.5
FP N° 28	42.84	41.66	2.8	43.67	1.9
FP N° 29	41.57	42.17	1.4	44.24	6.0
FP N° 30	43.27	42.68	1.4	44.82	3.5
FP N° 31	43.52	43.18	0.8	45.40	4.1
FP N° 32	44.40	43.69	1.6	45.98	3.4
FP N° 33	45.25	44.46	1.8	46.85	3.4
FP N° 34	44.92	45.48	1.2	48.03	6.5
FP N° 35	45.93	46.51	1.2	49.21	6.7
FP N° 36	46.08	47.54	3.1	50.40	8.6
FP N° 37	48.02	48.57	1.1	51.60	6.9
FP N° 38	48.08	49.60	3.1	52.82	9.0
FP N° 39	50.05	50.64	1.2	54.04	7.4
FP N° 40	51.85	51.67	0.3	55.27	6.2
FP N° 41	54.77	52.72	3.9	56.50	3.1
FP N° 42	52.98	53.77	1.5	57.75	8.3
FP N° 43	54.61	54.82	0.4	59.01	7.5
FP N° 44	55.92	55.87	0.1	60.28	7.2
FP N° 45	56.17	56.92	1.3	61.55	8.7
FP N° 46	57.68	57.97	0.5	62.84	8.2
FP N° 47	59.13	59.03	0.2	64.13	7.8
FP N° 48	59.79	59.83	0.1	65.11	8.2
FP N° 49	60.39	60.36	0.1	65.76	8.2
AAD(%)			1.4		5.4
MAD(%)			3.9		9.0

TABLEAU 3
Calcul des entropies de vaporisation des fractions pétrolières d'El-Agreb (j/mol.K)

El-Agreb	Méthode établie	A partir de Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	A partir de Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	82.01	83.46	1.7	85.59	4.2
FP N° 2	83.91	84.46	0.7	86.80	3.3
FP N° 3	84.19	84.65	0.5	87.03	3.3
FP N° 4	84.01	84.83	1.0	87.26	3.7
FP N° 5	84.60	85.00	0.5	87.49	3.3
FP N° 6	83.72	85.17	1.7	87.72	4.6
FP N° 7	83.49	85.34	2.2	87.95	5.1
FP N° 8	83.39	85.51	2.5	88.18	5.4
FP N° 9	84.28	85.69	1.6	88.41	4.7
FP N° 10	83.93	85.85	2.2	88.64	5.3
FP N° 11	84.66	86.01	1.6	88.87	4.7
FP N° 12	84.27	86.17	2.2	89.10	5.4
FP N° 13	85.60	86.32	0.8	89.33	4.2
FP N° 14	86.14	86.49	0.4	89.56	3.8
FP N° 15	86.14	86.64	0.6	89.79	4.1
FP N° 16	85.64	86.79	1.3	90.02	4.9
FP N° 17	85.61	86.94	1.5	90.25	5.1
FP N° 18	86.07	87.10	1.2	90.48	4.9
FP N° 19	86.73	87.25	0.6	90.71	4.4
FP N° 20	85.66	87.40	2.0	90.95	5.8
FP N° 21	86.35	87.54	1.4	91.18	5.3
FP N° 22	86.63	87.69	1.2	91.41	5.2
FP N° 23	87.15	87.83	0.8	91.64	4.9
FP N° 24	86.74	87.97	1.4	91.87	5.6
FP N° 25	86.92	88.11	1.4	92.10	5.6
FP N° 26	87.11	88.25	1.3	92.33	5.6
FP N° 27	87.33	88.39	1.2	92.56	5.6
FP N° 28	90.31	88.52	2.0	92.79	2.7
FP N° 29	87.73	88.66	1.0	93.02	5.7
FP N° 30	89.57	88.79	0.9	93.25	3.9
FP N° 31	89.63	88.92	0.8	93.48	4.1
FP N° 32	90.37	89.05	1.5	93.71	3.6
FP N° 33	90.72	89.25	1.6	94.05	3.5
FP N° 34	89.81	89.50	0.3	94.51	5.0
FP N° 35	89.07	89.76	0.8	94.97	6.2
FP N° 36	87.38	90.00	2.9	95.43	8.4
FP N° 37	89.76	90.25	0.5	95.89	6.4
FP N° 38	88.73	90.49	1.9	96.35	7.9
FP N° 39	90.29	90.72	0.5	96.81	6.7
FP N° 40	90.90	90.95	0.1	97.27	6.6
FP N° 41	91.94	91.19	0.8	97.73	5.9
FP N° 42	91.16	91.42	0.3	98.19	7.2
FP N° 43	91.65	91.65	0.0	98.65	7.1
FP N° 44	92.06	91.86	0.2	99.11	7.1
FP N° 45	92.10	92.07	0.0	99.57	7.5
FP N° 46	92.53	92.29	0.3	100.03	7.5
FP N° 47	92.94	92.50	0.5	100.49	7.5
FP N° 48	93.11	92.66	0.5	100.84	7.7
FP N° 49	93.28	92.76	0.6	101.07	7.7
AAD(%)			1.1		5.4
MAD(%)			2.9		8.4

TABLEAU 4
Calcul des facteurs acentriques des fractions pétrolières d'El- Agreb

El-Agreb	Méthode établie	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)	Edmister (1958)	AD (%)
FP N° 1	0.237	0.239	0.9	0.271	12.4	0.247	3.9
FP N° 2	0.293	0.279	5.2	0.273	7.5	0.286	2.6
FP N° 3	0.300	0.284	5.5	0.266	12.5	0.291	2.9
FP N° 4	0.303	0.290	4.2	0.268	12.7	0.297	1.7
FP N° 5	0.314	0.299	4.8	0.280	11.8	0.306	2.5
FP N° 6	0.312	0.309	1.0	0.294	6.1	0.315	1.0
FP N° 7	0.287	0.318	9.6	0.306	6.0	0.323	11.2
FP N° 8	0.289	0.327	11.6	0.315	8.5	0.332	13.0
FP N° 9	0.294	0.329	10.4	0.305	3.4	0.334	11.9
FP N° 10	0.294	0.339	13.3	0.317	7.5	0.343	14.5
FP N° 11	0.273	0.348	21.5	0.328	16.7	0.352	22.4
FP N° 12	0.303	0.358	15.4	0.341	11.0	0.362	16.2
FP N° 13	0.269	0.368	26.9	0.352	23.5	0.371	27.4
FP N° 14	0.263	0.374	29.7	0.353	25.4	0.377	30.2
FP N° 15	0.271	0.382	29.1	0.359	24.4	0.384	29.4
FP N° 16	0.371	0.392	5.5	0.369	0.5	0.393	5.8
FP N° 17	0.375	0.402	6.9	0.379	1.1	0.403	6.9
FP N° 18	0.380	0.410	7.6	0.384	1.1	0.410	7.5
FP N° 19	0.394	0.419	5.9	0.389	1.3	0.418	5.7
FP N° 20	0.361	0.426	15.3	0.393	7.9	0.425	15.0
FP N° 21	0.397	0.437	9.0	0.401	0.9	0.434	8.6
FP N° 22	0.420	0.445	5.5	0.405	3.8	0.442	4.9
FP N° 23	0.428	0.456	6.1	0.414	3.3	0.452	5.3
FP N° 24	0.406	0.465	12.7	0.421	3.4	0.461	11.8
FP N° 25	0.424	0.476	10.9	0.428	1.0	0.470	9.9
FP N° 26	0.442	0.486	9.1	0.435	1.6	0.479	7.8
FP N° 27	0.438	0.496	11.7	0.441	0.8	0.488	10.3
FP N° 28	0.488	0.506	3.6	0.447	9.0	0.497	1.9
FP N° 29	0.482	0.517	6.8	0.456	5.7	0.507	5.0
FP N° 30	0.468	0.529	11.7	0.466	0.4	0.518	9.8
FP N° 31	0.483	0.541	10.6	0.474	2.0	0.528	8.6
FP N° 32	0.470	0.551	14.8	0.481	2.3	0.538	12.7
FP N° 33	0.496	0.562	11.8	0.485	2.3	0.548	9.5
FP N° 34	0.483	0.586	17.7	0.505	4.3	0.569	15.2
FP N° 35	0.556	0.605	8.2	0.518	7.3	0.586	5.2
FP N° 36	0.520	0.630	17.5	0.541	3.9	0.608	14.5
FP N° 37	0.604	0.652	7.3	0.561	7.5	0.627	3.7
FP N° 38	0.546	0.670	18.6	0.582	6.2	0.644	15.3
FP N° 39	0.638	0.698	8.5	0.615	3.8	0.668	4.4
FP N° 40	0.686	0.725	5.4	0.651	5.4	0.691	0.8
FP N° 41	0.812	0.738	9.9	0.676	20.1	0.704	15.4
FP N° 42	0.692	0.753	8.2	0.707	2.2	0.717	3.5
FP N° 43	0.734	0.771	4.9	0.748	1.9	0.733	0.0
FP N° 44	0.793	0.801	0.9	0.806	1.6	0.759	4.6
FP N° 45	0.775	0.829	6.5	0.869	10.8	0.783	1.0
FP N° 46	0.816	0.849	3.8	0.930	12.2	0.800	2.0
FP N° 47	0.858	0.870	1.4	1.001	14.3	0.819	4.7
FP N° 48	0.878	0.886	1.0	1.059	17.1	0.833	5.4
FP N° 49	0.895	0.899	0.4	1.102	18.8	0.844	6.1
AAD(%)			9.7		7.7		9.0
MAD(%)			29.7		25.4		30.2

TABLEAU 5
Calcul des températures critiques des fractions pétrolières d'El- Agreb (K)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	479.1	479.7	0.1	476.7	0.5	472.1	1.5
FP N° 2	509.7	514.4	0.9	510.3	0.1	507.8	0.4
FP N° 3	516.7	522.7	1.2	518.0	0.3	515.8	0.2
FP N° 4	523.5	529.5	1.1	524.6	0.2	522.8	0.1
FP N° 5	527.9	534.2	1.2	529.6	0.3	528.4	0.1
FP N° 6	534.5	538.8	0.8	534.5	0.0	533.8	0.1
FP N° 7	542.7	543.7	0.2	539.6	0.6	539.4	0.6
FP N° 8	550.0	549.0	0.2	545.0	0.9	545.3	0.9
FP N° 9	556.7	558.1	0.3	553.6	0.6	554.1	0.5
FP N° 10	563.8	562.7	0.2	558.4	1.0	559.5	0.8
FP N° 11	571.5	567.7	0.7	563.5	1.4	565.1	1.1
FP N° 12	573.2	572.1	0.2	568.2	0.9	570.3	0.5
FP N° 13	578.1	576.9	0.2	573.1	0.9	575.7	0.4
FP N° 14	583.7	583.6	0.0	579.6	0.7	582.6	0.2
FP N° 15	588.8	589.2	0.1	585.2	0.6	588.7	0.0
FP N° 16	592.0	593.9	0.3	590.0	0.3	594.0	0.3
FP N° 17	596.6	598.7	0.3	594.8	0.3	599.3	0.4
FP N° 18	602.1	604.4	0.4	600.5	0.3	605.4	0.5
FP N° 19	607.4	609.9	0.4	606.0	0.2	611.4	0.6
FP N° 20	619.1	615.8	0.5	611.8	1.2	617.6	0.2
FP N° 21	621.5	620.6	0.1	616.7	0.8	622.9	0.2
FP N° 22	623.7	626.3	0.4	622.3	0.2	629.1	0.8
FP N° 23	627.1	630.7	0.6	626.7	0.1	633.9	1.1
FP N° 24	635.2	635.8	0.1	631.8	0.5	639.4	0.7
FP N° 25	640.4	640.8	0.1	636.7	0.6	644.7	0.7
FP N° 26	644.0	645.7	0.3	641.6	0.4	649.9	0.9
FP N° 27	649.6	650.7	0.2	646.6	0.5	655.4	0.9
FP N° 28	652.1	655.7	0.6	651.5	0.1	660.7	1.3
FP N° 29	659.0	660.2	0.2	656.0	0.5	665.5	1.0
FP N° 30	663.1	664.5	0.2	660.2	0.4	669.9	1.0
FP N° 31	666.8	669.1	0.3	664.8	0.3	674.8	1.2
FP N° 32	671.7	674.0	0.3	669.6	0.3	679.9	1.2
FP N° 33	680.3	682.7	0.4	678.2	0.3	689.4	1.3
FP N° 34	692.4	691.6	0.1	686.9	0.8	698.5	0.9
FP N° 35	703.1	702.0	0.2	697.1	0.9	709.6	0.9
FP N° 36	716.0	710.7	0.7	705.6	1.5	718.4	0.3
FP N° 37	720.3	720.5	0.0	715.2	0.7	728.6	1.2
FP N° 38	736.3	730.9	0.7	725.4	1.5	739.9	0.5
FP N° 39	738.7	739.0	0.0	733.2	0.7	747.6	1.2
FP N° 40	747.1	747.3	0.0	741.3	0.8	755.7	1.1
FP N° 41	735.2	759.1	3.1	752.9	2.3	769.2	4.4
FP N° 42	768.0	770.3	0.3	764.1	0.5	782.2	1.8
FP N° 43	778.8	780.7	0.3	774.3	0.6	793.8	1.9
FP N° 44	779.7	788.5	1.1	781.8	0.3	801.1	2.7
FP N° 45	788.7	796.6	1.0	789.5	0.1	808.7	2.5
FP N° 46	798.0	806.7	1.1	799.5	0.2	820.2	2.7
FP N° 47	806.2	816.3	1.2	808.9	0.3	830.8	3.0
FP N° 48	811.1	823.5	1.5	816.0	0.6	838.8	3.3
FP N° 49	814.5	828.0	1.6	820.3	0.7	843.5	3.4
AAD (%)			0.5		0.6		1.1
MAD (%)			3.1		2.3		4.4

TABLEAU 6
Calcul des pressions critiques des fractions pétrolières d'El- Agreb (bar)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi-Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	33.13	33.32	0.6	32.14	3.1	35.28	6.1
FP N° 2	31.51	32.04	1.6	31.61	0.3	31.81	1.0
FP N° 3	31.74	32.50	2.3	32.19	1.4	31.49	0.8
FP N° 4	31.54	32.34	2.5	32.17	1.9	31.12	1.4
FP N° 5	30.98	31.42	1.4	31.37	1.3	30.55	1.4
FP N° 6	30.01	30.48	1.6	30.54	1.7	29.97	0.1
FP N° 7	28.88	29.70	2.8	29.86	3.3	29.43	1.9
FP N° 8	28.44	29.10	2.3	29.34	3.1	28.95	1.8
FP N° 9	28.12	29.82	5.7	30.20	6.9	29.00	3.0
FP N° 10	28.00	28.99	3.4	29.45	4.9	28.45	1.6
FP N° 11	28.09	28.35	0.9	28.87	2.7	27.96	0.5
FP N° 12	26.78	27.56	2.8	28.13	4.8	27.41	2.3
FP N° 13	24.96	26.90	7.2	27.52	9.3	26.91	7.3
FP N° 14	24.38	26.83	9.1	27.54	11.5	26.71	8.7
FP N° 15	23.77	26.46	10.2	27.24	12.7	26.36	9.8
FP N° 16	26.34	25.86	1.9	26.66	1.2	25.88	1.8
FP N° 17	25.6106	25.28	1.3	26.10	1.9	25.40	0.8
FP N° 18	25.52	24.98	2.2	25.85	1.3	25.09	1.7
FP N° 19	25.66	24.65	4.1	25.57	0.3	24.76	3.6
FP N° 20	25.20	24.41	3.3	25.38	0.7	24.49	2.9
FP N° 21	25.12	23.93	5.0	24.91	0.8	24.06	4.4
FP N° 22	24.46	23.67	3.3	24.70	1.0	23.78	2.9
FP N° 23	23.72	23.12	2.6	24.13	1.7	23.29	1.9
FP N° 24	22.90	22.75	0.6	23.78	3.7	22.92	0.1
FP N° 25	22.80	22.35	2.0	23.38	2.5	22.53	1.2
FP N° 26	22.47	21.96	2.3	22.98	2.3	22.14	1.5
FP N° 27	21.83	21.62	1.0	22.65	3.6	21.78	0.2
FP N° 28	22.05	21.28	3.6	22.30	1.1	21.41	2.9
FP N° 29	21.62	20.85	3.7	21.85	1.1	20.98	3.0
FP N° 30	21.36	20.40	4.7	21.35	0.0	20.52	4.1
FP N° 31	21.15	20.02	5.6	20.95	1.0	20.11	5.2
FP N° 32	20.71	19.72	5.1	20.63	0.4	19.76	4.8
FP N° 33	20.40	19.52	4.5	20.48	0.4	19.45	4.8
FP N° 34	21.47	18.78	14.3	19.67	9.2	18.63	15.2
FP N° 35	19.41	18.36	5.7	19.24	0.9	18.07	7.4
FP N° 36	17.35	17.69	1.9	18.47	6.1	17.26	0.5
FP N° 37	18.73	17.23	8.7	17.97	4.3	16.65	12.5
FP N° 38	16.48	16.89	2.4	17.62	6.5	16.14	2.1
FP N° 39	17.66	16.24	8.8	16.84	4.9	15.32	15.3
FP N° 40	16.40	15.67	4.7	16.15	1.6	14.56	12.7
FP N° 41	12.07	15.57	22.5	16.12	25.1	14.30	15.6
FP N° 42	16.73	15.42	8.5	16.01	4.5	13.99	19.6
FP N° 43	15.63	15.17	3.1	15.74	0.7	13.56	15.3
FP N° 44	12.21	14.61	16.5	15.04	18.8	12.79	4.6
FP N° 45	14.64	14.13	3.6	14.43	1.5	12.09	21.1
FP N° 46	13.75	13.90	1.1	14.18	3.0	11.69	17.7
FP N° 47	12.93	13.62	5.1	13.85	6.7	11.22	15.2
FP N° 48	12.61	13.42	6.0	13.61	7.4	10.88	15.8
FP N° 49	12.27	13.25	7.4	13.41	8.5	10.62	15.5
AAD(%)			4.7		4.1		6.2
MAD(%)			22.5		25.1		21.1

TABLEAU 7
Calcul des volumes critiques des fractions pétrolières d'El- Agreb ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	327.74	300.21	9.2	294.98	11.1
FP N° 2	356.85	343.46	3.9	355.03	0.5
FP N° 3	359.58	349.28	2.9	364.64	1.4
FP N° 4	369.23	356.85	3.5	373.89	1.2
FP N° 5	376.98	367.37	2.6	384.59	2.0
FP N° 6	398.51	378.34	5.3	395.64	0.7
FP N° 7	402.05	389.01	3.4	406.59	1.1
FP N° 8	404.30	399.20	1.3	417.29	3.1
FP N° 9	404.82	402.77	0.5	422.59	4.2
FP N° 10	427.07	414.28	3.1	434.18	1.6
FP N° 11	424.23	425.17	0.2	445.20	4.7
FP N° 12	464.33	437.27	6.2	457.34	1.5
FP N° 13	454.31	448.93	1.2	469.08	3.1
FP N° 14	462.99	456.87	1.3	477.10	3.0
FP N° 15	483.83	466.92	3.6	487.04	0.7
FP N° 16	486.04	479.03	1.5	499.10	2.6
FP N° 17	510.1201	491.35	3.8	511.34	0.2
FP N° 18	510.96	501.58	1.9	521.22	2.0
FP N° 19	515.24	512.16	0.6	531.35	3.0
FP N° 20	531.20	522.15	1.7	540.67	1.8
FP N° 21	533.19	534.68	0.3	552.86	3.6
FP N° 22	548.72	545.13	0.7	562.48	2.4
FP N° 23	561.63	559.20	0.4	576.36	2.6
FP N° 24	602.33	571.47	5.4	587.97	2.4
FP N° 25	609.43	584.48	4.3	600.41	1.5
FP N° 26	611.59	597.69	2.3	612.99	0.2
FP N° 27	633.72	610.54	3.8	625.03	1.4
FP N° 28	627.47	623.84	0.6	637.53	1.6
FP N° 29	636.19	638.65	0.4	651.83	2.4
FP N° 30	641.83	654.49	1.9	667.33	3.8
FP N° 31	647.16	669.52	3.3	681.73	5.1
FP N° 32	664.96	683.68	2.7	694.92	4.3
FP N° 33	682.45	700.74	2.6	709.15	3.8
FP N° 34	702.70	733.46	4.2	740.48	5.1
FP N° 35	733.41	761.18	3.6	764.92	4.1
FP N° 36	751.23	796.28	5.7	798.42	5.9
FP N° 37	785.38	827.93	5.1	826.99	5.0
FP N° 38	775.67	857.53	9.5	852.45	9.0
FP N° 39	845.74	897.99	5.8	891.43	5.1
FP N° 40	901.70	938.45	3.9	929.90	3.0
FP N° 41	1082.86	964.05	12.3	948.73	14.1
FP N° 42	905.48	991.66	8.7	969.80	6.6
FP N° 43	962.34	1024.22	6.0	996.83	3.5
FP N° 44	1047.60	1071.46	2.2	1041.87	0.6
FP N° 45	1019.20	1118.75	8.9	1086.46	6.2
FP N° 46	1076.06	1155.32	6.9	1117.08	3.7
FP N° 47	1132.92	1195.86	5.3	1152.26	1.7
FP N° 48	1161.45	1227.03	5.3	1179.31	1.5
FP N° 49	1185.18	1250.20	5.2	1200.15	1.2
AAD(%)			3.8		3.3
MAD(%)			12.3		14.1

TABLEAU 8
Calcul des volumes molaires des fractions pétrolières d'El- Agreb ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	A partir de la masse molaire de Riazi- Daubert (1987)	AD (%)
FP N° 1	121.77	123.90	1.7	113.98	6.8
FP N° 2	125.77	130.61	3.7	125.44	0.3
FP N° 3	125.19	129.61	3.4	126.38	0.9
FP N° 4	129.22	130.61	1.1	128.20	0.8
FP N° 5	129.61	134.17	3.4	131.37	1.3
FP N° 6	141.21	138.00	2.3	134.72	4.8
FP N° 7	143.47	141.43	1.4	137.89	4.1
FP N° 8	144.11	144.31	0.1	138.83	3.8
FP N° 9	143.72	141.99	1.2	140.67	2.2
FP N° 10	151.24	145.74	3.8	144.10	5.0
FP N° 11	147.57	148.93	0.9	147.21	0.2
FP N° 12	161.74	152.87	5.8	150.81	7.2
FP N° 13	156.08	156.38	0.2	154.18	1.2
FP N° 14	157.34	157.25	0.1	155.89	0.9
FP N° 15	164.85	159.52	3.3	158.51	4.0
FP N° 16	166.03	163.04	1.8	161.96	2.5
FP N° 17	173.45	166.59	4.1	165.43	4.8
FP N° 18	171.44	168.74	1.6	168.02	2.0
FP N° 19	168.32	171.04	1.6	170.70	1.4
FP N° 20	179.44	172.97	3.7	173.14	3.6
FP N° 21	178.74	176.28	1.4	176.58	1.2
FP N° 22	183.85	178.35	3.1	179.13	2.6
FP N° 23	185.56	182.33	1.8	183.11	1.3
FP N° 24	200.76	185.24	8.4	186.33	7.7
FP N° 25	201.92	188.46	7.1	189.82	6.4
FP N° 26	202.32	191.69	5.5	193.32	4.7
FP N° 27	209.58	194.66	7.7	196.67	6.6
FP N° 28	204.99	197.77	3.7	200.15	2.4
FP N° 29	209.06	201.55	3.7	204.19	2.4
FP N° 30	208.42	205.74	1.3	208.58	0.1
FP N° 31	207.58	209.43	0.9	212.61	2.4
FP N° 32	212.11	212.59	0.2	216.28	1.9
FP N° 33	218.33	215.21	1.5	220.12	0.8
FP N° 34	220.18	223.10	1.3	228.89	3.8
FP N° 35	232.80	228.36	1.9	235.63	1.2
FP N° 36	245.88	236.53	3.9	244.96	0.4
FP N° 37	244.48	242.83	0.7	252.88	3.3
FP N° 38	251.51	247.96	1.4	259.93	3.2
FP N° 39	260.77	257.16	1.4	270.70	3.7
FP N° 40	277.16	265.92	4.2	281.30	1.5
FP N° 41	340.92	268.49	27.0	286.48	19.0
FP N° 42	273.32	271.79	0.6	292.32	6.5
FP N° 43	289.72	276.70	4.7	299.76	3.4
FP N° 44	331.72	286.32	15.9	312.04	6.3
FP N° 45	306.11	295.54	3.6	324.16	5.6
FP N° 46	322.51	300.74	7.2	332.46	3.0
FP N° 47	338.90	306.95	10.4	341.98	0.9
FP N° 48	347.13	311.64	11.4	349.28	0.6
FP N° 49	353.97	315.40	12.2	354.89	0.3
AAD(%)			4.1		3.3
MAD(%)			27.0		19.0

TABLEAU 9
Calcul des masses molaires des fractions pétrolières d'El- Agreb (g/mol)

El-Agreb	Méthode établie	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Riazi- Daubert (1987)	AD (%)	API (1983)	AD (%)
FP N° 1	79.00	79.44	0.6	72.71	8.7	89.78	12.0
FP N° 2	85.33	88.86	4.0	85.30	0.0	99.47	14.2
FP N° 3	86.25	89.84	4.0	87.76	1.7	101.10	14.7
FP N° 4	89.26	91.58	2.5	90.13	1.0	102.93	13.3
FP N° 5	90.49	94.31	4.1	92.53	2.2	105.09	13.9
FP N° 6	97.17	97.16	0.0	94.97	2.3	107.32	9.5
FP N° 7	101.14	99.88	1.3	97.44	3.8	109.54	7.7
FP N° 8	103.32	102.42	0.9	99.96	3.4	111.73	7.5
FP N° 9	103.33	102.95	0.4	102.32	1.0	113.20	8.7
FP N° 10	110.02	105.86	3.9	104.93	4.8	115.57	4.8
FP N° 11	111.06	108.58	2.3	107.55	3.3	117.90	5.8
FP N° 12	117.53	111.62	5.3	110.26	6.6	120.39	2.4
FP N° 13	119.07	114.51	4.0	112.98	5.4	122.85	3.1
FP N° 14	121.81	116.36	4.7	115.56	5.4	124.90	2.5
FP N° 15	127.06	118.80	7.0	118.26	7.4	127.22	0.1
FP N° 16	123.14	121.76	1.1	121.11	1.7	129.81	5.1
FP N° 17	128.17	124.75	2.7	124.01	3.4	132.44	3.2
FP N° 18	127.72	127.20	0.4	126.81	0.7	134.85	5.3
FP N° 19	128.57	129.72	0.9	129.65	0.8	137.32	6.4
FP N° 20	137.96	132.11	4.4	132.47	4.1	139.75	1.3
FP N° 21	136.79	135.09	1.3	135.51	0.9	142.51	4.0
FP N° 22	138.95	137.58	1.0	138.41	0.4	145.04	4.2
FP N° 23	141.19	140.88	0.2	141.63	0.3	148.04	4.6
FP N° 24	156.64	143.75	9.0	144.74	8.2	150.84	3.8
FP N° 25	158.06	146.78	7.7	147.94	6.8	153.76	2.8
FP N° 26	156.82	149.84	4.7	151.19	3.7	156.73	0.1
FP N° 27	163.77	152.80	7.2	154.44	6.0	159.69	2.6
FP N° 28	160.43	155.84	2.9	157.76	1.7	162.73	1.4
FP N° 29	162.41	159.20	2.0	161.25	0.7	165.99	2.2
FP N° 30	164.15	162.75	0.9	164.86	0.4	169.41	3.1
FP N° 31	163.22	166.11	1.7	168.43	3.1	172.75	5.5
FP N° 32	167.07	169.26	1.3	171.96	2.8	176.02	5.1
FP N° 33	172.03	173.10	0.6	176.93	2.8	180.47	4.7
FP N° 34	175.24	180.21	2.8	184.60	5.1	187.75	6.7
FP N° 35	186.42	186.24	0.1	191.92	2.9	194.54	4.2
FP N° 36	197.08	193.65	1.8	200.11	1.5	202.40	2.6
FP N° 37	198.91	200.31	0.7	208.10	4.4	209.97	5.3
FP N° 38	204.91	206.51	0.8	216.00	5.1	217.42	5.8
FP N° 39	214.74	214.64	0.0	225.20	4.6	226.44	5.2
FP N° 40	229.19	222.67	2.9	234.54	2.3	235.62	2.7
FP N° 41	268.53	227.93	17.8	242.44	10.8	243.00	10.5
FP N° 42	232.41	233.58	0.5	250.63	7.3	250.79	7.3
FP N° 43	246.44	240.04	2.7	259.51	5.0	259.41	5.0
FP N° 44	266.51	248.79	7.1	270.29	1.4	270.19	1.4
FP N° 45	260.46	257.44	1.2	281.24	7.4	281.19	7.4
FP N° 46	274.49	264.27	3.9	291.07	5.7	290.89	5.6
FP N° 47	288.52	271.65	6.2	301.53	4.3	301.33	4.3
FP N° 48	295.56	277.25	6.6	309.57	4.5	309.40	4.5
FP N° 49	301.41	281.31	7.1	315.28	4.4	315.18	4.4
AAD(%)			3.2		3.7		5.5
MAD(%)			17.08		10.8		14.7

TABLEAU 10
Calcul des tensions superficielles à 20°C des fractions pétrolières d'El-Agreb (10³ N/m)

El-Agreb	Méthode établie	Brock et Bird (1955)	AD (%)	Boundi	AD (%)
FP N° 1	15.74	16.24	3.1	16.37	3.8
FP N° 2	19.27	18.76	2.7	19.21	0.3
FP N° 3	20.39	19.53	4.4	20.03	1.8
FP N° 4	20.72	20.02	3.5	20.58	0.7
FP N° 5	21.18	20.14	5.2	20.80	1.8
FP N° 6	20.51	20.23	1.4	20.98	2.3
FP N° 7	20.57	20.37	1.0	21.22	3.0
FP N° 8	21.29	20.59	3.4	21.51	1.0
FP N° 9	21.75	21.47	1.3	22.45	3.1
FP N° 10	21.50	21.55	0.3	22.62	5.0
FP N° 11	22.99	21.71	5.9	22.86	0.6
FP N° 12	21.31	21.77	2.1	23.01	7.4
FP N° 13	23.12	21.89	5.6	23.22	0.4
FP N° 14	23.56	22.32	5.6	23.72	0.7
FP N° 15	23.46	22.58	3.9	24.06	2.5
FP N° 16	23.44	22.69	3.3	24.25	3.3
FP N° 17	23.47	22.80	2.9	24.44	4.0
FP N° 18	24.08	23.07	4.4	24.78	2.8
FP N° 19	24.93	23.31	6.9	25.10	0.7
FP N° 20	24.11	23.60	2.2	25.45	5.3
FP N° 21	24.68	23.73	4.0	25.66	3.8
FP N° 22	24.80	23.99	3.4	25.99	4.6
FP N° 23	24.83	24.05	3.3	26.11	4.9
FP N° 24	25.22	24.22	4.1	26.35	4.3
FP N° 25	25.21	24.36	3.5	26.56	5.1
FP N° 26	25.50	24.49	4.1	26.76	4.7
FP N° 27	25.44	24.66	3.2	26.98	5.7
FP N° 28	26.95	24.81	8.6	27.19	0.9
FP N° 29	25.98	24.89	4.4	27.34	4.9
FP N° 30	26.65	24.95	6.8	27.44	2.9
FP N° 31	26.93	25.05	7.5	27.59	2.4
FP N° 32	27.00	25.19	7.2	27.79	2.9
FP N° 33	27.18	25.59	6.2	28.28	3.9
FP N° 34	27.33	25.75	6.1	28.52	4.2
FP N° 35	28.47	26.13	9.0	29.00	1.8
FP N° 36	27.51	26.28	4.7	29.22	5.8
FP N° 37	29.49	26.57	11.0	29.59	0.3
FP N° 38	28.24	26.95	4.8	30.05	6.0
FP N° 39	30.19	27.05	11.6	30.18	0.1
FP N° 40	30.46	27.19	12.0	30.34	0.4
FP N° 41	28.20	27.73	1.7	30.99	9.0
FP N° 42	31.70	28.22	12.3	31.57	0.4
FP N° 43	31.90	28.61	11.5	32.01	0.4
FP N° 44	29.40	28.70	2.4	32.09	8.4
FP N° 45	32.10	28.84	11.3	32.20	0.3
FP N° 46	32.30	29.21	10.6	32.61	0.9
FP N° 47	32.40	29.52	9.8	32.94	1.6
FP N° 48	32.50	29.76	9.2	33.18	2.1
FP N° 49	32.54	29.88	8.9	33.29	2.3
AAD(%)			5.6		3.0
MAD(%)			12.3		9.0

TABLEAU 11
Calcul des indices de corrélation des fractions pétrolières d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode établie	AD (%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	0.227	0.222	2.1	0.221	2.8
FP N° 2	0.238	0.234	2.0	0.234	2.0
FP N° 3	0.242	0.238	1.5	0.238	1.7
FP N° 4	0.244	0.240	1.6	0.241	1.5
FP N° 5	0.245	0.241	1.3	0.241	1.5
FP N° 6	0.245	0.240	2.0	0.241	1.6
FP N° 7	0.245	0.244	0.5	0.241	1.5
FP N° 8	0.246	0.247	0.3	0.242	1.5
FP N° 9	0.251	0.246	1.9	0.248	1.1
FP N° 10	0.252	0.248	1.4	0.248	1.5
FP N° 11	0.252	0.255	1.0	0.249	1.4
FP N° 12	0.252	0.251	0.5	0.249	1.4
FP N° 13	0.252	0.253	0.1	0.249	1.3
FP N° 14	0.255	0.255	0.1	0.252	1.3
FP N° 15	0.257	0.255	0.5	0.253	1.4
FP N° 16	0.257	0.256	0.2	0.254	1.3
FP N° 17	0.257	0.255	1.0	0.254	1.2
FP N° 18	0.258	0.255	1.2	0.256	1.0
FP N° 19	0.260	0.258	0.5	0.257	1.1
FP N° 20	0.262	0.261	0.1	0.259	1.1
FP N° 21	0.262	0.261	0.4	0.259	1.2
FP N° 22	0.264	0.260	1.6	0.261	1.2
FP N° 23	0.264	0.260	1.7	0.261	1.3
FP N° 24	0.265	0.265	0.2	0.262	1.3
FP N° 25	0.266	0.266	0.2	0.263	1.3
FP N° 26	0.267	0.263	1.3	0.263	1.3
FP N° 27	0.267	0.266	0.7	0.264	1.2
FP N° 28	0.268	0.267	0.2	0.265	1.1
FP N° 29	0.268	0.265	1.4	0.265	1.1
FP N° 30	0.269	0.268	0.2	0.266	1.1
FP N° 31	0.269	0.268	0.4	0.266	1.1
FP N° 32	0.270	0.270	0.0	0.267	1.0
FP N° 33	0.272	0.271	0.2	0.269	0.9
FP N° 34	0.273	0.272	0.1	0.270	0.9
FP N° 35	0.275	0.273	0.9	0.272	1.0
FP N° 36	0.276	0.265	4.0	0.273	1.2
FP N° 37	0.278	0.278	0.0	0.275	1.2
FP N° 38	0.281	0.266	5.4	0.277	1.3
FP N° 39	0.281	0.282	0.3	0.277	1.3
FP N° 40	0.281	0.282	0.3	0.278	1.3
FP N° 41	0.284	0.265	7.0	0.281	1.0
FP N° 42	0.287	0.290	1.0	0.285	0.9
FP N° 43	0.290	0.290	0.1	0.287	1.0
FP N° 44	0.290	0.267	8.2	0.287	1.1
FP N° 45	0.291	0.291	0.1	0.288	1.1
FP N° 46	0.291	0.291	0.3	0.290	0.5
FP N° 47	0.293	0.291	0.6	0.292	0.3
FP N° 48	0.295	0.291	1.6	0.293	0.9
FP N° 49	0.296	0.291	1.7	0.293	0.8
AAD(%)			1.2		1.2
MAD(%)			8.2		2.8

TABLEAU 12

Calcul des capacités calorifiques standards à l'état de gaz parfaits des fractions pétrolières d'El-Agreb (j/mol.K)

El-Agreb	Méthode établie	API (1983)	AD (%)	Lee et Kesler 1975	AD (%)
FP N° 1	130.11	120.79	7.7	120.83	7.7
FP N° 2	135.30	135.66	0.3	135.85	0.4
FP N° 3	134.62	136.65	1.5	137.42	2.0
FP N° 4	138.40	138.99	0.4	139.97	1.1
FP N° 5	141.17	143.36	1.5	144.12	2.0
FP N° 6	152.50	147.99	3.0	148.49	2.7
FP N° 7	162.01	152.35	6.3	152.68	6.1
FP N° 8	161.15	156.32	3.1	156.57	2.9
FP N° 9	161.09	155.82	3.4	156.76	2.8
FP N° 10	174.00	160.59	8.3	161.32	7.9
FP N° 11	173.55	164.91	5.2	165.51	4.9
FP N° 12	188.55	169.96	10.9	170.33	10.7
FP N° 13	190.63	174.69	9.1	174.88	9.0
FP N° 14	194.91	176.99	10.1	177.36	9.9
FP N° 15	202.70	180.62	12.2	180.96	12.0
FP N° 16	190.66	185.52	2.8	185.67	2.7
FP N° 17	200.62	190.50	5.3	190.46	5.3
FP N° 18	199.37	194.14	2.7	194.08	2.7
FP N° 19	199.09	197.98	0.6	197.85	0.6
FP N° 20	218.36	201.44	8.4	201.26	8.5
FP N° 21	213.53	206.42	3.4	206.05	3.6
FP N° 22	215.26	210.11	2.4	209.66	2.7
FP N° 23	220.10	215.95	1.9	215.21	2.3
FP N° 24	248.44	220.67	12.6	219.75	13.1
FP N° 25	248.45	225.81	10.0	224.66	10.6
FP N° 26	247.72	231.03	7.2	229.64	7.9
FP N° 27	260.27	236.01	10.3	234.39	11.0
FP N° 28	253.69	241.22	5.2	239.35	6.0
FP N° 29	255.27	247.30	3.2	245.10	4.2
FP N° 30	259.21	253.93	2.1	251.36	3.1
FP N° 31	255.40	260.07	1.8	257.15	0.7
FP N° 32	261.42	265.66	1.6	262.43	0.4
FP N° 33	270.09	271.58	0.5	268.02	0.8
FP N° 34	278.28	285.13	2.4	280.73	0.9
FP N° 35	282.94	295.68	4.3	290.58	2.6
FP N° 36	297.51	310.34	4.1	304.24	2.2
FP N° 37	297.33	322.89	7.9	315.89	5.9
FP N° 38	309.59	334.15	7.3	326.27	5.1
FP N° 39	318.12	351.42	9.5	342.28	7.1
FP N° 40	342.67	368.54	7.0	358.09	4.3
FP N° 41	438.94	377.10	16.4	365.82	20.0
FP N° 42	334.12	386.69	13.6	374.46	10.8
FP N° 43	356.94	398.92	10.5	385.55	7.4
FP N° 44	418.32	419.12	0.2	404.19	3.5
FP N° 45	379.76	439.18	13.5	422.65	10.1
FP N° 46	402.57	453.06	11.1	435.25	7.5
FP N° 47	425.39	468.94	9.3	449.73	5.4
FP N° 48	436.84	481.13	9.2	460.85	5.2
FP N° 49	446.36	490.52	9.0	469.45	4.9
AAD(%)			6.1		5.5
MAD(%)			16.4		20.0

TABLEAU 13
Calcul des pouvoirs calorifiques supérieurs des fractions pétrolières d'El- Agreb (kj/mol)

El-Agreb	Méthode établie	Abaque de Wuithier (1972)	AD (%)
FP N° 1	3818.94	3614.99	5.6
FP N° 2	4064.39	4129.08	1.6
FP N° 3	4083.17	4204.99	2.9
FP N° 4	4210.75	4296.24	2.0
FP N° 5	4276.58	4414.72	3.1
FP N° 6	4594.01	4537.57	1.2
FP N° 7	4828.47	4657.91	3.7
FP N° 8	4904.55	4774.05	2.7
FP N° 9	4895.73	4828.13	1.4
FP N° 10	5215.89	4956.88	5.2
FP N° 11	5221.49	5079.88	2.8
FP N° 12	5601.01	5214.56	7.4
FP N° 13	5627.02	5345.28	5.3
FP N° 14	5757.37	5440.80	5.8
FP N° 15	6016.04	5556.44	8.3
FP N° 16	5752.85	5691.97	1.1
FP N° 17	6011.90	5829.65	3.1
FP N° 18	5982.51	5947.44	0.6
FP N° 19	5995.28	6068.60	1.2
FP N° 20	6470.55	6184.22	4.6
FP N° 21	6380.99	6324.55	0.9
FP N° 22	6470.66	6444.90	0.4
FP N° 23	6594.05	6600.44	0.1
FP N° 24	7334.24	6738.62	8.8
FP N° 25	7384.50	6884.23	7.3
FP N° 26	7328.87	7031.82	4.2
FP N° 27	7669.94	7176.18	6.9
FP N° 28	7464.12	7324.97	1.9
FP N° 29	7570.56	7488.63	1.1
FP N° 30	7639.04	7662.42	0.3
FP N° 31	7571.84	7828.57	3.3
FP N° 32	7744.38	7986.37	3.0
FP N° 33	7968.15	8182.68	2.6
FP N° 34	8136.15	8542.09	4.8
FP N° 35	8578.49	8853.36	3.1
FP N° 36	9173.86	9237.24	0.7
FP N° 37	9086.06	9588.21	5.2
FP N° 38	9523.19	9919.92	4.0
FP N° 39	9769.11	10358.11	5.7
FP N° 40	10450.88	10796.91	3.2
FP N° 41	12658.63	11091.87	14.1
FP N° 42	10441.05	11407.06	8.5
FP N° 43	11094.84	11771.39	5.7
FP N° 44	12430.72	12279.63	1.2
FP N° 45	11748.65	12789.08	8.1
FP N° 46	12402.47	13195.02	6.0
FP N° 47	13056.31	13640.52	4.3
FP N° 48	13384.43	13982.77	4.3
FP N° 49	13657.27	14234.48	4.1
AAD(%)			3.9
MAD(%)			10.8

TABLEAU 14
Calcul des facteurs de caractérisation de Watson des fractions pétrolières d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode établie	AD (%)	Whitson (1983)	AD (%)
FP N° 1	12.86	13.36	3.9	12.69	1.3
FP N° 2	12.40	12.80	3.2	12.32	0.6
FP N° 3	12.21	12.64	3.6	12.16	0.4
FP N° 4	12.12	12.64	4.3	12.09	0.2
FP N° 5	12.15	12.59	3.6	12.12	0.3
FP N° 6	12.20	12.71	4.2	12.16	0.3
FP N° 7	12.22	12.70	3.9	12.18	0.4
FP N° 8	12.22	12.58	3.0	12.18	0.4
FP N° 9	11.99	12.33	2.9	11.98	0.1
FP N° 10	12.03	12.45	3.5	12.01	0.1
FP N° 11	12.04	12.15	0.9	12.02	0.1
FP N° 12	12.08	12.47	3.2	12.06	0.2
FP N° 13	12.11	11.93	1.5	12.08	0.2
FP N° 14	12.02	11.85	1.4	12.01	0.1
FP N° 15	11.99	11.85	1.2	11.99	0.1
FP N° 16	12.02	12.24	1.9	12.01	0.1
FP N° 17	12.04	12.42	3.2	12.03	0.1
FP N° 18	12.00	12.39	3.2	12.00	0.0
FP N° 19	11.98	12.33	3.0	11.98	0.0
FP N° 20	11.94	12.33	3.3	11.94	0.0
FP N° 21	11.95	12.25	2.5	11.95	0.0
FP N° 22	11.91	12.22	2.6	11.92	0.1
FP N° 23	11.94	12.29	2.9	11.95	0.1
FP N° 24	11.94	12.26	2.7	11.95	0.1
FP N° 25	11.94	12.30	3.0	11.96	0.1
FP N° 26	11.95	12.29	2.9	11.96	0.1
FP N° 27	11.94	12.30	3.0	11.96	0.2
FP N° 28	11.94	12.14	1.7	11.96	0.2
FP N° 29	11.96	12.23	2.3	11.98	0.2
FP N° 30	11.99	12.14	1.3	12.01	0.2
FP N° 31	12.00	12.10	0.8	12.03	0.2
FP N° 32	12.00	12.08	0.7	12.03	0.2
FP N° 33	11.93	12.01	0.6	11.97	0.3
FP N° 34	11.97	12.08	0.9	12.02	0.4
FP N° 35	11.93	12.26	2.8	11.99	0.5
FP N° 36	11.98	12.16	1.5	12.04	0.5
FP N° 37	11.96	12.22	2.1	12.03	0.6
FP N° 38	11.92	11.98	0.5	12.00	0.7
FP N° 39	11.98	12.16	1.5	12.07	0.7
FP N° 40	12.02	12.20	1.4	12.12	0.8
FP N° 41	11.92	12.92	8.4	12.03	0.9
FP N° 42	11.83	11.93	0.8	11.96	1.1
FP N° 43	11.78	11.96	1.5	11.92	1.2
FP N° 44	11.84	12.36	4.4	11.99	1.3
FP N° 45	11.89	11.99	0.9	12.05	1.4
FP N° 46	11.84	12.02	1.5	12.02	1.5
FP N° 47	11.82	12.05	1.9	12.01	1.6
FP N° 48	11.81	12.07	2.2	12.01	1.7
FP N° 49	11.81	12.08	2.3	12.02	1.7
AAD(%)			2.5		0.5
MAD(%)			8.4		1.7

TABLEAU 15
Calcul des facteurs I/d des fractions pétrolières d'El- Agreb

El-Agreb	Définition	Méthode établie	AD (%)	A partir de Riazi-Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	0.356	0.348	2.2	0.346	2.8
FP N° 2	0.351	0.347	0.9	0.343	2.0
FP N° 3	0.349	0.347	0.5	0.343	1.7
FP N° 4	0.347	0.347	0.2	0.342	1.5
FP N° 5	0.347	0.346	0.3	0.342	1.5
FP N° 6	0.347	0.346	0.4	0.342	1.6
FP N° 7	0.347	0.341	1.7	0.342	1.5
FP N° 8	0.342	0.339	0.8	0.337	1.5
FP N° 9	0.345	0.324	6.0	0.341	1.1
FP N° 10	0.346	0.329	4.8	0.340	1.5
FP N° 11	0.345	0.325	5.7	0.340	1.4
FP N° 12	0.345	0.339	1.6	0.340	1.4
FP N° 13	0.345	0.321	6.8	0.340	1.3
FP N° 14	0.344	0.317	8.0	0.339	1.3
FP N° 15	0.344	0.317	7.8	0.339	1.4
FP N° 16	0.343	0.341	0.9	0.339	1.3
FP N° 17	0.343	0.341	0.7	0.339	1.2
FP N° 18	0.342	0.339	0.9	0.339	1.0
FP N° 19	0.342	0.340	0.7	0.338	1.1
FP N° 20	0.342	0.338	1.2	0.338	1.1
FP N° 21	0.342	0.340	0.6	0.338	1.2
FP N° 22	0.341	0.341	0.1	0.337	1.2
FP N° 23	0.342	0.341	0.1	0.337	1.3
FP N° 24	0.341	0.337	1.3	0.337	1.3
FP N° 25	0.341	0.338	1.0	0.337	1.3
FP N° 26	0.341	0.338	0.8	0.337	1.3
FP N° 27	0.340	0.338	0.9	0.336	1.2
FP N° 28	0.340	0.338	0.6	0.336	1.1
FP N° 29	0.340	0.339	0.3	0.336	1.1
FP N° 30	0.340	0.337	0.8	0.336	1.1
FP N° 31	0.340	0.338	0.4	0.336	1.1
FP N° 32	0.339	0.339	0.2	0.336	1.0
FP N° 33	0.338	0.338	0.1	0.335	0.9
FP N° 34	0.338	0.338	0.1	0.335	0.9
FP N° 35	0.338	0.333	1.4	0.335	1.0
FP N° 36	0.338	0.331	2.2	0.334	1.2
FP N° 37	0.338	0.337	0.4	0.334	1.2
FP N° 38	0.338	0.322	4.6	0.334	1.3
FP N° 39	0.338	0.336	0.5	0.333	1.3
FP N° 40	0.337	0.336	0.5	0.333	1.3
FP N° 41	0.336	0.336	0.2	0.333	1.0
FP N° 42	0.335	0.335	0.1	0.332	0.9
FP N° 43	0.335	0.335	0.1	0.332	1.0
FP N° 44	0.335	0.319	4.9	0.332	1.1
FP N° 45	0.335	0.335	0.1	0.331	1.1
FP N° 46	0.333	0.335	0.6	0.331	0.5
FP N° 47	0.332	0.335	0.8	0.331	0.3
FP N° 48	0.333	0.334	0.3	0.330	0.9
FP N° 49	0.333	0.334	0.4	0.330	0.8
AAD(%)			1.6		1.2
MAD(%)			8.0		2.8

TABLEAU 1
Calcul des températures de congélation des fractions d'El Agreb (K)

FP	f(ECN)*	A partir de la corrélacion de Riazi- Daubert (1980)	AD(%)	Expérience	AD(%)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)
FP N° 1	160.9	116.0	38.7				
FP N° 2	170.0	139.9	21.5				
FP N° 3	171.7	146.9	16.8				
FP N° 4	173.3	151.7	14.2				
FP N° 5	175.1	153.7	13.9				
FP N° 6	176.9	155.4	13.8				
FP N° 7	178.7	157.6	13.3				
FP N° 8	180.4	160.4	12.5				
FP N° 9	181.8	168.4	8.0				
FP N° 10	183.7	170.2	7.9				
FP N° 11	185.5	172.7	7.4				
FP N° 12	187.4	174.4	7.4				
FP N° 13	189.2	176.6	7.2				
FP N° 14	190.9	181.2	5.3				
FP N° 15	192.6	184.4	4.4				
FP N° 16	194.5	186.6	4.2				
FP N° 17	196.4	188.8	4.0				
FP N° 18	198.2	192.1	3.2				
FP N° 19	200.0	195.3	2.4				
FP N° 20	201.7	198.7	1.5				
FP N° 21	203.7	201.1	1.3				
FP N° 22	205.4	204.3	0.5				
FP N° 23	207.5	206.2	0.6				
FP N° 24	209.4	208.8	0.3				
FP N° 25	211.3	211.2	0.0				
FP N° 26	213.3	213.6	0.2				
FP N° 27	215.3	216.2	0.4				
FP N° 28	217.2	218.7	0.7				
FP N° 29	219.3	220.7	0.6				
FP N° 30	221.5	222.6	0.5				
FP N° 31	223.6	224.7	0.5				
FP N° 32	225.6	227.1	0.7				
FP N° 33	228.4	231.8	1.5				
FP N° 34	232.8	235.7	1.2				
FP N° 35	236.8	240.8	1.7				
FP N° 36	241.4	244.6	1.3	250.1	3.5	246.1	1.6
FP N° 37	245.7	249.1	1.4	252.1	2.6	250.6	0.6
FP N° 38	249.9	253.8	1.6	253.1	1.3	255.1	0.8
FP N° 39	254.8	257.2	0.9	261.1	2.4	258.9	0.8
FP N° 40	259.7	260.7	0.4	264.1	1.7	263.0	0.4
FP N° 41	263.6	265.5	0.7	267.1	1.3	269.3	0.8
FP N° 42	267.6	269.8	0.8	277.1	3.4	274.4	1.0
FP N° 43	272.0	273.4	0.5	283.1	3.9		
FP N° 44	277.3	276.4	0.3	286.1	3.1		
FP N° 45	282.7	279.3	1.2	288.1	1.9		
FP N° 46	287.3	282.4	1.7				
FP N° 47	292.2	285.1	2.5				
FP N° 48	295.9	287.0	3.1				
FP N° 49	298.5	288.3	3.6				
AAD (%)			4.9		2.5		0.9
MAD(%)			38.7		3.9		1.6

* f(ECN) : corrélation établie en fonction de l'ECN

TABLEAU 2
Calcul des enthalpies de vaporisation normales des fractions d'El Agreb (kJ/mol)

FP	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Nerst-Bingham (1976)	AD (%)
FP N° 1	26.55	26.2	1.2	26.9	1.4
FP N° 2	29.22	28.8	1.5	29.6	1.2
FP N° 3	29.69	29.3	1.5	30.1	1.3
FP N° 4	30.16	29.7	1.4	30.6	1.4
FP N° 5	30.68	30.2	1.5	31.1	1.4
FP N° 6	31.20	30.7	1.6	31.6	1.4
FP N° 7	31.72	31.2	1.7	32.2	1.4
FP N° 8	32.24	31.7	1.7	32.7	1.4
FP N° 9	32.64	32.2	1.4	33.2	1.7
FP N° 10	33.18	32.7	1.5	33.7	1.7
FP N° 11	33.70	33.2	1.6	34.3	1.7
FP N° 12	34.24	33.7	1.7	34.8	1.6
FP N° 13	34.78	34.2	1.8	35.3	1.6
FP N° 14	35.25	34.7	1.7	35.9	1.8
FP N° 15	35.75	35.1	1.7	36.4	1.8
FP N° 16	36.29	35.6	1.8	37.0	1.8
FP N° 17	36.84	36.1	1.9	37.5	1.8
FP N° 18	37.34	36.6	1.9	38.1	1.9
FP N° 19	37.85	37.1	1.9	38.6	2.0
FP N° 20	38.35	37.6	1.9	39.2	2.1
FP N° 21	38.89	38.1	2.0	39.7	2.1
FP N° 22	39.39	38.6	1.9	40.3	2.2
FP N° 23	39.96	39.1	2.1	40.8	2.1
FP N° 24	40.49	39.6	2.1	41.4	2.2
FP N° 25	41.04	40.1	2.2	42.0	2.2
FP N° 26	41.59	40.7	2.3	42.5	2.2
FP N° 27	42.12	41.2	2.3	43.1	2.3
FP N° 28	42.67	41.7	2.4	43.7	2.3
FP N° 29	43.24	42.2	2.5	44.2	2.3
FP N° 30	43.82	42.7	2.7	44.8	2.2
FP N° 31	44.39	43.2	2.8	45.4	2.2
FP N° 32	44.94	43.7	2.8	46.0	2.3
FP N° 33	45.68	44.5	2.7	46.9	2.5
FP N° 34	46.84	45.5	3.0	48.0	2.5
FP N° 35	47.89	46.5	3.0	49.2	2.7
FP N° 36	49.06	47.5	3.2	50.4	2.7
FP N° 37	50.16	48.6	3.3	51.6	2.8
FP N° 38	51.21	49.6	3.2	52.8	3.0
FP N° 39	52.42	50.6	3.5	54.0	3.0
FP N° 40	53.61	51.7	3.7	55.3	3.0
FP N° 41	54.54	52.7	3.5	56.5	3.5
FP N° 42	55.50	53.8	3.2	57.8	3.9
FP N° 43	56.51	54.8	3.1	59.0	4.2
FP N° 44	57.73	55.9	3.3	60.3	4.2
FP N° 45	58.92	56.9	3.5	61.6	4.3
FP N° 46	59.94	58.0	3.4	62.8	4.6
FP N° 47	60.99	59.0	3.3	64.1	4.9
FP N° 48	61.77	59.8	3.3	65.1	5.1
FP N° 49	62.32	60.4	3.3	65.8	5.2
AAD(%)			2.4		2.5
MAD(%)			3.7		5.2

TABLEAU 3
Calcul des facteurs acentriques des fractions d'El Agreb

FP	f(ECN)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)	Edmister (1958)	AD (%)
FP N° 1	0.241	0.239	0.9	0.271	10.8	0.247	2.2
FP N° 2	0.274	0.279	1.8	0.273	0.4	0.286	4.2
FP N° 3	0.280	0.284	1.4	0.266	5.1	0.291	3.9
FP N° 4	0.286	0.290	1.5	0.268	6.6	0.297	3.9
FP N° 5	0.293	0.299	2.2	0.280	4.3	0.306	4.4
FP N° 6	0.299	0.309	3.0	0.294	1.9	0.315	4.9
FP N° 7	0.306	0.318	3.6	0.306	0.2	0.323	5.3
FP N° 8	0.313	0.327	4.1	0.315	0.7	0.332	5.6
FP N° 9	0.319	0.329	3.1	0.305	4.6	0.334	4.7
FP N° 10	0.326	0.339	3.7	0.317	2.7	0.343	5.1
FP N° 11	0.333	0.348	4.2	0.328	1.7	0.352	5.4
FP N° 12	0.341	0.358	4.8	0.341	0.0	0.362	5.8
FP N° 13	0.348	0.368	5.3	0.352	1.0	0.371	6.0
FP N° 14	0.355	0.374	5.1	0.353	0.7	0.377	5.7
FP N° 15	0.362	0.382	5.2	0.359	1.0	0.384	5.7
FP N° 16	0.370	0.392	5.6	0.369	0.4	0.393	5.9
FP N° 17	0.378	0.402	6.0	0.379	0.2	0.403	6.1
FP N° 18	0.386	0.410	6.0	0.384	0.6	0.410	6.0
FP N° 19	0.394	0.419	6.0	0.389	1.2	0.418	5.8
FP N° 20	0.401	0.426	5.9	0.393	2.2	0.425	5.6
FP N° 21	0.410	0.437	6.1	0.401	2.3	0.434	5.7
FP N° 22	0.418	0.445	6.0	0.405	3.2	0.442	5.5
FP N° 23	0.427	0.456	6.4	0.414	3.0	0.452	5.6
FP N° 24	0.435	0.465	6.4	0.421	3.5	0.461	5.5
FP N° 25	0.444	0.476	6.6	0.428	3.9	0.470	5.4
FP N° 26	0.454	0.486	6.6	0.435	4.3	0.479	5.4
FP N° 27	0.463	0.496	6.6	0.441	4.9	0.488	5.2
FP N° 28	0.472	0.506	6.7	0.447	5.5	0.497	5.1
FP N° 29	0.482	0.517	6.8	0.456	5.7	0.507	5.0
FP N° 30	0.492	0.529	7.0	0.466	5.8	0.518	5.0
FP N° 31	0.503	0.541	7.0	0.474	6.1	0.528	4.9
FP N° 32	0.513	0.551	7.0	0.481	6.7	0.538	4.7
FP N° 33	0.526	0.562	6.4	0.485	8.5	0.548	4.0
FP N° 34	0.549	0.586	6.5	0.505	8.7	0.569	3.7
FP N° 35	0.569	0.605	5.9	0.518	9.9	0.586	2.9
FP N° 36	0.593	0.630	5.9	0.541	9.6	0.608	2.5
FP N° 37	0.616	0.652	5.4	0.561	9.8	0.627	1.7
FP N° 38	0.639	0.670	4.7	0.582	9.9	0.644	0.8
FP N° 39	0.666	0.698	4.5	0.615	8.4	0.668	0.3
FP N° 40	0.694	0.725	4.2	0.651	6.7	0.691	0.4
FP N° 41	0.717	0.738	2.9	0.676	6.1	0.704	1.8
FP N° 42	0.740	0.753	1.7	0.707	4.7	0.717	3.3
FP N° 43	0.766	0.771	0.7	0.748	2.5	0.733	4.5
FP N° 44	0.799	0.801	0.2	0.806	0.9	0.759	5.3
FP N° 45	0.832	0.829	0.3	0.869	4.3	0.783	6.2
FP N° 46	0.861	0.849	1.5	0.930	7.4	0.800	7.7
FP N° 47	0.893	0.870	2.6	1.001	10.8	0.819	9.0
FP N° 48	0.917	0.886	3.5	1.059	13.4	0.833	10.1
FP N° 49	0.935	0.899	4.0	1.102	15.2	0.844	10.7
AAD (%)			4.5		4.8		4.9
MAD(%)			7.0		15.2		10.7

TABLEAU 4
Calcul des températures critiques des fractions d'El Agreb (K)

FP	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	477.27	479.71	0.5	476.65	0.1	472.08	1.1
FP N° 2	511.18	514.42	0.6	510.27	0.2	507.79	0.7
FP N° 3	516.95	522.72	1.1	517.98	0.2	515.76	0.2
FP N° 4	522.74	529.48	1.3	524.58	0.4	522.76	0.0
FP N° 5	528.93	534.24	1.0	529.65	0.1	528.38	0.1
FP N° 6	535.14	538.81	0.7	534.54	0.1	533.82	0.2
FP N° 7	541.24	543.69	0.4	539.63	0.3	539.44	0.3
FP N° 8	547.21	548.96	0.3	545.02	0.4	545.31	0.3
FP N° 9	551.88	558.09	1.1	553.55	0.3	554.13	0.4
FP N° 10	557.96	562.67	0.8	558.36	0.1	559.48	0.3
FP N° 11	563.86	567.68	0.7	563.50	0.1	565.12	0.2
FP N° 12	569.92	572.14	0.4	568.15	0.3	570.28	0.1
FP N° 13	575.82	576.91	0.2	573.05	0.5	575.65	0.0
FP N° 14	580.94	583.57	0.5	579.57	0.2	582.62	0.3
FP N° 15	586.39	589.20	0.5	585.19	0.2	588.72	0.4
FP N° 16	592.19	593.95	0.3	590.02	0.4	594.01	0.3
FP N° 17	597.96	598.68	0.1	594.82	0.5	599.25	0.2
FP N° 18	603.24	604.37	0.2	600.48	0.5	605.37	0.4
FP N° 19	608.52	609.94	0.2	606.02	0.4	611.38	0.5
FP N° 20	613.61	615.76	0.3	611.79	0.3	617.63	0.7
FP N° 21	619.14	620.63	0.2	616.67	0.4	622.94	0.6
FP N° 22	624.19	626.32	0.3	622.32	0.3	629.07	0.8
FP N° 23	629.87	630.73	0.1	626.75	0.5	633.87	0.6
FP N° 24	635.13	635.85	0.1	631.84	0.5	639.40	0.7
FP N° 25	640.46	640.76	0.0	636.72	0.6	644.68	0.7
FP N° 26	645.74	645.66	0.0	641.59	0.6	649.93	0.6
FP N° 27	650.89	650.72	0.0	646.61	0.7	655.36	0.7
FP N° 28	656.05	655.69	0.1	651.52	0.7	660.67	0.7
FP N° 29	661.40	660.23	0.2	656.01	0.8	665.47	0.6
FP N° 30	666.85	664.51	0.4	660.24	1.0	669.94	0.5
FP N° 31	672.07	669.12	0.4	664.78	1.1	674.75	0.4
FP N° 32	677.07	674.04	0.4	669.63	1.1	679.95	0.4
FP N° 33	683.76	682.71	0.2	678.19	0.8	689.35	0.8
FP N° 34	694.04	691.57	0.4	686.87	1.0	698.47	0.6
FP N° 35	703.23	702.00	0.2	697.12	0.9	709.61	0.9
FP N° 36	713.25	710.69	0.4	705.59	1.1	718.39	0.7
FP N° 37	722.45	720.46	0.3	715.16	1.0	728.64	0.8
FP N° 38	731.08	730.87	0.0	725.39	0.8	739.86	1.2
FP N° 39	740.89	738.97	0.3	733.20	1.0	747.63	0.9
FP N° 40	750.33	747.35	0.4	741.27	1.2	755.70	0.7
FP N° 41	757.65	759.06	0.2	752.90	0.6	769.19	1.5
FP N° 42	764.99	770.35	0.7	764.11	0.1	782.15	2.2
FP N° 43	772.70	780.72	1.0	774.35	0.2	793.76	2.7
FP N° 44	781.79	788.54	0.9	781.80	0.0	801.08	2.4
FP N° 45	790.52	796.60	0.8	789.52	0.1	808.74	2.3
FP N° 46	797.84	806.74	1.1	799.52	0.2	820.21	2.7
FP N° 47	805.31	816.34	1.4	808.93	0.4	830.80	3.1
FP N° 48	810.81	823.50	1.5	815.96	0.6	838.77	3.3
FP N° 49	814.62	827.95	1.6	820.28	0.7	843.48	3.4
AAD(%)			0.5		0.5		0.9
Mad(%)			1.6		1.2		3.4

TABLEAU 5
Calcul des pressions critiques des fractions d'El Agreb (bar)

FP	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Lee et Kesler (1976)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	32.50	33.32	2.5	32.14	1.1	35.28	7.9
FP N° 2	30.46	32.04	4.9	31.61	3.6	31.81	4.2
FP N° 3	30.11	32.50	7.3	32.19	6.5	31.49	4.4
FP N° 4	29.76	32.34	8.0	32.17	7.5	31.12	4.4
FP N° 5	29.38	31.42	6.5	31.37	6.4	30.55	3.8
FP N° 6	29.00	30.48	4.9	30.54	5.1	29.97	3.2
FP N° 7	28.62	29.70	3.6	29.86	4.1	29.43	2.8
FP N° 8	28.25	29.10	2.9	29.34	3.7	28.95	2.4
FP N° 9	27.96	29.82	6.2	30.20	7.4	29.00	3.6
FP N° 10	27.58	28.99	4.9	29.45	6.3	28.45	3.0
FP N° 11	27.22	28.35	4.0	28.87	5.7	27.96	2.7
FP N° 12	26.84	27.56	2.6	28.13	4.6	27.41	2.1
FP N° 13	26.47	26.90	1.6	27.52	3.8	26.91	1.7
FP N° 14	26.15	26.83	2.5	27.54	5.1	26.71	2.1
FP N° 15	25.81	26.46	2.5	27.24	5.3	26.36	2.1
FP N° 16	25.44	25.86	1.6	26.66	4.6	25.88	1.7
FP N° 17	25.08	25.28	0.8	26.10	3.9	25.40	1.3
FP N° 18	24.75	24.98	0.9	25.85	4.3	25.09	1.4
FP N° 19	24.41	24.65	1.0	25.57	4.5	24.76	1.4
FP N° 20	24.09	24.41	1.3	25.38	5.1	24.49	1.6
FP N° 21	23.74	23.93	0.8	24.91	4.7	24.06	1.3
FP N° 22	23.42	23.67	1.1	24.70	5.2	23.78	1.5
FP N° 23	23.06	23.12	0.2	24.13	4.4	23.29	1.0
FP N° 24	22.73	22.75	0.1	23.78	4.4	22.92	0.8
FP N° 25	22.39	22.35	0.2	23.38	4.2	22.53	0.6
FP N° 26	22.06	21.96	0.4	22.98	4.0	22.14	0.4
FP N° 27	21.73	21.62	0.5	22.65	4.0	21.78	0.2
FP N° 28	21.41	21.28	0.6	22.30	4.0	21.41	0.0
FP N° 29	21.07	20.85	1.0	21.85	3.6	20.98	0.4
FP N° 30	20.73	20.40	1.6	21.35	2.9	20.52	1.0
FP N° 31	20.40	20.02	1.9	20.95	2.6	20.11	1.4
FP N° 32	20.08	19.72	1.8	20.63	2.7	19.76	1.6
FP N° 33	19.66	19.52	0.7	20.48	4.0	19.45	1.1
FP N° 34	19.01	18.78	1.2	19.67	3.3	18.63	2.1
FP N° 35	18.44	18.36	0.4	19.24	4.2	18.07	2.0
FP N° 36	17.81	17.69	0.7	18.47	3.6	17.26	3.2
FP N° 37	17.24	17.23	0.1	17.97	4.1	16.65	3.6
FP N° 38	16.71	16.89	1.1	17.62	5.2	16.14	3.5
FP N° 39	16.11	16.24	0.8	16.84	4.4	15.32	5.1
FP N° 40	15.53	15.67	0.9	16.15	3.9	14.56	6.6
FP N° 41	15.08	15.57	3.1	16.12	6.4	14.30	5.5
FP N° 42	14.64	15.42	5.1	16.01	8.5	13.99	4.7
FP N° 43	14.18	15.17	6.5	15.74	9.9	13.56	4.5
FP N° 44	13.64	14.61	6.7	15.04	9.4	12.79	6.6
FP N° 45	13.12	14.13	7.1	14.43	9.1	12.09	8.5
FP N° 46	12.69	13.90	8.7	14.18	10.5	11.69	8.6
FP N° 47	12.26	13.62	10.0	13.85	11.5	11.22	9.2
FP N° 48	11.94	13.42	11.0	13.61	12.3	10.88	9.7
FP N° 49	11.72	13.25	11.5	13.41	12.6	10.62	10.3
AAD(%)			3.2		5.5		3.3
Mad(%)			11.5		12.6		10.3

TABLEAU 6
Calcul des volumes critiques des fractions d'El Agreb (10^{-6} m³/mol)

FP	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Watanasiri (1985)	AD (%)
FP N° 1	360.83	300.2	20.2	295.0	22.3
FP N° 2	402.41	343.5	17.2	355.0	13.3
FP N° 3	409.98	349.3	17.4	364.6	12.4
FP N° 4	417.75	356.8	17.1	373.9	11.7
FP N° 5	426.23	367.4	16.0	384.6	10.8
FP N° 6	434.93	378.3	15.0	395.6	9.9
FP N° 7	443.68	389.0	14.1	406.6	9.1
FP N° 8	452.43	399.2	13.3	417.3	8.4
FP N° 9	459.41	402.8	14.1	422.6	8.7
FP N° 10	468.70	414.3	13.1	434.2	8.0
FP N° 11	477.91	425.2	12.4	445.2	7.3
FP N° 12	487.60	437.3	11.5	457.3	6.6
FP N° 13	497.27	448.9	10.8	469.1	6.0
FP N° 14	505.83	456.9	10.7	477.1	6.0
FP N° 15	515.15	466.9	10.3	487.0	5.8
FP N° 16	525.29	479.0	9.7	499.1	5.2
FP N° 17	535.61	491.4	9.0	511.3	4.7
FP N° 18	545.29	501.6	8.7	521.2	4.6
FP N° 19	555.19	512.2	8.4	531.4	4.5
FP N° 20	564.94	522.1	8.2	540.7	4.5
FP N° 21	575.77	534.7	7.7	552.9	4.1
FP N° 22	585.89	545.1	7.5	562.5	4.2
FP N° 23	597.55	559.2	6.9	576.4	3.7
FP N° 24	608.61	571.5	6.5	588.0	3.5
FP N° 25	620.08	584.5	6.1	600.4	3.3
FP N° 26	631.74	597.7	5.7	613.0	3.1
FP N° 27	643.37	610.5	5.4	625.0	2.9
FP N° 28	655.31	623.8	5.0	637.5	2.8
FP N° 29	668.00	638.7	4.6	651.8	2.5
FP N° 30	681.25	654.5	4.1	667.3	2.1
FP N° 31	694.29	669.5	3.7	681.7	1.8
FP N° 32	707.09	683.7	3.4	694.9	1.8
FP N° 33	724.70	700.7	3.4	709.2	2.2
FP N° 34	752.98	733.5	2.7	740.5	1.7
FP N° 35	779.56	761.2	2.4	764.9	1.9
FP N° 36	810.03	796.3	1.7	798.4	1.5
FP N° 37	839.49	827.9	1.4	827.0	1.5
FP N° 38	868.54	857.5	1.3	852.4	1.9
FP N° 39	903.32	898.0	0.6	891.4	1.3
FP N° 40	938.76	938.5	0.0	929.9	1.0
FP N° 41	967.62	964.0	0.4	948.7	2.0
FP N° 42	997.91	991.7	0.6	969.8	2.9
FP N° 43	1031.22	1024.2	0.7	996.8	3.5
FP N° 44	1072.72	1071.5	0.1	1041.9	3.0
FP N° 45	1114.99	1118.8	0.3	1086.5	2.6
FP N° 46	1152.40	1155.3	0.3	1117.1	3.2
FP N° 47	1192.57	1195.9	0.3	1152.3	3.5
FP N° 48	1223.57	1227.0	0.3	1179.3	3.8
FP N° 49	1245.76	1250.2	0.4	1200.1	3.8
AAD(%)			6.9		5.0
MAD(%)			20.2		22.3

TABLEAU 7
 Calcul des volumes molaires à 20°C (10^{-6} m³/mol)
 et des tensions superficielles à 25°C (10^3 N/m) des fractions d'El Agreb (10^{-3} N/m)

FP	$V_{M20^{\circ}C}$			$\sigma_{25^{\circ}C}$				
	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD(%)	f(ECN)	Brock et Bird (1955)	AD(%)	Boundi	AD(%)
FP N° 1	123.0	123.9	0.7	16.13	15.71	2.6	15.83	1.9
FP N° 2	129.9	130.6	0.6	18.86	18.24	3.4	18.68	1.0
FP N° 3	131.1	129.6	1.2	19.28	19.01	1.4	19.49	1.1
FP N° 4	132.6	130.6	1.5	19.68	19.50	0.9	20.05	1.8
FP N° 5	134.3	134.2	0.1	20.10	19.63	2.4	20.27	0.8
FP N° 6	136.2	138.0	1.3	20.51	19.73	4.0	20.46	0.3
FP N° 7	138.3	141.4	2.2	20.90	19.88	5.2	20.70	1.0
FP N° 8	140.6	144.3	2.6	21.28	20.10	5.9	21.00	1.3
FP N° 9	142.5	142.0	0.4	21.56	20.97	2.8	21.92	1.7
FP N° 10	145.1	145.7	0.4	21.92	21.06	4.1	22.10	0.8
FP N° 11	147.8	148.9	0.7	22.26	21.22	4.9	22.35	0.4
FP N° 12	150.7	152.9	1.4	22.60	21.30	6.1	22.51	0.4
FP N° 13	153.7	156.4	1.7	22.93	21.42	7.0	22.71	0.9
FP N° 14	156.4	157.2	0.6	23.20	21.85	6.2	23.22	0.1
FP N° 15	159.3	159.5	0.2	23.49	22.12	6.2	23.56	0.3
FP N° 16	162.4	163.0	0.4	23.79	22.23	7.0	23.75	0.1
FP N° 17	165.6	166.6	0.6	24.08	22.35	7.8	23.95	0.6
FP N° 18	168.6	168.7	0.1	24.35	22.62	7.6	24.29	0.2
FP N° 19	171.7	171.0	0.4	24.61	22.87	7.6	24.61	0.0
FP N° 20	174.6	173.0	0.9	24.85	23.15	7.3	24.97	0.5
FP N° 21	177.8	176.3	0.9	25.12	23.29	7.9	25.17	0.2
FP N° 22	180.8	178.4	1.4	25.36	23.55	7.7	25.51	0.6
FP N° 23	184.1	182.3	1.0	25.62	23.61	8.5	25.64	0.1
FP N° 24	187.3	185.2	1.1	25.86	23.79	8.7	25.88	0.1
FP N° 25	190.4	188.5	1.0	26.11	23.93	9.1	26.09	0.1
FP N° 26	193.6	191.7	1.0	26.35	24.07	9.5	26.29	0.2
FP N° 27	196.6	194.7	1.0	26.58	24.24	9.7	26.52	0.2
FP N° 28	199.7	197.8	1.0	26.81	24.39	9.9	26.73	0.3
FP N° 29	203.0	201.5	0.7	27.05	24.48	10.5	26.88	0.6
FP N° 30	206.3	205.7	0.2	27.29	24.54	11.2	26.98	1.1
FP N° 31	209.4	209.4	0.0	27.52	24.64	11.7	27.14	1.4
FP N° 32	212.5	212.6	0.0	27.74	24.79	11.9	27.34	1.5
FP N° 33	216.7	215.2	0.7	28.03	25.19	11.3	27.84	0.7
FP N° 34	223.2	223.1	0.0	28.49	25.36	12.4	28.08	1.4
FP N° 35	229.2	228.4	0.4	28.90	25.74	12.3	28.57	1.2
FP N° 36	235.9	236.5	0.2	29.35	25.89	13.4	28.78	2.0
FP N° 37	242.5	242.8	0.1	29.78	26.19	13.7	29.16	2.1
FP N° 38	248.9	248.0	0.4	30.18	26.58	13.6	29.63	1.9
FP N° 39	256.7	257.2	0.2	30.65	26.68	14.9	29.76	3.0
FP N° 40	264.7	265.9	0.4	31.12	26.82	16.0	29.93	4.0
FP N° 41	271.4	268.5	1.1	31.49	27.37	15.0	30.58	3.0
FP N° 42	278.5	271.8	2.5	31.87	27.86	14.4	31.16	2.3
FP N° 43	286.4	276.7	3.5	32.28	28.25	14.3	31.61	2.1
FP N° 44	296.6	286.3	3.6	32.79	28.35	15.7	31.69	3.5
FP N° 45	307.3	295.5	4.0	33.29	28.49	16.9	31.81	4.7
FP N° 46	317.0	300.7	5.4	33.73	28.86	16.9	32.22	4.7
FP N° 47	327.6	307.0	6.7	34.20	29.18	17.2	32.55	5.1
FP N° 48	336.0	311.6	7.8	34.55	29.41	17.5	32.79	5.4
FP N° 49	342.2	315.4	8.5	34.81	29.54	17.8	32.91	5.8
AAD (%)			1.5			9.6		1.5
MAD (%)			8.5			17.8		5.8

TABLEAU 8
Calcul des masses molaires des fractions d'El Agreb (g/mol)

FP	f(ECN)	Riazi- Daubert (1980)	AD (%)	Riazi- Daubert (1987)	AD (%)	API (1983)	AD(%)
FP N° 1	77.8	79.4	2.1	72.7	6.9	89.8	13.4
FP N° 2	89.1	88.9	0.3	85.3	4.5	99.5	10.4
FP N° 3	91.2	89.8	1.5	87.8	3.9	101.1	9.8
FP N° 4	93.3	91.6	1.9	90.1	3.5	102.9	9.3
FP N° 5	95.6	94.3	1.4	92.5	3.3	105.1	9.0
FP N° 6	98.0	97.2	0.9	95.0	3.2	107.3	8.7
FP N° 7	100.4	99.9	0.5	97.4	3.0	109.5	8.4
FP N° 8	102.8	102.4	0.4	100.0	2.8	111.7	8.0
FP N° 9	104.7	102.9	1.7	102.3	2.3	113.2	7.5
FP N° 10	107.2	105.9	1.3	104.9	2.2	115.6	7.2
FP N° 11	109.7	108.6	1.1	107.6	2.0	117.9	6.9
FP N° 12	112.4	111.6	0.7	110.3	1.9	120.4	6.6
FP N° 13	115.0	114.5	0.5	113.0	1.8	122.8	6.4
FP N° 14	117.4	116.4	0.9	115.6	1.6	124.9	6.0
FP N° 15	119.9	118.8	0.9	118.3	1.4	127.2	5.7
FP N° 16	122.7	121.8	0.8	121.1	1.3	129.8	5.5
FP N° 17	125.5	124.8	0.6	124.0	1.2	132.4	5.2
FP N° 18	128.2	127.2	0.8	126.8	1.1	134.8	5.0
FP N° 19	130.9	129.7	0.9	129.6	0.9	137.3	4.7
FP N° 20	133.5	132.1	1.1	132.5	0.8	139.8	4.5
FP N° 21	136.5	135.1	1.0	135.5	0.7	142.5	4.2
FP N° 22	139.3	137.6	1.2	138.4	0.6	145.0	4.0
FP N° 23	142.4	140.9	1.1	141.6	0.6	148.0	3.8
FP N° 24	145.5	143.8	1.2	144.7	0.5	150.8	3.6
FP N° 25	148.6	146.8	1.2	147.9	0.4	153.8	3.4
FP N° 26	151.8	149.8	1.3	151.2	0.4	156.7	3.2
FP N° 27	155.0	152.8	1.4	154.4	0.3	159.7	3.0
FP N° 28	158.2	155.8	1.5	157.8	0.3	162.7	2.8
FP N° 29	161.7	159.2	1.6	161.2	0.3	166.0	2.6
FP N° 30	165.3	162.7	1.6	164.9	0.3	169.4	2.4
FP N° 31	168.9	166.1	1.7	168.4	0.3	172.8	2.2
FP N° 32	172.4	169.3	1.8	172.0	0.2	176.0	2.1
FP N° 33	177.2	173.1	2.4	176.9	0.1	180.5	1.8
FP N° 34	184.9	180.2	2.6	184.6	0.2	187.8	1.5
FP N° 35	192.2	186.2	3.2	191.9	0.1	194.5	1.2
FP N° 36	200.5	193.7	3.5	200.1	0.2	202.4	0.9
FP N° 37	208.6	200.3	4.1	208.1	0.2	210.0	0.7
FP N° 38	216.5	206.5	4.8	216.0	0.2	217.4	0.4
FP N° 39	226.0	214.6	5.3	225.2	0.4	226.4	0.2
FP N° 40	235.7	222.7	5.8	234.5	0.5	235.6	0.0
FP N° 41	243.6	227.9	6.9	242.4	0.5	243.0	0.2
FP N° 42	251.9	233.6	7.8	250.6	0.5	250.8	0.4
FP N° 43	261.0	240.0	8.7	259.5	0.6	259.4	0.6
FP N° 44	272.3	248.8	9.4	270.3	0.7	270.2	0.8
FP N° 45	283.8	257.4	10.3	281.2	0.9	281.2	0.9
FP N° 46	294.1	264.3	11.3	291.1	1.0	290.9	1.1
FP N° 47	305.0	271.7	12.3	301.5	1.2	301.3	1.2
FP N° 48	313.5	277.2	13.1	309.6	1.3	309.4	1.3
FP N° 49	319.6	281.3	13.6	315.3	1.4	315.2	1.4
AAD (%)			3.3		1.3		4.1
MAD (%)			13.6		6.9		13.4

TABLEAU 9
Calcul des indices de réfraction à 20°C des fractions d'El Agreb

FP	Expérience	f(ECN)	AD(%)	Lipkin et Martin	AD(%)	Riazi- Daubert (1980)	AD(%)
FP N° 1	1.3720	1.3705	0.1	1.3623	0.7	1.3603	0.9
FP N° 2	1.3925	1.3883	0.3	1.3828	0.7	1.3836	0.6
FP N° 3	1.3994	1.3911	0.6	1.3892	0.7	1.3917	0.5
FP N° 4	1.4032	1.3939	0.7	1.3932	0.7	1.3966	0.5
FP N° 5	1.4041	1.3969	0.5	1.3943	0.7	1.3971	0.5
FP N° 6	1.4045	1.3997	0.3	1.3950	0.7	1.3973	0.5
FP N° 7	1.4049	1.4025	0.2	1.3962	0.6	1.3982	0.5
FP N° 8	1.4068	1.4052	0.1	1.4021	0.3	1.4000	0.5
FP N° 9	1.4154	1.4072	0.6	1.4056	0.7	1.4100	0.4
FP N° 10	1.4176	1.4099	0.5	1.4063	0.8	1.4103	0.5
FP N° 11	1.4180	1.4124	0.4	1.4077	0.7	1.4116	0.5
FP N° 12	1.4184	1.4149	0.2	1.4083	0.7	1.4117	0.5
FP N° 13	1.4189	1.4173	0.1	1.4094	0.7	1.4126	0.4
FP N° 14	1.4237	1.4194	0.3	1.4133	0.7	1.4174	0.4
FP N° 15	1.4268	1.4216	0.4	1.4156	0.8	1.4200	0.5
FP N° 16	1.4272	1.4238	0.2	1.4167	0.7	1.4209	0.4
FP N° 17	1.4277	1.4260	0.1	1.4178	0.7	1.4218	0.4
FP N° 18	1.4296	1.4280	0.1	1.4202	0.7	1.4246	0.3
FP N° 19	1.4328	1.4300	0.2	1.4225	0.7	1.4273	0.4
FP N° 20	1.4361	1.4319	0.3	1.4251	0.8	1.4304	0.4
FP N° 21	1.4378	1.4339	0.3	1.4264	0.8	1.4317	0.4
FP N° 22	1.4406	1.4357	0.3	1.4289	0.8	1.4346	0.4
FP N° 23	1.4413	1.4377	0.3	1.4295	0.8	1.4349	0.4
FP N° 24	1.4432	1.4395	0.3	1.4312	0.8	1.4368	0.4
FP N° 25	1.4448	1.4413	0.2	1.4325	0.8	1.4382	0.5
FP N° 26	1.4461	1.4431	0.2	1.4339	0.8	1.4396	0.5
FP N° 27	1.4473	1.4448	0.2	1.4355	0.8	1.4413	0.4
FP N° 28	1.4484	1.4465	0.1	1.4370	0.8	1.4429	0.4
FP N° 29	1.4492	1.4482	0.1	1.4378	0.8	1.4437	0.4
FP N° 30	1.4498	1.4500	0.0	1.4384	0.8	1.4440	0.4
FP N° 31	1.4505	1.4516	0.1	1.4394	0.8	1.4449	0.4
FP N° 32	1.4518	1.4532	0.1	1.4408	0.8	1.4465	0.4
FP N° 33	1.4562	1.4552	0.1	1.4447	0.8	1.4515	0.3
FP N° 34	1.4575	1.4583	0.1	1.4463	0.8	1.4528	0.3
FP N° 35	1.4628	1.4609	0.1	1.4500	0.9	1.4573	0.4
FP N° 36	1.4650	1.4638	0.1	1.4514	0.9	1.4585	0.4
FP N° 37	1.4682	1.4664	0.1	1.4543	0.9	1.4618	0.4
FP N° 38	1.4736	1.4687	0.3	1.4581	1.1	1.4664	0.5
FP N° 39	1.4742	1.4713	0.2	1.4588	1.0	1.4668	0.5
FP N° 40	1.4747	1.4738	0.1	1.4599	1.0	1.4677	0.5
FP N° 41	1.4807	1.4756	0.3	1.4655	1.0	1.4749	0.4
FP N° 42	1.4865	1.4775	0.6	1.4704	1.1	1.4813	0.3
FP N° 43	1.4918	1.4793	0.8	1.4742	1.2	1.4861	0.4
FP N° 44	1.4924	1.4815	0.7	1.4747	1.2	1.4862	0.4
FP N° 45	1.4932	1.4836	0.6	1.4755	1.2	1.4868	0.4
FP N° 46	1.4945	1.4853	0.6	1.4791	1.0	1.4913	0.2
FP N° 47	1.4968	1.4870	0.7	1.4820	1.0	1.4948	0.1
FP N° 48	1.5027	1.4882	1.0	1.4841	1.2	1.4975	0.3
FP N° 49	1.5035	1.4891	1.0	1.4851	1.2	1.4986	0.3
AAD (%)			0.3		0.8		0.4
MAD (%)			1.0		1.2		0.9

TABLEAU 10
Calcul des indices de corrélation des fractions d'El Agreb

FP	Définition	f(ECN)	AD(%)	Riazi- Daubert (1980)	AD(%)
FP N° 1	0.227	0.225	1.0	0.221	2.8
FP N° 2	0.238	0.234	1.6	0.234	2.0
FP N° 3	0.242	0.236	2.5	0.238	1.7
FP N° 4	0.244	0.238	2.7	0.241	1.5
FP N° 5	0.245	0.239	2.3	0.241	1.5
FP N° 6	0.245	0.241	1.7	0.241	1.6
FP N° 7	0.245	0.242	1.2	0.241	1.5
FP N° 8	0.246	0.244	1.0	0.242	1.5
FP N° 9	0.251	0.245	2.4	0.248	1.1
FP N° 10	0.252	0.246	2.3	0.248	1.5
FP N° 11	0.252	0.247	1.8	0.249	1.4
FP N° 12	0.252	0.249	1.3	0.249	1.4
FP N° 13	0.252	0.250	0.9	0.249	1.3
FP N° 14	0.255	0.251	1.5	0.252	1.3
FP N° 15	0.257	0.252	1.6	0.253	1.4
FP N° 16	0.257	0.254	1.2	0.254	1.3
FP N° 17	0.257	0.255	0.9	0.254	1.2
FP N° 18	0.258	0.256	0.8	0.256	1.0
FP N° 19	0.260	0.257	1.1	0.257	1.1
FP N° 20	0.262	0.258	1.3	0.259	1.1
FP N° 21	0.262	0.259	1.3	0.259	1.2
FP N° 22	0.264	0.260	1.4	0.261	1.2
FP N° 23	0.264	0.261	1.2	0.261	1.3
FP N° 24	0.265	0.262	1.2	0.262	1.3
FP N° 25	0.266	0.263	1.1	0.263	1.3
FP N° 26	0.267	0.264	1.0	0.263	1.3
FP N° 27	0.267	0.265	0.9	0.264	1.2
FP N° 28	0.268	0.266	0.8	0.265	1.1
FP N° 29	0.268	0.267	0.6	0.265	1.1
FP N° 30	0.269	0.268	0.3	0.266	1.1
FP N° 31	0.269	0.269	0.1	0.266	1.1
FP N° 32	0.270	0.269	0.1	0.267	1.0
FP N° 33	0.272	0.271	0.5	0.269	0.9
FP N° 34	0.273	0.272	0.1	0.270	0.9
FP N° 35	0.275	0.274	0.6	0.272	1.0
FP N° 36	0.276	0.275	0.5	0.273	1.2
FP N° 37	0.278	0.277	0.5	0.275	1.2
FP N° 38	0.281	0.278	1.1	0.277	1.3
FP N° 39	0.281	0.279	0.7	0.277	1.3
FP N° 40	0.281	0.281	0.3	0.278	1.3
FP N° 41	0.284	0.282	1.0	0.281	1.0
FP N° 42	0.287	0.283	1.7	0.285	0.9
FP N° 43	0.290	0.284	2.2	0.287	1.0
FP N° 44	0.290	0.285	1.9	0.287	1.1
FP N° 45	0.291	0.286	1.7	0.288	1.1
FP N° 46	0.291	0.287	1.6	0.290	0.5
FP N° 47	0.293	0.288	1.6	0.292	0.3
FP N° 48	0.295	0.288	2.4	0.293	0.9
FP N° 49	0.296	0.289	2.4	0.293	0.8
AAD (%)			1.3		1.2
MAD (%)			2.7		2.8

TABLEAU 11

Calcul des capacités calorifiques standards (j/mol.K) et des pouvoirs calorifique supérieurs standards (kj/mol) des fractions d'El Agreb

FP	C _{p298K}			PCS _{298K}		
	f(ECN)	Lee kesler (1975)	AD(%)	f(ECN)	Wuithier	AD(%)
FP N° 1	161.62	170.7	5.3	4340.41	3615.0	20.1
FP N° 2	182.98	190.4	3.9	4779.38	4129.1	15.7
FP N° 3	186.87	192.1	2.7	4859.84	4205.0	15.6
FP N° 4	190.86	195.2	2.2	4942.60	4296.2	15.0
FP N° 5	195.22	200.6	2.7	5033.21	4414.7	14.0
FP N° 6	199.69	206.3	3.2	5126.34	4537.6	13.0
FP N° 7	204.18	211.8	3.6	5220.22	4657.9	12.1
FP N° 8	208.68	216.8	3.7	5314.31	4774.0	11.3
FP N° 9	212.26	216.6	2.0	5389.55	4828.1	11.6
FP N° 10	217.04	222.5	2.4	5489.90	4956.9	10.8
FP N° 11	221.76	227.8	2.7	5589.57	5079.9	10.0
FP N° 12	226.74	234.0	3.1	5694.75	5214.6	9.2
FP N° 13	231.71	239.8	3.4	5799.95	5345.3	8.5
FP N° 14	236.11	242.8	2.8	5893.30	5440.8	8.3
FP N° 15	240.90	247.3	2.6	5995.16	5556.4	7.9
FP N° 16	246.10	253.3	2.8	6106.19	5692.0	7.3
FP N° 17	251.41	259.4	3.1	6219.52	5829.7	6.7
FP N° 18	256.38	263.8	2.8	6326.06	5947.4	6.4
FP N° 19	261.46	268.5	2.6	6435.17	6068.6	6.0
FP N° 20	266.47	272.7	2.3	6543.02	6184.2	5.8
FP N° 21	272.04	278.7	2.4	6663.00	6324.5	5.4
FP N° 22	277.24	283.1	2.1	6775.39	6444.9	5.1
FP N° 23	283.22	290.0	2.3	6905.16	6600.4	4.6
FP N° 24	288.90	295.6	2.3	7028.50	6738.6	4.3
FP N° 25	294.79	301.7	2.3	7156.76	6884.2	4.0
FP N° 26	300.79	307.8	2.3	7287.49	7031.8	3.6
FP N° 27	306.76	313.7	2.2	7418.20	7176.2	3.4
FP N° 28	312.89	319.7	2.1	7552.58	7325.0	3.1
FP N° 29	319.41	326.8	2.3	7695.81	7488.6	2.8
FP N° 30	326.22	334.5	2.5	7845.73	7662.4	2.4
FP N° 31	332.92	341.6	2.6	7993.66	7828.6	2.1
FP N° 32	339.49	348.1	2.5	8139.17	7986.4	1.9
FP N° 33	348.54	354.7	1.7	8339.84	8182.7	1.9
FP N° 34	363.07	370.1	1.9	8663.37	8542.1	1.4
FP N° 35	376.72	381.9	1.4	8968.74	8853.4	1.3
FP N° 36	392.37	398.4	1.5	9320.24	9237.2	0.9
FP N° 37	407.50	412.3	1.2	9661.57	9588.2	0.8
FP N° 38	422.43	424.5	0.5	9999.38	9919.9	0.8
FP N° 39	440.29	443.7	0.8	10405.36	10358.1	0.5
FP N° 40	458.49	462.6	0.9	10820.54	10796.9	0.2
FP N° 41	473.32	471.2	0.4	11159.80	11091.9	0.6
FP N° 42	488.88	481.0	1.6	11516.74	11407.1	1.0
FP N° 43	505.99	493.7	2.5	11910.28	11771.4	1.2
FP N° 44	527.31	515.7	2.3	12401.86	12279.6	1.0
FP N° 45	549.02	537.4	2.2	12903.72	12789.1	0.9
FP N° 46	568.24	551.7	3.0	13348.64	13195.0	1.2
FP N° 47	588.87	568.3	3.6	13826.99	13640.5	1.4
FP N° 48	604.80	581.0	4.1	14196.47	13982.8	1.5
FP N° 49	616.20	590.9	4.3	14460.99	14234.5	1.6
AAD (%)			2.5			5.6
MAD (%)			5.3			20.1

TABLEAU 12
Calcul des points d'aniline (K) et des facteurs de caractérisation de Watson des fractions d'El Agreb

FP	PA					Kuop				
	f(ECN)	Robert	AD(%)	Walsh et Mortimer	AD(%)	Définition	f(ECN)		Whitson	AD(%)
FP N° 1	324.1	386.0	16.0	330.8	2.0	12.9	13.0	1.4	12.7	1.3
FP N° 2	325.4	373.8	12.9	327.0	0.5	12.4	12.5	1.0	12.3	0.6
FP N° 3	325.7	369.2	11.8	323.7	0.6	12.2	12.5	2.1	12.2	0.4
FP N° 4	325.9	366.8	11.2	322.6	1.0	12.1	12.4	2.4	12.1	0.2
FP N° 5	326.2	366.8	11.1	324.2	0.6	12.2	12.3	1.6	12.1	0.3
FP N° 6	326.5	367.1	11.1	326.1	0.1	12.2	12.3	0.8	12.2	0.3
FP N° 7	326.8	367.2	11.0	327.5	0.2	12.2	12.2	0.2	12.2	0.4
FP N° 8	327.1	364.7	10.3	324.6	0.8	12.2	12.2	0.2	12.2	0.4
FP N° 9	327.3	360.7	9.3	323.7	1.1	12.0	12.2	1.5	12.0	0.1
FP N° 10	327.6	360.3	9.1	325.4	0.7	12.0	12.1	0.9	12.0	0.1
FP N° 11	327.9	360.3	9.0	326.5	0.4	12.0	12.1	0.5	12.0	0.1
FP N° 12	328.3	360.7	9.0	328.3	0.0	12.1	12.1	0.2	12.1	0.2
FP N° 13	328.6	360.8	8.9	329.7	0.3	12.1	12.0	0.6	12.1	0.2
FP N° 14	328.9	358.1	8.2	328.3	0.2	12.0	12.0	0.1	12.0	0.1
FP N° 15	329.2	356.7	7.7	328.4	0.2	12.0	12.0	0.0	12.0	0.1
FP N° 16	329.6	356.9	7.6	329.7	0.0	12.0	12.0	0.4	12.0	0.1
FP N° 17	329.9	357.0	7.6	330.9	0.3	12.0	11.9	0.8	12.0	0.1
FP N° 18	330.3	356.0	7.2	330.9	0.2	12.0	11.9	0.7	12.0	0.0
FP N° 19	330.6	354.6	6.8	330.9	0.1	12.0	11.9	0.6	12.0	0.0
FP N° 20	331.0	353.0	6.2	330.6	0.1	11.9	11.9	0.4	11.9	0.0
FP N° 21	331.4	352.6	6.0	331.5	0.0	11.9	11.9	0.6	12.0	0.0
FP N° 22	331.7	351.3	5.6	331.3	0.1	11.9	11.9	0.4	11.9	0.1
FP N° 23	332.2	351.6	5.5	332.8	0.2	11.9	11.8	0.8	12.0	0.1
FP N° 24	332.6	351.0	5.3	333.4	0.2	11.9	11.8	0.9	12.0	0.1
FP N° 25	333.0	350.7	5.0	334.2	0.3	11.9	11.8	1.0	12.0	0.1
FP N° 26	333.4	350.4	4.9	334.9	0.4	11.9	11.8	1.2	12.0	0.1
FP N° 27	333.9	350.1	4.6	335.4	0.5	11.9	11.8	1.2	12.0	0.2
FP N° 28	334.3	349.9	4.5	336.1	0.5	11.9	11.8	1.3	12.0	0.2
FP N° 29	334.8	350.1	4.4	337.3	0.7	12.0	11.8	1.5	12.0	0.2
FP N° 30	335.3	350.6	4.4	338.8	1.0	12.0	11.8	1.9	12.0	0.2
FP N° 31	335.8	350.8	4.3	339.8	1.2	12.0	11.8	2.1	12.0	0.2
FP N° 32	336.3	350.6	4.1	340.4	1.2	12.0	11.7	2.1	12.0	0.2
FP N° 33	336.9	348.5	3.3	339.5	0.8	11.9	11.7	1.6	12.0	0.3
FP N° 34	338.0	349.2	3.2	341.9	1.1	12.0	11.7	2.1	12.0	0.4
FP N° 35	339.1	347.5	2.4	342.0	0.9	11.9	11.7	1.8	12.0	0.5
FP N° 36	340.3	348.0	2.2	344.5	1.2	12.0	11.7	2.2	12.0	0.5
FP N° 37	341.5	347.5	1.7	345.4	1.1	12.0	11.7	2.1	12.0	0.6
FP N° 38	342.6	345.8	0.9	345.3	0.8	11.9	11.7	1.8	12.0	0.7
FP N° 39	344.1	347.5	1.0	348.3	1.2	12.0	11.7	2.3	12.1	0.7
FP N° 40	345.5	349.0	1.0	350.7	1.5	12.0	11.7	2.6	12.1	0.8
FP N° 41	346.7	346.3	0.1	348.8	0.6	11.9	11.7	1.6	12.0	0.9
FP N° 42	348.0	344.0	1.2	347.3	0.2	11.8	11.7	0.8	12.0	1.1
FP N° 43	349.4	342.5	2.0	347.0	0.7	11.8	11.7	0.3	11.9	1.2
FP N° 44	351.2	344.6	1.9	349.9	0.4	11.8	11.8	0.6	12.0	1.3
FP N° 45	353.0	346.4	1.9	352.4	0.2	11.9	11.8	0.8	12.0	1.4
FP N° 46	354.6	346.7	2.3	352.1	0.7	11.8	11.8	0.2	12.0	1.5
FP N° 47	356.4	347.1	2.7	352.5	1.1	11.8	11.9	0.2	12.0	1.6
FP N° 48	357.8	345.9	3.4	352.8	1.4	11.8	11.9	0.6	12.0	1.7
FP N° 49	358.8	346.4	3.6	353.4	1.5	11.8	11.9	0.7	12.0	1.7
AAD (%)			5.8		0.6			1.1		0.5
MAD (%)			16.0		2.0			2.6		1.7

TRAVAUX PERSONNELS

TRAVAUX PERSONNELS

PUBLICATIONS

- N. Skander, F. Souahi et C.E. Chitour, 1995. AJOT, Série D, Vol.11., n°1,59-73.
" Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières"
- N. Skander, F. Souahi et C.E. Chitour, 1996. AJOT, Série D, Vol.12., n°1.
" Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par les méthodes de contributions de groupes".
- N. Skander, F. Souahi et C.E. Chitour, 1996. AJOT, Série D, Vol.12., n°1.
" Détermination des propriétés critiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières par nomographie".
- N. Skander, F. Souahi et C.E. Chitour, 1999. Revue des Editions Entropie (France), N°216, 46-51.
" Application des méthodes de contributions de groupes au calcul du facteur acentrique des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières".
- N. Skander, F. Souahi and C. E. Chitour, 2000. The Arabian journal for science and engineering (Dahran), volume 25, Number 1A, january, 3-10.
"Estimation of physical properties of hydrocarbons by group contribution method: Application to petroleum fractions (Part I)".
- N. Skander, C. E. Chitour, 2000. Revue des Editions Entropie (France), N°29, 32-35.
"Equivalent Carbon Number: un nouveau paramètre pour la caractérisation des fractions pétrolières étroites- Première Partie".
- O. Alaouchiche, Z. Bouchakour, N. Skander, C. E. Chitour, 2001. Revue des Editions Entropie (France), N°233, 62-65.
"Equivalent Carbon Number: un nouveau paramètre pour la caractérisation des fractions pétrolières étroites- Deuxième Partie".
- N. Skander, C. E. Chitour, 2002. Revue Oil & Gas Science and Technologie,- Revue de l'Institut français du pétrole, vol.57, N°4, 369-376.
« A new group contribution method for the estimation of physical properties of hydrocarbons »
- N. Skander, C. E. Chitour, 2003. Revue Sciences et Technologies des Hydrocarbures- revue du CRD, vol.4, N°1, 44-52.
« A new group contribution method for the estimation of physical properties of hydrocarbons »
- N. Skander, C. E. Chitour, 2003. Journal de la société algérienne de chimie, vol.13, N°2, 141-150.
"Corrélations des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges".
- N. Skander, C. E. Chitour, 2003. Journal de la société algérienne de chimie, vol.13, N°2, 151-161.
"Prévision des propriétés des fractions pétrolières étroites à partir de l'Equivalent Carbon Number"
- N. Skander, C. E. Chitour, 2003. Journal Petroleum and Coal, vol.45, 3-4, december, 168-173
"Prediction of Physical Properties of hydrocarbons and petroleum fractions by a new group- contribution method".
- Adamou, N. Skander, C. E. Chitour, (2004). Revue Oil & Gas Science and Technologie, Revue de l'Institut français du pétrole, vol.59, N°3, 297-302.
« Prédiction des tensions superficielles, facteurs acentriques et indices de corrélation des hydrocarbures purs »

COMMUNICATIONS

- 3^{ème} Congrès de la SAC - Annaba, du 2 au 4 mai 1995.
Poster: " Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières"
- 1^{ères} Journées Scientifiques et Techniques de l'IAP- Boumerdès, 28-29 novembre 1995.
Poster : " Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières"
- 2^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés - Djerba, Tunisie, du 22 au 25 avril 1996.
Poster 1 : " Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières"
Poster 2 : " Application des méthodes de contributions de groupes à quelques équations d'état cubiques pour le calcul des propriétés thermodynamiques"
- 2^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach - Alger, du 21 au 24 avril 1996.
Poster : " Essais de normalisation des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières"
- 1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés - Alger, du 24 au 26 décembre 1996.
Poster : " Application des méthodes de contributions de groupes au calcul du facteur acentrique des mélanges et des fractions pétrolières".
Oral : " Calcul des propriétés d'hydrocarbures et de leurs mélanges par des corrélations basées sur les contributions de groupes"
- 1^{er} Congrès Arabe de Mécanique - Damas, Syrie, du 1 au 3 juin 1997.
Oral : " Elaboration d'un logiciel de calcul des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes".
- 3^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach- Alger, avril 1998.
Oral : " Logiciel de calcul des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières".
- 3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés- Tamanrasset, du 10 au 13 mai, 1998.
Poster : "Corrélation des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes".
- 2^{ème} Séminaire National de Génie des Procédés- USTHB, Alger, du 5 au 6 décembre 1999.
Oral: "Détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par la méthode de l'ECN".
- 4^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach- Alger, avril 2000.
Poster 1: "Contribution à la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières par corrélations".
Poster 2: "Contribution de la chromatographie en phase gazeuse à la caractérisation des pétroles bruts algériens".
Poster 3: "Caractérisation des fractions pétrolières par méthode de contribution de groupe".
- 1^{ères} Journées de Présentation des Projets de Recherche, CRD, juillet 2000.
"Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations"
- 4^{ème} Séminaire de Géologie Pétrolière- CRD, Boumerdès, novembre, 2000.
Poster : « Contribution de la chromatographie en phase gazeuse à la caractérisation des pétroles bruts algériens ».
- Séminaire Techniques Puits- Hassi- Messaoud, avril 2001.
Oral : « Caractérisation des pétroles bruts algériens »
- 2^{èmes} Journées de Présentation des Projets de Recherche, CRD, 19, 20 et 21 Mai 2001.
"Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations"

- 6^{ème} congrès de la SAC - Setif, du 14 au 16 mai 2002
Oral : « Une nouvelle méthode de calcul des propriétés physiques des hydrocarbures purs »
- 5^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach- Alger, du 16 au 18 décembre 2002.
Poster « Approche expérimentale et corrélative pour la détermination des propriétés des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse ».
- Séminaire International sur l'Evolution de l'Industrie du Raffinage- IAP, Boumerdes, 19 et 20 mai 2003.
Oral « Nouvelle méthode de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures : application aux mélanges et fractions pétrolières ».
- 3^{èmes} Journées de Présentation des Projets de Recherche, CRD, 2,3 et 4 juin 2003.
"Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations"
- 41th International Petroleum Conference- Bratislava, Slovaquie, du 6 au 8 octobre 2003.
Oral « Prediction of Physical Properties of hydrocarbons and petroleum fractions by a new group- contribution method ».
- 6^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach- Alger, du 20 au 22 juin 2004.
Oral "Nouvelle méthode de détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières ".