

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**  
**Faculté de technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

**MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie industrielle

Spécialité : génie chimique

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES  
PHYSIQUES DES HYDROCARBURES PURS PAR DES  
CORRELATIONS MONO ET MULTI-VARIABLES. « APPLICATION  
AUX FRACTIONS PETROLIERES »

Par

**Djamila BOUDJIT**

Devant le jury composé de :

R.ISSAADI	Professeur, U., Blida 1	Président
N.MOULAI MOSTAFA	Professeur, U. Y. F., Médéa	Examineur
A.HADJ ZIANE	Professeur, U. Blida 1	Examineur
Z.BENMAAMAR	Maître de conférences. A., U. Blida 1	Examineur
D.EL-HADI	Maître de conférences. A., U. Blida 1	Rapporteur

Blida ,2014

## ملخص

هذا العمل هو مساهمة في معرفة الخواص الفيزيائية و الحرارية للمواد النقية والاجزاء النفطية, باستعمال المعادلات الرياضية من خلال استغلال قاعدة عريضة من المعطيات التجريبية وذلك بواسطة عوامل يمكن الوصول إليها بسهولة عن طريق التجربة كدرجة الغليان ، والكثافة و معامل الانكسار, بحيث نقوم باختيار أفضل العلاقات لقياس الخواص الفيزيائية ، و الخصائص الفيزيائية المعنية بالدراسة هي : ( الكتلة المولية، التوتر السطحي ، اللزوجة، ضغط البخار درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج). وقد تم تطبيق الأساليب المقترحة لدينا على بعض الكسور النفطية. ومقارنة الأساليب المقترحة مع المعادلات المذكورة في المراجع، بينت أن الطريقة المطروحة تؤدي الى نتائج أحسن. الخواص الفيزيائية – معادلات رياضية – المركبات الهيدروكربونية – الكسور - البترول .

## RESUME

Ce travail consiste en une contribution à l'élaboration de nouvelles corrélations empiriques donnant les propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières, en utilisant différents modèles mathématiques. Pour effectuer ce travail, nous avons utilisé une large base de données fiable et plus récente API (American Petroleum Institute) version 1997), et un logiciel Sigma plot (version 2011). Nous avons choisi comme paramètres d'entrée, des propriétés physiques faciles à mesurer, tel que la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction. Le choix des meilleures corrélations est basé sur la détermination de l'erreur moyenne absolue en pourcentage et du coefficient de détermination  $R^2$ . Nous avons élaboré 169 équations mono et multi variables dont le  $R^2$  tend vers 1 et une erreur moyenne absolue inférieure ou égale à 1% pour différents intervalles de température d'ébullition. La présentation graphique des modèles obtenus en deux et trois dimensions donne une bonne illustration de la variation des propriétés physiques étudiées en fonction de la température d'ébullition. Les propriétés physiques concernées par cette étude sont : la masse molaire, la tension de superficielle (77°F), la viscosité cinématique (100°F), la viscosité cinématique (210°F), la tension de vapeur (100°F), la température critique, et la pression critique.

La comparaison des corrélations élaborées avec d'autres méthodes de la littérature, donne des résultats très encourageants.

**Mots clés :** Propriétés physiques ; corrélation ; Hydrocarbure ; fraction ; pétrole.

## ABSTRACT

This work is a contribution to the knowledge of the physical and thermodynamic properties of pure substances and petroleum fractions by empirical methods based on mathematical equations by exploiting a broad base of reliable and up as functions of easily accessible by experiment as the boiling point, density and refractive index that allows us to choose the best correlation in terms of average standard deviations physical properties that did not exceed the 1% by majority. With reasonable accuracy compared to other methods , and we have made 169 mono and multi variable equations ,which a mean absolute error less than or equal to 1% for different intervals boiling temperature and that presented by 169 graphs two and three dimensions at the end to give a good illustration of the change in physical properties studied ( molecular weight , surface tension, kinematic viscosity (100°F) , kinematic viscosity (210°F) , trying vapor critical temperature, critical pressure).Depending on the chosen parameters (boiling, density and refractive Index) and end to account for the effectiveness of this method compares with correlations most cited in the literature was performed at the end has made an application of our proposed methods on some oil fractions .

### **Keywords:**

Physicalproperties; correlation; hydrocarbon; fraction; oil.

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour m'avoir donné la force et le savoir pour élaborer ce modeste travail.

Toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements vont ensuite, à Monsieur le Docteur Djamel ELHADJ dont la bienveillante direction et les précieuses orientations m'ont constamment accompagné et soutenu tout au long de ce travail.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur ISSAAD pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury, après m'avoir fait l'honneur de m'enseigner durant l'année théorique du post de graduation.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur MOULAI MOSTEFA Nadji Professeur à l'université de Médéa pour avoir examiné ce mémoire.

Je suis également très reconnaissante à Madame HADJ ZIANE Professeur à l'Université de Blida(1), ainsi qu'à Monsieur BENMAAMAR Maîtres de Conférences à l'Université de Blida(1) pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans le jury.

J'exprime une reconnaissance toute particulière à mon époux, Monsieur BOUCHEKHOU Abdelaziz, de m'avoir prodigué ses connaissances, et pour ses chaleureux encouragements.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement ma petite famille et ma grande famille et surtout ma fille Zahra pour m'avoir soutenu tout le temps.

Que tous mes collègues du département et amies soient remerciés pour le soutien moral et l'aide efficace qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Enfin, ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, en particulier, à celles qui m'ont apporté leur précieuse aide, BETTATACHE Hamza et BOULAHIA Imane.



## TABLE DES MATIERES

<b>RESUME</b>	<b>1</b>		
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>3</b>		
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>4</b>		
<b>LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX</b>	<b>6</b>		
<b>INTRODUCTION</b>	<b>8</b>		
<b>CHAPITRE 1 : GENERALITE SUR LE PETROLE BRUT</b>	<b>11</b>		
1.1. Historique	....11		
1.2. L'importance du pétrole	11		
1.3. L'origine du pétrole	13		
1.4. Le pétrole brut de l'exploration au raffinage		13	
1.5. Composition du pétrole brut	.....16		
1.5.1. Les hydrocarbures	16	1.5.2. Composés non-	
hydrocarbonés	18		
1.6. Analyse du pétrole brute	33		
<b>CHAPITRE 2 : LES PROPRIETES PHYSIQUES DES HYDROCARBURES</b>	<b>22</b>		
2.1. Introduction	21		
2.2. Les propriétés de transport	22		
2.2.1. La Masse molaire	22	2.2.2. La Tension superficielle	25
2.2.3. La Viscosité	27		
2.3. Les propriétés thermiques	31		
2.3.1. La Tension de vapeur	31		
2.4. Les propriétés critiques	35		
<b>CHAPITRE 3 : PRESENTATION DES RESULTATS</b>	<b>40</b>		
3.1. Introduction	40		
3.2. Méthodologie	41		
3.3. Résultats et discussions	47		
3.3.1. Propriétés de transport	48	3.3.2. Propriétés thermiques	60
3.3.3. Les propriétés critiques	62		
<b>CHAPITRE 4 : APPLICATION AUX FRACTIONS PETROLIERES</b>	<b>73</b>		

4.1.Introduction	73
4.2-Calcul de la composition de chaque fraction	74
4.2.1-Méthode basée sur la composition PNA	74
4.3. Résultats et commentaire	79
<b>CONCLUSION</b>	<b>82</b>
<b>ABREVIATIONS ET NOTATIONS</b>	<b>84</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>87</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>91</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>99</b>
<b>ANNEXE 3.</b>	<b>116</b>
<b>ANNEXE 4</b>	<b>114</b>

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, DES GRAPHIQUES ET DES TABLEAUX.

Figure 1.01 : Les différents produits issus du raffinage du pétrole brut

Figure 1.02 : Structure chimique des hydrocarbures.

Figure 1.03 : les différentes méthodes pour l'analyse des produits pétroliers.

Figure 3.01 : Exemple des données enregistrées sur une feuille de calcul Excel.

Figure 3.02 : introduction des données

Figure 3.03 : lancement de la régression

Figure 3.04 : choix de l'équation conforme

Figure 3.05 : Le rapport analytique de la régression

Figure 3.06 : Evolution de la Masse molaire des N-paraffines en fonction (Teb)

Figure 3.07 : comparaison du modèle d'estimation de la masse molaire des  
N- paraffines avec d'autres modèles

Figure 3.08 : comparaison du modèle d'estimation de la masse molaire des  
naphthènes avec d'autres modèles.

Figure 3.09 : comparaison du modèle d'estimation de la masse molaire des  
Aromatiques avec d'autres modèles

Figure 3.11 : Evolution de la tension superficielle (77°F) en fonction de la (Teb)

Figure 3.13 : Evolution de la viscosité cinématique (100°F) des N- paraffines en  
fonction de la température d'ébullition.

Figure 3.14: Evolution de la viscosité cinématique (210°C) des aromatiques en  
fonction de la température d'ébullition.

Figure 3.15: Evolution de la pression de vapeur des N- paraffines en fonction de la  
de la température d'ébullition.

Figure 3.16 : Evolution de la de la température critique des N- paraffines en  
fonction de de la température d'ébullition.

Figure 3.17 : Evolution de la pression critique des N- paraffines en fonction de la  
de la température d'ébullition.

Figure 3. 18: comparaison de la température critique estimée des N- paraffines  
aved'autres modèles

## INTRODUCTION

A l'heure actuelle, le pétrole est la principale source d'énergie dans la plus part des pays du monde, car il est indispensable dans notre vie moderne plus que n'importe quel autre produit énergétique pris isolément non seulement parce qu'il est un potentiel d'énergie, mais parce qu'on peut utiliser le pétrole en tant que matière première dans les fabrications des produits non énergétiques, tel que les lubrifiants, les bitumes, les produits pétrochimiques (caoutchoucs synthétiques, matières plastiques, détergents...). Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures. Il est clairement établi que les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont construits à partir de trois sortes de composants de base qui sont les groupes paraffiniques, cycloparaffiniques (naphténiques) et aromatiques.

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci majeur pour l'ingénieur en génie chimique, raffinage et pétrochimie car elle permet de spécifier et dimensionner les équipements de stockage et de transport et le fonctionnement des installations de traitement.

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. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soit comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, DIN, ...).

Les propriétés physico-chimiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières sont généralement déterminées par 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, c'est pour cela nous avons effectué ce travail pour qu'il soit un plus à la liste des méthodes empiriques existant dans la littérature, et qui visent à estimer les propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières par des méthodes faciles, rapides et essentiellement, moins coûteuses .

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes proposé l'estimation de sept propriétés physiques des hydrocarbures : la masse molaire, la tension de superficielle (77°F), la viscosité cinématique (100°F), la viscosité cinématique (210°F), la tension de vapeur (37.5°F), la température critique, et la pression critique, par le biais d'une méthode prédictive empirique permettant d'estimer ces propriétés physiques des hydrocarbures. Nous avons utilisé comme paramètres d'entrée, la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction mesurés expérimentalement.

Le présent rapport comporte quatre chapitres :

Le chapitre 1 expose 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, dans le but d'identifier le maximum de leurs composants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé le problème de la détermination des propriétés physiques des hydrocarbures purs, et des fractions pétrolières. Nous avons classées propriétés concernées par cette étude en quatre familles : de transport (stockage, acheminement...), thermiques, et critiques. Pour chaque propriété, une définition ainsi les méthodes expérimentales, quand elles existent, sont également présentées, suivies des principales méthodes prédictives

disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer ces paramètres pour les hydrocarbures purs, et les 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 pour l'estimation des propriétés Physiques des hydrocarbures purs ainsi que les résultats de comparaisons effectués avec d'autres corrélations. Nous montrerons, en définitive, la pertinence du modèle proposé

Le chapitre 4 a porté sur l'application des corrélations établies au calcul des propriétés moyennes des fractions pétrolières. Dans cette partie la méthode présentée consiste à calculer la masse molaire, la température critique et la pression critique des fractions pétrolières étroites issues des distillations TBP des pétroles bruts 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 bibliographie comprend un ensemble de publications scientifiques et d'ouvrages de bases, auxquelles il est fait référence, qui nous a permis de présenter et d'utiliser des méthodes de caractérisation expérimentales, de calcul ainsi qu'une base de données numériques, à l'occasion de l'élaboration de notre document.

# CHAPITRE 1

## GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

### 1.1- Historique

Le pétrole est une matière fossile, c'est-à-dire qui est extraite de la terre. Le mot "pétrole", composé à partir des deux mots latins « Petra » et « oléum », signifie littéralement "huile de pierre", Il est caractérisé comme un liquide huileux, inflammable, dont la couleur varie du jaune clair au noir [1], qui se compose d'hydrocarbures très divers en proportions variables, sous pression et température plus ou moins élevées dans les gisements.

L'humanité connaît le pétrole depuis les temps reculés .on l'employa comme matière incendiaire (Babylone, Byzance), on s'en enduisit avant de se mettre en campagne (indiens).

Après le déclin de Rome, la connaissance des utilisations du pétrole devint un héritage des musulmans, les savants de l'Islam appelaient le pétrole brut « naphte noir ».d'excellentes descriptions des procédés de distillation sont données dans « Kitabser el assrar »le « livre le secret des secrets »d'Errazi écrit au deuxième siècle de l'éhigére.Errazi décrivait l'usage de lampe à l'huile appelée « naffata » on utilisant une fraction pétrolière légère du pétrole appelée par la suite le pétrole lampant.

D'autre sources arabes font état de la production de pétrole brut en Irak, là où il y avait des affleurements de naphte sur la rive orientale du tigre, le long des routes menant à Mossoul ; de même la production de pétrole est signalée au Sinaï et en perse, c'était l'époque où les rues de Bagdad étaient illuminées la nuit, alors que celles de capitales européennes étaient prolongées dans les ténèbres .

Mais ce n'est que dans la seconde moitié du XIXe siècle, que le pétrole deviendra une source d'énergie capable d'engendrer une véritable révolution industrielle

lorsque au 27 Août 1859, le colonel Edwin Laurentine Drake forait un puits à 23 mètres de profondeur, et le pétrole jaillit ; Cet événement marqua le début de l'industrie pétrolière moderne.

## 1.2- L'importance du pétrole

A l'heure actuelle, le pétrole est la principale source d'énergie dans la plus part des pays du monde. Les combustibles tirés du pétrole animent les transports par terre, par eau et par air ; les propulseurs des fusées spatiales. Ils fournissent l'énergie électrique dans les centrales thermiques [2].

Le pétrole est indispensable dans notre vie moderne plus que n'importe quel autre produit énergétique pris isolément non seulement parce qu'il est un potentiel d'énergie, mais parce qu'on peut utiliser le pétrole en tant que matière première dans les fabrications des produits non énergétiques, tel que les lubrifiants, les bitumes, les produits pétrochimiques (caoutchoucs synthétiques, matières plastiques, détergents...). D'autres usages secondaires du pétrole se rattachent également à la chimie c'est le cas des solvants nécessaires à la préparation des peintures et vernis, à l'extraction des corps gras, et à la fabrication des cirages, cosmétiques, engrais, pesticides, et même protides [3]. Aussi et en Comparant le pétrole aux autres sources d'énergie utilisées par l'homme, c'est d'abord une source d'énergie dense : elle offre une grande quantité d'énergie pour un faible volume. C'est aussi une source d'énergie liquide : facile à pomper, à stocker, à transporter et à utiliser [1]. Ces qualités lui permettront de détrôner rapidement le charbon pendant la première moitié du XXe siècle dans tous ses grands domaines d'utilisation : industriel, domestique et, par-dessus tout, dans le domaine des transports.

Voilà pourquoi le pétrole fait l'objet d'une concurrence acharnée entre les plus grands trusts capitalistes. Une concurrence qui engendre souvent des conflits internationaux et des guerres .



### 1.3- L'origine du pétrole

L'origine du pétrole et la formation de ses gisements constituent, depuis longtemps, un des plus grands problèmes des sciences naturelles modernes. De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan, Sabatier et Berthelot, et celle de l'origine «organique» défendue par Angler et Hofer [2]. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable. Selon cette théorie, le pétrole tire son origine des restes organiques, essentiellement d'organismes végétaux et animaux peuplant l'eau (plancton), ou le fond (benthos) des mers. Il est probable que les bactéries jouèrent un grand rôle dans l'accumulation des sédiments de fond, 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. Mais en chemin, il est piégé par des roches non perméables permettant l'accumulation des hydrocarbures et les empêche ainsi de s'échapper [4]. Ce sont ces sites que les compagnies pétrolières traquent afin d'effectuer des forages pour exploiter le pétrole.

### 1.4- Le pétrole brut de l'exploration au raffinage

#### 1.4.1- L'exploration

L'exploration ou la prospection pétrolière a pour but la découverte d'accumulations de pétrole, techniquement et économiquement exploitables ; elle commence par l'identification d'indices permettant de supposer où se trouve le pétrole et avec quelle quantité. Géologues et géophysiciens collaborent à cette enquête minutieuse à fort enjeu économique qui commence à la surface de la terre pour descendre vers le sous-sol [5].

**La géologie pétrolière** permet de repérer les zones sédimentaires méritant d'être étudiées (plissements, failles...) [4].

**La géophysique** ou l'étude des profondeurs : son objectif est de donner le maximum d'informations pour que les forages soient entrepris ensuite avec le maximum de chance de succès [4].

Enfin c'est l'étape du **forage** d'exploration qui seule permet de certifier la présence et quantité de pétrole. On perce la roche à l'aide d'un trépan. À terre, l'ensemble du matériel est manipulé à partir d'un mât de forage. En mer, l'appareil de forage doit être supporté au-dessus de l'eau par une plateforme métallique spécialement conçue [5] Cette étape qui dure de 2 à 6 mois est la plus lourde dans le budget d'exploration.

#### 1.4.2- le raffinage

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en une palette de produits pétroliers répondant aux besoins des consommateurs et des industriels. Il ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondant aux normes environnementales [5][8](Voir figure 1.1).

Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis selon un processus précis regroupant trois types d'opérations (séparation, conversion, amélioration).

- la première étape est celle de **la séparation** des molécules lourdes et des molécules légères par distillation. Ce procédé consiste à chauffer le pétrole pour qu'il s'évapore peu à peu dans une tour de distillation de 60 mètres de haut aussi appelée colonne de distillation atmosphérique. (350 à 400°C) [7]. Sur toute la hauteur de la tour, à différents niveaux, des plateaux permettent de récupérer une dizaine de produits plus ou moins lourds nommés coupes pétrolières

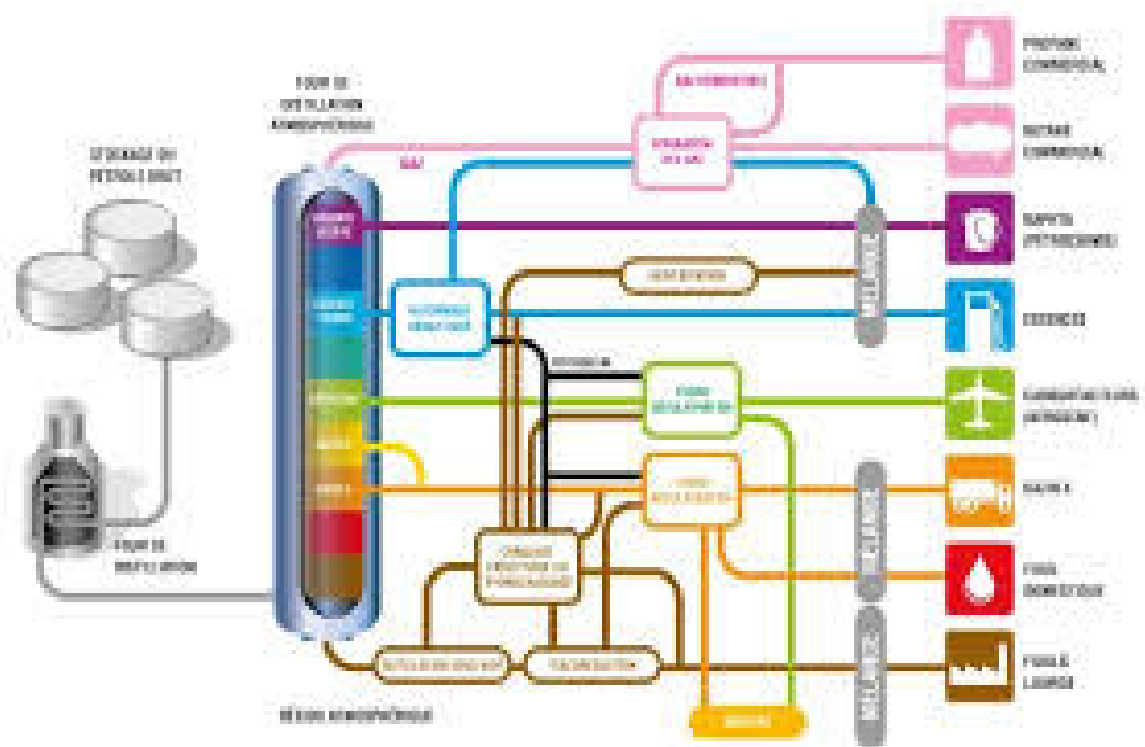


Figure 1.1 : Les différents produits issus du raffinage du pétrole brut[8].

- après ces opérations de séparation, il subsiste beaucoup de molécules hydrocarbures lourdes. Pour répondre à la demande en produits légers, on sépare les atomes qui les composent pour obtenir des molécules plus légères ; ce procédé de **conversion**, appliqué à 500°C est également appelé **craquage**[7]. Ainsi, tous les hydrocarbures lourds sont convertibles en hydrocarbures légers.

- vient ensuite une phase d'**amélioration**. Les produits issus de la distillation et de la conversion sont débarrassés de leurs molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre [7].

## 1.5- Composition du pétrole brut

La composition initiale du pétrole brut dépend de sa provenance ; elle se constitue en majeure partie du carbone (83-87% massique) et de l'hydrogène (12-14 % massique) [2]. En général, le pétrole brut se compose en presque totalité d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, et souvent des composés oxygénés, azotés et sulfurés ainsi qu'à des traces de métaux particuliers (vanadium, molybdène, nickel) [6].

### 1.5.1-Les hydrocarbures

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut renferment de 1 à plus de 50 atomes de carbone et présentent une large gamme de volatilité, À pression et température ambiantes, ils sont [2]:

- à l'état gazeux quand la chaîne carbonée contient 4 atomes au plus ( $C_1$  à  $C_4$ ) ;
- à l'état liquide de  $C_5$  à  $C_{16}$  ;
- à l'état solide au-delà de  $C_{16}$ .

On peut les regrouper par « familles » :

- les hydrocarbures Paraffiniques.
- les hydrocarbures Naphténiques.
- les hydrocarbures Aromatiques.

Ces familles présentent des structures moléculaires bien identifiées qui leur confèrent un certain nombre de propriétés mises à profit lors de leur utilisation en tant que produits pétroliers [10].

**Les hydrocarbures Paraffiniques**, constituent des paraffines ou alcanes.

Les paraffines normales ou n-paraffines forment des chaînes linéaires. Les iso paraffines renferment des chaînes branchées [9] ; Leur formule générale est  $C_nH_{2n+2}$ . Les paraffines qu'elles soient normales ou iso sont largement représentées dans les gaz naturels, les pétroles bruts et les produits pétroliers commerciaux. La structure de la chaîne des atomes de carbone leur confère toutefois des propriétés assez différentes.

**Les hydrocarbures Naphténiques** ou cycloalcanes se caractérisent par la présence dans leur molécule de cycles saturés qui comportent le plus souvent 5 ou 6 atomes de carbone. La formule générale de ces hydrocarbures est  $C_nH_{2n}$ .

**Les hydrocarbures Aromatiques** forment la troisième grande famille d'hydrocarbures présents dans les pétroles bruts. Leur formule générale est  $C_nH_{2n-6}$ . Ces composés contiennent un ou plusieurs cycles benzéniques; en général les aromatiques lourds sont très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...) [7].

À noter que les acétyléniques (composés avec des triples liaisons) et les oléfines (alcènes), autres hydrocarbures insaturés, ne sont pas présents dans les pétroles bruts.

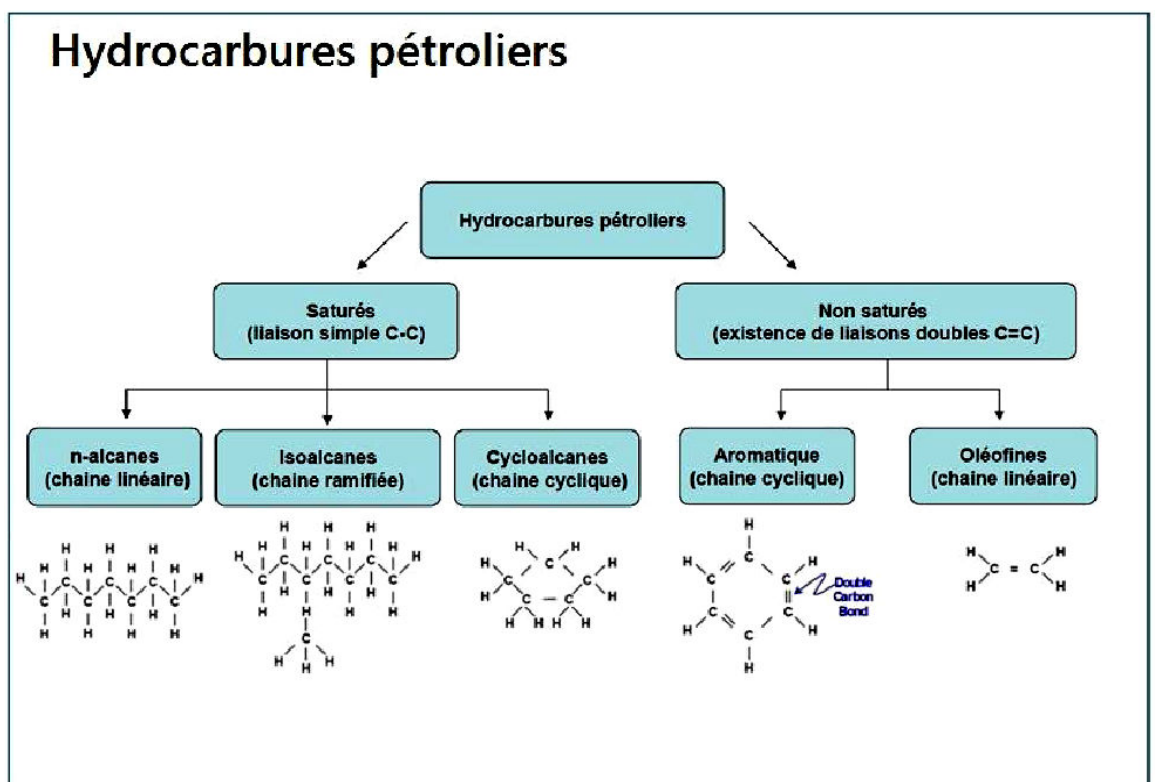


Figure 1.2 : Structure chimique des hydrocarbures [10].

### 1-5-2-Composés non-hydrocarbonés

**Le soufre** peut constituer de 0.02et7 % de la masse totale du pétrole brut. Les composés soufrés sont repartis entre les différents constituants, essentiellement de l'hydrogène sulfuré [11], les mercaptans, les thiophènes et d'autre composés. L'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) est un élément toxique ; sa présence est nuisible car il est très corrosif et sa teneur résiduelle dans les produits finis est une source importante de pollution de l'air. Les mercaptans, connus aussi sous l'appellation thiol, sont des composés dont la formule générale est  $RSH$  où R représente un groupe organique [12]. Et les thiophènes et leurs dérivés lorsque l'atome de soufre est inséré dans les cycles aromatiques [11].

**Les composés oxygénés** parmi les composés oxygénés présents dans les produits pétroliers, on peut distinguer les acides carboxyliques naphéniques, les esters, les phénols, les furanes et les benzofuranes. Bien qu'ils soient présents en faibles teneurs, principalement dans les coupes lourdes, les composés oxygénés possèdent un caractère acide qui est responsable de l'acidité globale des pétroles bruts et qui engendre des problèmes de corrosion [12].

**Les composés azotés** sont essentiellement présents dans les fractions lourdes (sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines) [11] en plus faible quantité que les composés soufrés. Ils se distinguent essentiellement suivant leur caractère neutre ou basique. Les composés azotés basiques et, dans une moindre mesure les composés azotés neutres, sont connus pour empoisonner les catalyseurs acides [12]. Ils constituent alors un obstacle au raffinage des coupes lourdes.

**Les composés métalliques** Le nickel et le vanadium sont les métaux les plus répandus dans les produits pétroliers et sont principalement présents dans les produits lourds, ils se trouvent dans des macros molécules dont les structures sont mal connues [11]. Bien qu'ils soient présents à très faibles teneurs, ils sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés pour la conversion des coupes lourdes.

## 1.6-Analyse du pétrole brut

L'analyse du pétrole implique non seulement la détermination de la composition de la matière testée, mais, de façon plus appropriée, la détermination de l'adéquation du pétrole au raffinage ou à l'utilisation du produit issu du raffinage. En ce sens, le résultat de l'analyse du pétrole est une série de données qui permettront au chercheur de préciser la nature et la qualité de la matière à analyser. En outre, une série de spécifications sont déterminées pour le pétrole et ses dérivés.

Pour faciliter l'analyse des pétroles et des produits de leur transformation, on a recours aux diverses techniques et méthodes chimiques, physiques, prédictives etc. qui permettent d'analyser les pétroles bruts et leurs dérivés en déterminant leurs propriétés physico-chimiques, leur composition et le rendement de ces compositions en certaines fractions, ainsi que le procédé de fractionnement du pétrole brut.

Le schéma de la figure 1.3 illustre les différentes méthodes suivies pour analyser, fractionner et déterminer la composition d'un pétrole brut et de ses composés [13].

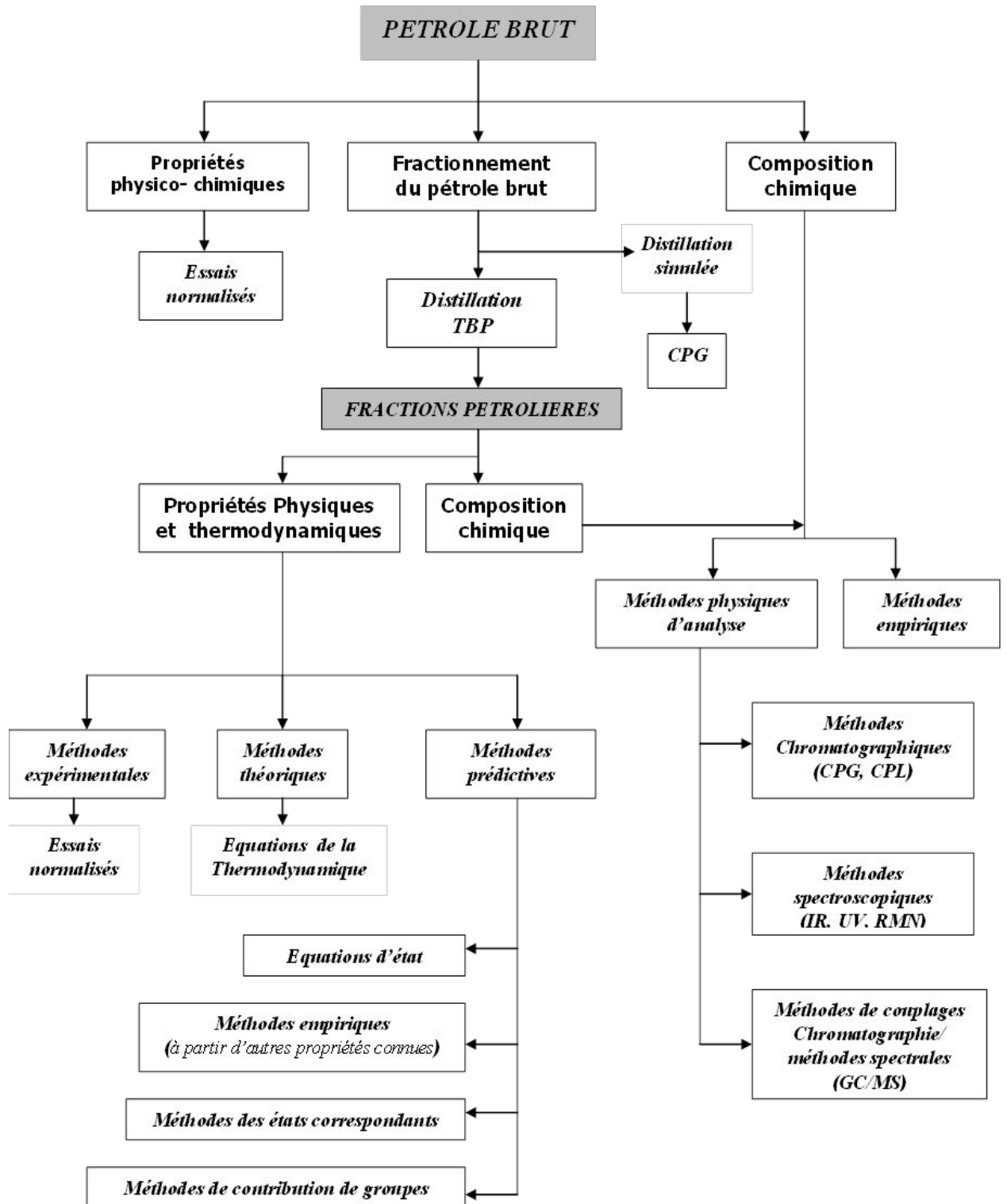


Figure 1.3 : Les différentes méthodes d'analyse des produits pétroliers.



## CHAPITRE 2

# LES PROPRIETES PHYSIQUES DES HYDROCARBURES PURS

### 2.1- Introduction

La connaissance des propriétés physiques des constituants de pétrole brut est essentielle, car elle permet de spécifier et dimensionner les équipements de stockage et de transport et le fonctionnement des installations de traitement.

Le but de ce chapitre, est de présenter les propriétés physiques qui identifient les composants purs et les fractions pétrolières, et d'exposer une synthèse bibliographique qui présente les différentes corrélations utilisées pour déterminer ou prédire les propriétés physiques d'un hydrocarbure.

Nous traitons dans cette partie quelques propriétés physiques que l'on considère très importantes pour la caractérisation des hydrocarbures purs et de leurs fractions. Avant d'examiner les propriétés physiques des fractions pétrolières, il est nécessaire de rappeler celles des hydrocarbures purs. Les propriétés physiques concernées par cette étude sont :

➤ **Propriétés de transport :**

- ✓ Masse molaire liquide (g/mol).
- ✓ Tension superficielle (à 77°F) (dyne/cm).
- ✓ Viscosité cinématique (à 100°F) (centistokes).
- ✓ Viscosité cinématique (à 210°F) (centistokes).

➤ **Propriétés thermiques :**

- ✓ Tension de vapeur (à 100°F) (psia).

➤ **Propriétés critiques :**

- ✓ Température critique (°R).
- ✓ Pression critique (atm).

Nous allons étudier chaque propriété successivement en commençant par une brève définition, ensuite, nous décrivons brièvement, les méthodes de mesure expérimentales. Enfin, nous présentons, en dernier lieu les méthodes de calcul qui permettent d'estimer cette propriété et d'atteindre la valeur la plus proche, et ceci à partir des corrélations empiriques disponibles dans la littérature si elles existent.

## 2.2- Les propriétés de transport

### 2.2.1- La Masse molaire

La masse moléculaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance. 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 [2].

La composition moléculaire des fluides pétroliers est souvent inconnue ; et même si elle était connue elle contiendrait tant d'isomères qu'une description détaillée serait ingérable.

Au laboratoire, la détermination de la masse molaire ne pose pas de problèmes pour un corps pur ou pour un mélange de corps purs. On peut utiliser plusieurs méthodes telle que La cryométrie, L'ébullioscopie (abaissement de la tension de vapeur), et la tonométrie (pressionosmométrie).

De nombreuses équations et méthodes graphiques ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps purs et des fractions pétrolières, Ces

méthodes permettent en général d'approcher cette grandeur rapidement et avec une assez bonne précision. Citons à titre d'exemple pour les corps purs :

**Equation de Hersh(1950)[14]** : cette équation donne la masse molaire des corps purs en fonction de la température d'ébullition et l'indice de réfraction, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\log M = \frac{2.1500 - n_D^{20}}{(\rho)} \cdot T_{eb} + 1.939436 + \log \rho \quad (2.1)$$

$T_{eb}$  : Température d'ébullition en (°C).

**Equation de Huang(1977)[15]** : Cette équation relie la masse molaire à trois autres propriétés ; La température d'ébullition ( $T_{eb}$ ), la densité ( $d_4^{20} \rho$ ), et l'indice de réfraction (n) avec une erreur constatée de 4 à 5%.

$$M = 7,7776 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^{2,1197} \cdot I^{2,089} d_4^{20} \quad (2.2)$$

$T_{eb}$ : Température d'ébullition en (°R).

$I$  : Facteur de caractérisation de Huang défini par :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (2.3)$$

n : l'indice de réfraction.

La détermination de la masse moléculaire d'un mélange des corps purs peut être effectuée en pondérant en moles les masses molaires des différents constituants :

$$M = \sum X_i M_i \quad (2.4)$$

$X_i$  : étant la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

**Equation de EL HADI et Bezzina[16]** : c'est une corrélation qui détermine la masse moléculaire des fractions pétrolières étroites selon la formule suivante :

$$M = \frac{(X_p \cdot M_p + X_N \cdot M_N + X_A \cdot M_A)}{100} \quad (2.5)$$

Avec :

a- Pour  $T_{eb} \leq 200^\circ\text{C}$  :

$$M_p = e^{(-6.640391)} \cdot T_{eb}^{1.733266} (\text{ }^\circ R) \quad (2.6)$$

$$M_N = e^{(-8.097548)} \cdot T_{eb}^{1.94484} (\text{ }^\circ R) \quad (2.7)$$

$$M_A = e^{(-9.446067)} \cdot T_{eb}^{2.137618} (\text{ }^\circ R) \quad (2.8)$$

b- Pour  $200 \leq T_{eb} \leq 300^\circ\text{C}$  :

$$M_p = e^{(-9.18048)} \cdot T_{eb}^{2.111392} (\text{ }^\circ R) \quad (2.9)$$

$$M_N = e^{(-8.987653)} \cdot T_{eb}^{2.075933} (\text{ }^\circ R) \quad (2.10)$$

$$M_A = e^{(-9.742995)} \cdot T_{eb}^{2.180799} (\text{ }^\circ R) \quad (2.11)$$

c- Pour  $300 \leq T_{eb} \leq 400^\circ\text{C}$  :

$$M_p = e^{(-11.0546)} \cdot T_{eb}^{2.38146} (\text{ }^\circ R) \quad (2.12)$$

$$M_N = e^{(-11.24061)} \cdot T_{eb}^{2.400706} (\text{ }^\circ R) \quad (2.13)$$

$$M_A = e^{(-12.12867)} \cdot T_{eb}^{2.52458} (\text{ }^\circ R) \quad (2.14)$$

Des méthodes graphiques sont également disponibles dans la littérature. L'abaque du Kuopest très utilisé dans l'industrie pétrolière [17].

D'autres abaques donnent cette propriété en fonction de la viscosité cinématique à  $100^\circ\text{F}$  et  $210^\circ\text{F}$  [17].

### 2.2.2-La Tension superficielle

La tension superficielle est une propriété physique qui dépend de la température, c'est pourquoi on doit dénoter la température du liquide lors de la prise de la mesure. Dans ce travail on a pris la tension superficielle lorsque la température de liquide atteint 77°F(°C).

On mesure la tension de surface au laboratoire selon la norme ASTM D971-50[3] par plusieurs méthodes, dont on peut citer la méthode de la goutte pendante, la méthode de la bulle, la méthode stalagmométrique et la méthode de l'arrachement de l'anneau [3]. La mesure de la tension superficielle peut être effectuée en suivant ces méthodes, par le biais d'un tension-mètre.

De nombreuses corrélations ont été proposées dans la littérature, pour l'estimation de cette propriété, Nous allons citer ici quelques exemples :

**Corrélation de MACLEOD (1923)**[18] : qui est une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du liquide et de la vapeur.

$$\sigma^{1/4} = [K] \times (\rho_L - \rho_V) \quad (2.15)$$

Avec :

$\sigma$ : Tension superficielle en dyne/cm à une température donnée.

$\rho_l, \rho_v$  : masses volumiques en g.mol/m<sup>3</sup> du liquide et de la vapeur à une température donnée.

[K] : une constante, une constante caractéristique de la substance et dépendant de la température.

**Corrélation de BOUNDI (1982)** [19]:

$$\sigma = \frac{637.5 \rho V}{(18 T_m)^{1/3}} \times \left[ 1 - \frac{2815}{T} \right]^{1.28} \quad (2.16)$$

Où  $T_{mav}$  : température moyenne de vaporisation et  $T_c$  : température critique (exprimés en Kelvin).

**Corrélation de BROKE et BIRD** [20]: Broke et Bird, proposent pour les liquides, l'équation suivante :

$$\sigma = Pc^{2/3} Tc^{1/3} (0.133 \alpha_c - 0.281) \cdot (1 - Tr)^{11/9} \quad (2.17)$$

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

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + Tbr \ln Pc) / (1 - Tbr). \quad (2.18)$$

**Riazi et El-Sahhaf (1995)**[21] 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.

$$\sigma_{\infty} = e^{(a - bM)^c} \quad (2.19)$$

$\sigma_{\infty}$ , a, b, c, des paramètres qui dépendent de la famille des hydrocarbures (Voir tableau 2.1) [21].

Tableau 2.1 : les valeurs des constantes.

Famille	Les constantes			
	$\sigma_{\infty}$	A	B	c
N-Paraffine	33,2	5,29577	0,6165 3	0,32
Naphtène	30,6	14,1759 5	7,0254 9	0,12
Aromatique	30,4	1,98292	-0,0142	1,00

Pour les mélanges dont la composition est connue on peut estimer la tension superficielle par la méthode de l'additivité des tensions superficielles des pseudo-composants en utilisant la relation suivante [21] :

$$\sigma = \sum X_i \sigma_i \quad (2.20)$$

$X_i$  : étant la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

Pour les fractions pétrolières on cite ici :

**La corrélation de SANBRON et EVANS**[22] qui ont proposé l'équation suivante :

$$\mu = 673.7[(T_c - T)]^{1.232/K} \quad (2.21)$$

$T_c$  : température critique (°R)

$T$  : température du système (°R)

$K$  : facteur de caractérisation de Watson.

### 2.2.3- La Viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi pour les mélanges des corps purs et les fractions pétrolières. Elle traduit la résistance qu'apportent les molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres [23].

La viscosité dynamique ( $\eta$ ) 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 pascal-seconde (Pa.s) ou encore en milli pascal-seconde (mPa.s) appelée également centpoise (cP)[23].

La viscosité cinématique ( $\nu$ ) est le rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique mesurée à la même température. Elle s'exprime en  $m^2/s$  et plus couramment en ( $mm^2/s$ ) équivaut à centistoke (cSt) [23].

On utilise plus fréquemment la viscosité cinématique. Elle intervient de façon prépondérante dans la mise en œuvre et la combustion des produits pétroliers moyens et lourds. Elle représente aussi un critère essentiel pour apprécier les qualités de pompabilité des produits pétroliers et définir le type d'écoulement dans les canalisations [17].

La viscosité est très sensible aux variations de température, on doit donc toujours indiquer la température de l'essai. D'une façon générale, elle est d'autant plus élevée que la température est basse.

Au laboratoire, La viscosité cinématique est déterminée au moyen d'un viscosimètre par la mesure du temps d'écoulement du produit liquide dans un tube capillaire calibré (selon norme ASTM D 4445 ou NF T 60-100) [23] ou par mesure du temps d'écoulement du produit à travers un orifice calibré : cas du viscosimètre Saybolt (norme ASTM D88-56)[23] utilisé pour les produit fluides à 100(°F) ,mais pour les produit visqueux ce viscosimètre comporte un orifice plus large et la mesure est effectuée à une température de 210(°F)[18]. Le viscosimètre Engler (norme ASTM D1665-61) se base sur le même principe: cas des viscosimètres Ubbelohde ou Cannon- Fenske [23].La viscosité des liquides est une des propriétés les plus difficiles à calculer avec précision. C'est pour cela que de nombreux auteurs ont eu recours à des artifices mathématiques, afin d'estimer la viscosité des corps purs, des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières, Parmi les équations proposées, nous citons :

**ANDRADE (1934)** [24] : fut l'un des premiers à proposer une corrélation empirique liant la viscosité dynamique d'un liquide à la température  $T$  :

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (2.22) \text{A et B}$$

sont des constantes.

**L'API corrélation** [23] :API a établi une corrélation pour calculer la viscosité dynamique pour les corps purs à basse pression :

$$\eta = 1000 e^{\frac{A + \frac{B}{T} + C \ln \rho}{T + D T^3}} \quad (2.23)$$

A, B, C sont des constantes dépendant du composé pur[23].

Pour les mélanges, la viscosité n'est pas une propriété additive [17].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.

Concernant 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 :

$$\eta_{F,i} = \sum x_i \eta_i \quad (2.24)$$

Où  $\eta_{F,i}$  peut prendre différentes formes :  $\eta$ ,  $\ln(\eta)$  ou  $1/\eta$ . **Mehorotra (1994)** [25] : a établi une autre méthode en développant la méthode de Van velzen) (1972). Cette méthode est applicable pour des nombres de carbone supérieurs à 22 (hydrocarbures lourds) :

$$\log(\eta + 0.8) = 100(0.01 \cdot T)^b \quad (2.25)$$

$\eta$  : La viscosité dynamique.

T : Température absolue.

b : paramètre déterminé en fonction du nombre d'atomes effectif (ECN).

$$\begin{aligned} & \frac{ECN}{(\eta)} - 40.468(ECN) \\ b = & -5.745 + 0.616 \log \eta \end{aligned} \quad (2.26)$$

ECN : le nombre du carbone moyen dans un mélange **Kendall et Monroe** [26] : ont adapté l'équation suivante qui donne de bons résultats pour les mélanges ayant la même masse moléculaire et des caractères qui se ressemblent :

$$\eta_{mél} = \left( \sum x_i \eta_i^{1/3} \right)^3$$

$\eta_{mél}$  = viscosité du mélange en centpoises.

$\eta_i$  = viscosité du constituant i en centpoises.

**Equation d'Arrhenius citée sur**[17]: qui a établi une équation de la forme suivante :

$$\log \eta = \sum x_i \cdot \log \eta_i \quad (2.28)$$

Où :

$X_i$ : fraction molaire ou volumique.

$\eta$ : viscosité du mélange en (cP).

$\eta_i$ : viscosité du constituant i en (cP).

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

**Beg-Amin et Hussain (1988)** [27] : 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 :

$$\eta = A \left( \frac{B}{T} \right)^n \quad (2.29)$$

Avec :

$$A = 0,0334 P^{0,88} + 0,21 \left( \frac{T_{50}}{B} \right) \quad (2.30)$$

$$B = \text{Exp} (5,471 + 0,00342 * T_{eb}) \quad (2.31)$$

Où :

$T_{eb}$ : température d'ébullition à 50%vol, en (°K).

$^{\circ}\text{API}$  : densité de la substance.

L'erreur moyenne donnée par cette corrélation, est de 7,2%.

**Corrélation de l'API(1997)** [23] : L'American Petroleum Institute propose une corrélation basée sur la connaissance de deux grandeurs, le  $K_{uop}$  et la densité API elle est de la forme suivante :

$$\log (\mu_{100^{\circ}F}) = -1,2926 + 9,461 \cdot 10^{-3} K_{uop} + \frac{3,0522 K_{uop} + 9,9538 \cdot 10^{-2} K_{uop}}{API + 113,74 - 10,216 K_{uop}} \quad (2.32)$$

$$\log (\mu_{210^{\circ}F}) = -01,878 + \frac{3,0952 K_{uop} - 5,8946}{API + 121,12 - 10,725 K_{uop}} \quad (2.33)$$

**Fitzgerald (1994)** [28]: a proposé une corrélation qui calcule la viscosité des fractions pétrolières à l'état liquide à une température de 100°F et 210°F en connaissant la densité et la température d'ébullition.

**Moharam, El-Mehaideb et Fahim (1995)** [29] : ont proposé une corrélation qui donne la viscosité des produits pétroliers en fonction de la température d'ébullition.

Enfin, des méthodes graphiques sous forme d'abaques sont proposées dans la littérature pour une estimation rapide de la viscosité des fractions pétrolières. Parmi ces méthodes graphiques, on peut citer les abaques de Wuithier (1972) et de l'API Technical Data Book (1997).

## 2.3-Les propriétés thermiques :

### 2.3.1-La Tension de vapeur :

La tension de vapeur représente une propriété très importante, elle mesure la volatilité du fluide ; En d'autres termes, elle mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique : c'est une fonction croissante de la température [17]. Par une autre définition, la pression de vapeur (ou pression de saturation) d'un corps pur est la pression pour laquelle à une température T donnée, un corps pur est en équilibre liquide-vapeur [23].

La connaissance de la tension de vapeur d'un hydrocarbure (pur, mélange simple, fraction ou pétrole brut) permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport [2].

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 [23].

Au laboratoire, la pression des vapeurs produites par un liquide placé dans un récipient fermé est mesurée à l'aide d'un manomètre. 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 [23]. On peut citer les corrélations, ci-dessous, liant la pression de vapeur à plusieurs propriétés, telles que la température d'ébullition, la température critique, la pression de vapeur, la pression critique, etc.

**L'équation de Clapeyron (1834)** [17]: illustre la relation entre la pression de vapeur et la température d'ébullition :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(\bar{V}_G - \bar{V}_L)} \quad (2.34)$$

P : la tension de vapeur

T : la température

$\bar{V}_G$  et  $\bar{V}_L$  : sont respectivement les volumes du gaz et du liquide

$\Delta H_v$  : la chaleur latente de vaporisation à la température T.

Cette relation montre que la pression de vapeur est une fonction croissante de la température, à partir de laquelle on peut déduire la tension de vapeur à une température quelconque en connaissant la tension de vapeur à une température T donnée. Souvent, on utilise la température d'ébullition normale à la pression de 1 atmosphère.

**L'équation d'Antoine (1888)** [30] : Elle est le développé de l'équation de Clapeyron à la forme suivante :

$$\ln P^{vap} = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.35)$$

A, B, C sont appelés paramètres d'Antoine.  $P_{vap}$  en bars, T en Kelvin. Cette relation permet de calculer avec précision les pressions de saturations comprises entre 0.03 et 5 bars.

**Corrélation de Wagner (1973)** [31]: Wagner a établi une autre équation à plusieurs paramètres en faisant intervenir la température réduite :

$$\ln P_{vap} = aX_1 + bX_2 + cX_3 + dX_4 \quad (2.36)$$

$$X_1 = \frac{(1 - Tr)}{Tr} \quad (2.37)$$

$$X_1 = \frac{(1 - Tr)^{1.5}}{Tr}$$

$$(2.38) \quad X_1 = \frac{(1 - Tr)^{2.5}}{Tr} \quad (2.39)$$

$$X_1 = \frac{(1 - Tr)^6}{Tr} \quad (2.40)$$

$T_r = T/T_c$  = la température réduite.

$P_r = P/P_c$  = la pression réduite.

$T_c$  = la température critique en degré Rankine.

$P_c$  = la pression critique en (psia)

$T$  = la température en degré Rankine.

$P$  = la pression de vapeur.

a, b, c, d des constantes dépendant du composé pur[23]).

**Equation de Lee-Kesler (1975)[32]**: Lee et Kesler ont proposé une généralisation de l'équation de Riedel. Pour prédire la tension de vapeur quand les propriétés critiques sont connues. Cette équation qui a été traduite également sous forme graphique, est de la forme :

$$\ln \frac{P_{vap}}{P_c} = \omega_1(T_r) + \omega_2(T_r) \quad (\text{à } T \text{ constante}) \quad (2.41)$$

$$\omega_1 = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (2.42)$$

$$\omega_2 = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (2.43)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} : \text{température réduite}$$

$\omega$  : Facteur acentrique

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.

S'agissant des fractions pétrolières, l'étude des équilibres liquide- vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée. L'équation de Lee et Kesler (1975) [32]a été développée à partir des données expérimentales correspondantes aux corps purs. Cependant, elle peut être utilisée pour les fractions pétrolières en remplaçant les propriétés critiques par les propriétés pseudo critiques. Le Facteur acentrique dans ce cas-là doit être estimé à partir des corrélations de Lee-Kesler.

**L'équation de Tsonopoulos**[23]est utilisable pour les fractions liquides. Sa précision dépend de celle des propriétés critiques et du facteur acentrique utilisés.

$$(\ln \hat{\phi}^{vap})_r = A - \frac{B}{T_r} - \ln T_r + D T_r^6 \quad (2.44)$$

Avec :

$$A = 5.671485 + 12.439604\omega \quad (2.45)$$

$$B = 5.809839 + 12.755971 \omega \quad (2.46)$$

$$C = 0.867513 + 9.654169 \omega \quad (2.47)$$

$$D = 0.1383536 + 0.316367 \omega \quad (2.48)$$

La tension de vapeur du pétrole brut permet d'estimer la teneur en hydrocarbures légers. La pression de vapeur d'un pétrole brut, à la sortie du puits, peut atteindre 20 bars. Pour faciliter son transport, on amène sa pression à des valeurs plus basses (< 1bar) en séparant les constituants à forte tension de vapeur[23].

Des abaques ont été établis par API Databook [23] donnant la tension de vapeur du pétrole brut en fonction de la température

## 2.4- 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 [23].

La température et la pression critiques sont des caractéristiques physiques des hydrocarbures. Ces deux paramètres définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé ; ce point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc. En particulier, en ce point, la chaleur de vaporisation devient nulle [23].

Expérimentalement, il existe deux techniques pour la mesure des propriétés critiques : la méthode de l'écoulement et la méthode de l'ampoule. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la Pression et le volume critiques d'une substance lorsque le ménisque séparant les phases liquide et vapeur disparaît, laissant place à une bande d'un brouillard opalescent. Pour les deux méthodes, une vidéo permet de visualiser l'image de la cellule et un ordinateur enregistre la propriété critique mesurée. Pour les substances instables thermiquement, il faut effectuer les mesures de température et de pression lorsque le temps de séjour dans la cellule est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition [13]

Comme la détermination expérimentale de ces propriétés nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer.

**Riazi et Daubert (1980)**[33] 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:

$$\theta = a T_b^b \text{SpGr}^c \quad (2.49)$$

$\theta$  est la propriété critiques et les paramètres a, b et c des constantes données pour chaque propriété et qui sont présentés dans le tableau 2.2 suivant. :

**Tableau 2.2** : Les valeurs des constantes

$\theta$	a	B	c
$T_c$	24,2728	0,58848	0,3596
$P_c$	$3,18281 \cdot 10^9$	-2,3125	2,3201

$T_b$  : Température d'ébullition.

SpGr : specificgravity

Les déviations 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.

**Riazi et El-Sahhaf (1996)**[13] 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 expression :

$$\theta = \theta_{\infty} - \exp(b - c.M^d) \quad (2.50)$$

$\theta$  et  $\theta_{\infty}$  sont définis dans le tableau 2.3.

M : masse moléculaire



**Tableau 2.3** : Les valeurs des constantes.

La famille	$\theta$	$\square_{\infty}$	a	b	c	Dev%
n-alcanes	$T_b/ T_c$	1.15	-0.41966	0.0243 6	0.58	0.027
	$-P_c$	0	4.65196 6	0.1342 3	0.5	0.78
n-alkylcyclopentanes	$T_b/ T_c$	1.2	0.06765	0.1376 3	0.35	0.9
	$-P_c$	0	7.25857	01.131 9	0.26	0.9
n-alkylbenzènes	$T_b/ T_c$	1.03	-0.29875	0.0681 4	0.5	0.12
	$-P_c$	0	9.77968	3.0755 5	0.15	0.7

**Hosseinifar et Jamshidi (2013)** [34] ont établi une corrélation qui estime les propriétés critiques des hydrocarbures purs en fonction de la température d'ébullition et de la specific gravity :

(2.51)

$$f(SG) = \sqrt[3]{\frac{3+2SG}{3-SG}} \quad (2.52)$$

a,b,c,d,e,f,g sont des paramètres donnés dans le tableau 2.4 suivant :

**Tableau 2.4** : Les valeurs des paramètres a,b,c,d,e,f,g.

$\Phi$	a	b	C	d	e	f	g
$T_c$	-0.0419	-1.47872	2.73355	2.45861	-0.35125	2.09619	0.50569
$P_c$	-41.24678	2.55879	-1.02425	7.29072	0.66689	-0.28966	9.70427

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.

**L'équation de Li, C.C. (1971)** [35] : Li a proposé une corrélation pour l'estimation de la température critique du mélange connaissant le volume critique des composants purs.

$$T_{mc} = \sum_{i=1}^n \theta_i T_{ci} \quad (2.53)$$

Avec:

$$\theta_i = \frac{X_i V_{ci}}{V_{mc}} \quad (2.54)$$

$$V_{mc} = \sum_{i=1}^n X_i V_{ci} \quad (2.55)$$

$T_{cm}$  = la température du mélange en degré Rankine.

$\theta_i$  = fraction en volume du constituant i.

$T_{ci}$  = la température du constituant i. En degré Rankine.

$X_i$  = la fraction molaire du constituant i.

$V_{ci}$  = le volume molaire critique du constituant i.

$V_{mc}$  = le volume molaire critique du mélange.

**Equation de Kreglewski, A et Kay, W.B.J (1969)**[36] : Cette équation estime la pression critique vraie du mélange en connaissant la température critique et la pression critique des composants purs.

$$\left[ P_{cm} = P_{pm} + 5.808 + 4.93 \left( \sum_{i=1}^n X_i \omega_i \right) \right] \left[ \frac{T_{cm} - T_{pc}}{T_{pc}} \right] \quad (2.56)$$

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i T_{ci} \quad (2.57)$$

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i P_{ci} \quad (2.58)$$

$P_{cm}$  = la pression critique vraie du mélange.

$P_{pc}$  = la pression pseudo – critique du mélange.

$n$  = Le nombre des composants i.

$X_i$  = fraction molaire du constituant i. i

$\omega_i$  = facteur acentrique du constituant i.

$T_{cm}$  = la température critique du mélange en degré Rankine.

$T_{pc}$  = la température pseudo- critique du mélange en degré Rankine.

$T_{ci}$  = la température critique du constituant  $i$  en degré Rankine.

$P_{ci}$  = la pression critique du constituant  $i$ .

**Hosseinifar et Jamshidi (2013)** [34] ont établi des corrélations pour estimer les propriétés critiques des fractions pétrolières connaissant la température d'ébullition et la specific-gravity :

$$T_{ci} = \left( \frac{T_{eb}}{SG} \right)^a \cdot \left( \frac{T_{eb}}{SG} \right)^b + d \cdot \left( \frac{T_{eb}}{SG} \right)^c \cdot \left( \frac{T_{eb}}{SG} \right)^e \cdot f(SG)^g \quad (2.59)$$

$$f(SG) = \sqrt[3]{\frac{3 + 2 \cdot SG}{3 - SG}} \quad (2.60)$$

a, b, c, d, e, f, g des paramètres présentés dans le tableau 2.5 :

Tableau 2.5 : les valeurs des paramètres a, b, c, d, e, f, g.

$\Phi$	A	b	C	d	E	f	g
$T_c$	-0.06736	8.93471	1.36818	20.7455	-1.1937	1.48538	0.55601
$P_c$	$\frac{-36.9261}{4}$	0.27518	$\frac{-0.6415}{6}$	$\frac{10.458}{4}$	$\frac{-0.0497}{6}$	$\frac{-0.2730}{5}$	26.35716

Pour celles des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières, elles peuvent être estimées en utilisant les abaques établis par Riazi(1985) [23] et Hadden [37] ou encore les corrélations de Riazi(1985) [38], de Kesler et Lee (1976) [32] en fonction de la température moyenne d'ébullition et de la specific-gravity.

## CHAPITRE 3

### ELABORATION DE NOUVELLES CORRELATIONS

#### 3.1- Introduction

Le but de ce chapitre est d'établir des nouvelles corrélations permettant une meilleure prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures purs appartenant aux familles chimiques les plus importantes (N-Parffines, Naphténes, Aromatiques)

Dans un tel contexte, nous nous proposons de remédier à ces insuffisances en établissant des nouvelles corrélations généralisées pour l'estimation d'un ensemble de propriétés physiques des hydrocarbures purs en utilisant trois propriétés connues et faciles à mesurer qui sont : (*la température d'ébullition, la densité, et l'indice de réfraction.*). Les propriétés étudiées sont les suivantes :

- **Propriétés de transport** :Masse molaire liquide (g/mol), Tension superficielle (à 77°F) (dyne/cm), Viscosité cinématique (à 100°F) (centistockes), Viscosité cinématique (à 210°F) (centistockes).
- **Propriétés thermiques**: Tension de vapeur (à 100°F) (psia).
- **Propriétés critiques** :Température critique (°R), Pression critique (atm).

Dans la deuxième étape de notre travail on a effectué une comparaison entre les méthodes proposées et les méthodes citées dans la littérature.

Pour mettre au point cette corrélation, nous avons adopté la démarche suivante :

### 3.2-Méthodologie

La démarche suivie pour l'élaboration des corrélations a consisté tout d'abord par recueillir une base de données, comportant des propriétés physiques des hydrocarbures purs. Puis, une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des corrélations que nous avons comparées à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

#### **1- Recueil d'une base de données**

Dans la plupart des études de littérature, les valeurs «expérimentales» sont normalement prises à partir de quelques références de compilation sans analyse détaillée de leurs origines. Cependant, cette étude a été réalisée sur la base d'une base de données contenant 482 des hydrocarbures purs pour lesquelles les propriétés étudiées sont disponibles. Cette dernière a été obtenue d'une seule source l'« API » (American petroleum Institute version 1997) ; ce qui nous a permis de travailler avec une base de données uniforme, car ces données sont sélectionnées et mesurées avec des normes identiques, ce qui augmente l'exactitude et l'homogénéité de nos résultats. Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel comme l'illustre l'exemple suivant : (figure 3.1).

The image shows a Microsoft Excel spreadsheet titled "PDHYP API 1997 [Mode de compatibilité] - Microsoft Excel". The spreadsheet contains data for various naphthenes. The columns are labeled as follows:

- A: code
- B: Nom
- C: Formule
- D: M
- E: PVAP(100°F)
- F: Tc(R)
- G: Pc(atm)
- H: Vc(cm<sup>3</sup>/g)
- I: (100°F)(centis)
- J: (210°F)(centis)
- K: Cp\*(j/km)

The data is organized into a table with the following rows (row numbers are in the left margin):

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2											
3				API (1997)	API (1997)	API (1997)	API (1997)	API (1997)	API (1997)	API (1997)	API (1997)
4	102	methylcyclopentane	C6H12	84,16	4.6044	959.020	37.3557	3.7894	0.6646	...	0.440
5	146	cyclohexane	C6H12	84,16	3.2977	996.440	40.1980	3.6583	0.9419	...	0.430
6	100	ethylcyclobutane	C6H12	84,16	...	948.220	35.9962	3.9018	...	...	0.342
7	147	methylcyclohexane	C7H14	98,19	1.6047	1029.940	40.1980	3.6583	0.7640	0.4757	0.439
8	179	cycloheptane	C7H14	98,19	0.7926	1087.740	37.9008	3.6583	1.4796	0.8080	0.430
9	108	1,trans-2-dimethylcyclopentane	C7H14	98,19	2.2066	995.400	33.9997	3.6645	0.5886	...	0.448
10	105	1,cis-2-dimethylcyclopentane	C7H14	98,19	1.6484	1017.270	34.0004	3.7707	0.5696	0.3655	0.450
11	106	1,trans-3-dimethylcyclopentane	C7H14	98,19	2.1929	995.670	34.0004	3.6645	0.5870	...	0.445
12	107	1,cis-3-dimethylcyclopentane	C7H14	98,19	2.2497	991.800	33.9997	3.6645	0.5928	...	0.452
13	104	1,1-dimethylcyclopentane	C7H14	98,19	2.5300	984.600	33.9997	3.6645	0.5845	...	0.449
14	103	Ethylcyclopentane	C7H14	98,19	1.4066	1025.140	33.5363	3.8206	0.6199	0.3901	0.443
15	180	cyclooctane	C8H16	112,22	0.2233	1152.000	34.3454	3.5272	2.1251	0.8820	0.449
16	149	1,1-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.8193	1064.070	29.0004	4.0079	0.8628	0.5043	0.435
17	154	1,cis-4-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.6606	1076.670	29.0004	4.1015	0.8797	0.5040	0.442
18	152	cis-1,3-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.7819	1064.070	29.0004	4.0079	0.8900	0.5134	0.436
19	112	ethyl-cis-2-methylcyclopentane	C8H16	112,22	0.5500	1065.100	29.8238	3.8144	...	...	0.375
20	113	ethyl-trans-2-methylcyclopentane	C8H16	112,22	0.7200	1046.930	29.8238	3.8144	...	...	0.376
21	148	ethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.4834	1096.470	30.0027	3.8331	0.8629	0.5122	0.441
22	109	n-propylcyclopentane	C8H16	112,22	0.4714	1072.800	29.8176	3.8144	0.7257	0.4613	0.451
23	150	1,cis-2-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.5398	1091.070	29.0004	4.1015	1.0733	0.6717	0.438
24	155	1,trans-4-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.8201	1062.270	29.0004	4.0079	0.7491	0.4724	0.438
25	153	trans-1,3-dimethylcyclohexane	C8H16	112,22	0.6509	1076.400	29.0004	4.1015	0.6645	0.4496	0.443
26	118	cis-2,cis-3-trimethylcyclopentane	C8H16	112,22	0.6900	1051.670	29.8238	3.8144	...	...	0.375
27	121	cis-2,cis-4-trimethylcyclopentane	C8H16	112,22	0.8400	1035.090	29.8238	3.8144	...	...	0.376
28	110	isopropylcyclopentane	C8H16	112,22	0.5964	1066.800	30.0027	3.7457	0.7335	0.4370	0.361
29	116	1,1,2-trimethylcyclopentane	C8H16	112,22	0.9990	1003.500	29.8238	3.8144	...	...	0.376
30	117	1,1,2-trimethylcyclopentane	C8H16	112,22	1.3030	1003.500	29.8238	3.8144	...	...	0.377

Figure (3.1) : Exemple des données enregistrées sur une feuille de calcul Excel.

## 2-Elaboration de nouvelles corrélations

Une fois les données des propriétés sont enregistrées sur des feuilles de calcul Excel, nous avons procédé à l'élaboration des corrélations, au moyen du logiciel « Sigma Plot. Version 2011 ».

« Sigma Plot » est un logiciel professionnel qui permet de créer des graphiques exacts avec un mode de visualisation graphique très utile. Il est spécialement conçu pour la représentation graphique des valeurs expérimentales. Il effectue la régression linéaire ou non linéaire simple ou multiple, enregistre l'équation, présente les résultats sur une figure existante ou une nouvelle figure et rédige un rapport statistique complet. On peut avec « Sigma Plot » ajouter nos propres équations à l'Assistant Régression. On peut aussi combiner entre « Sigma Plot » et Microsoft Excel et Word.

Nous avons utilisé le sigma plot 11.0. Notre travail consiste à faire introduire les données de chaque constituant, lancer la régression ; obtenir l'équation qui convient. Les figures suivantes montrent les étapes suivies :

➤ **Présentation des étapes du travail sur le logiciel « Sigma Plot »**

1-première étape : consiste à faire introduire les propriétés physiques de chaque constituant.c-à-d., introduire la température d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction et les valeurs de la propriété étudiée de chaque constituant comme le montre la figure 3.2 suivante :

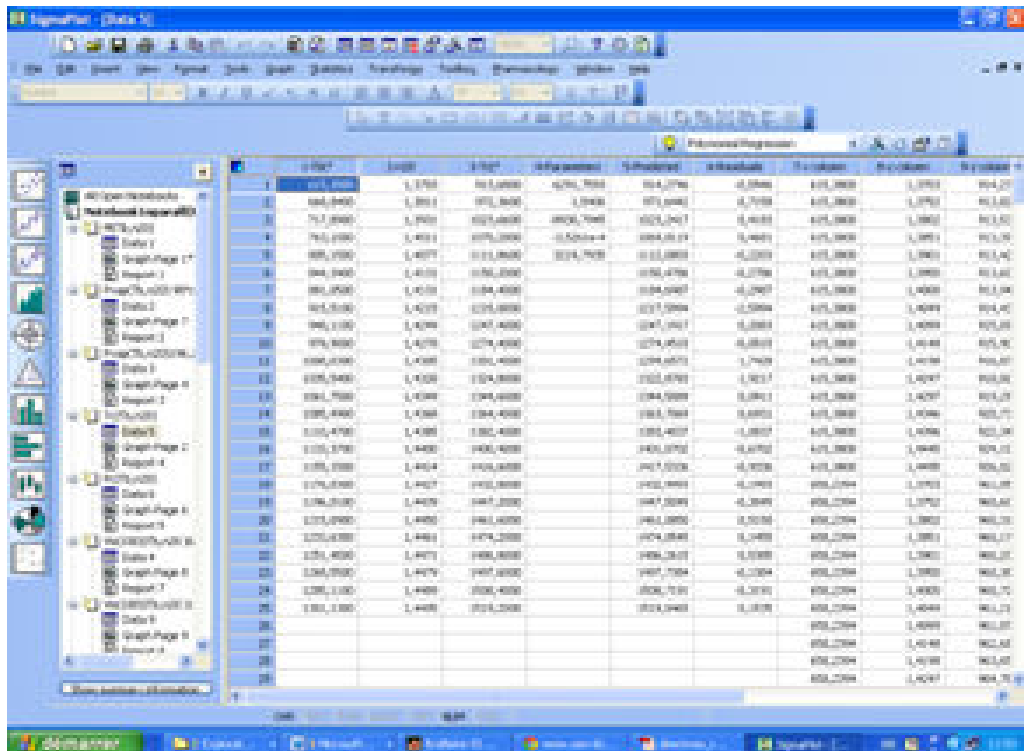


Figure (3.2) :première étape / introductiondesdonnées.

2- *deuxième étape* : après avoir introduites les données, nous lançons la régression afin d'obtenir des équations en fonction de la température d'ébullition ou bien, de la température d'ébullition et l'un des deux autres paramètres (la densité ou l'indice de réfraction), ces équations sont présentées par des graphes (voir figure 3.3).

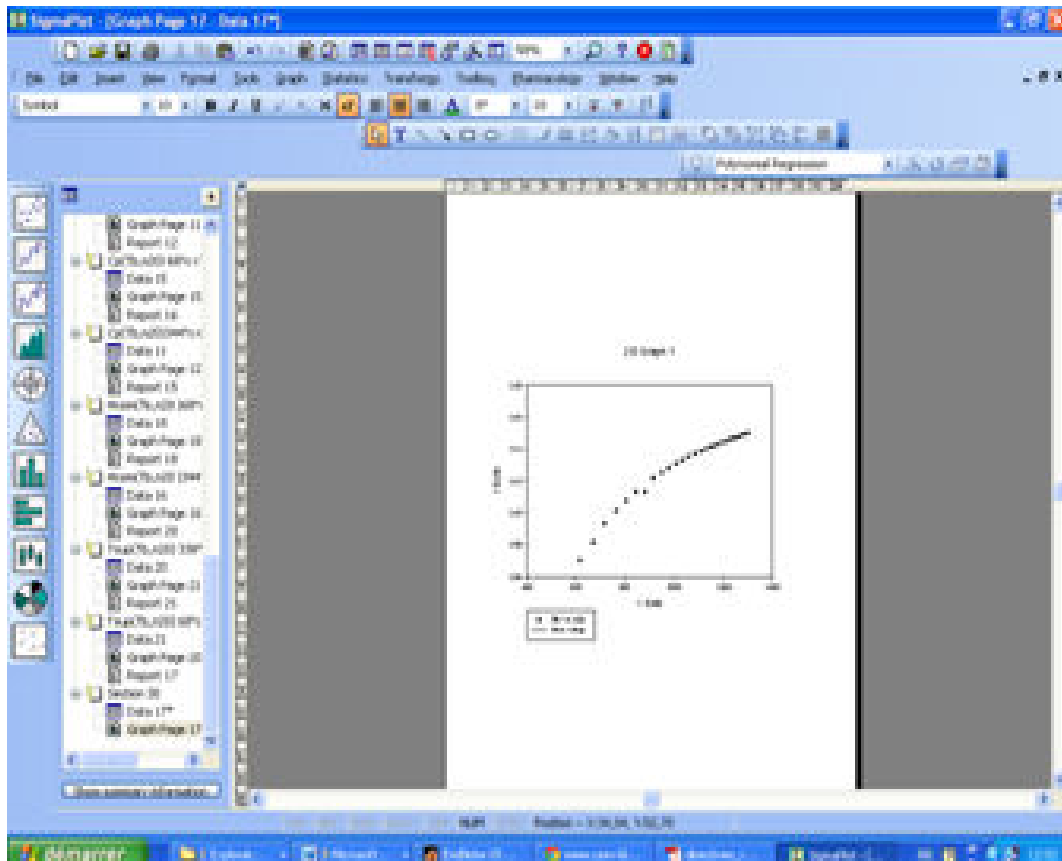


Figure (3.3) : deuxième étape / l'obtention d'un graphe.

3- *Troisième étape* : le lancement de la régression pour plusieurs essais, nous permet d'obtenir différentes équations mathématiques. Dans cette étape, nous choisissons la meilleure corrélation en se basant sur la valeur de  $R^2$  qui doit converger vers 1 (voir figure 3.4).



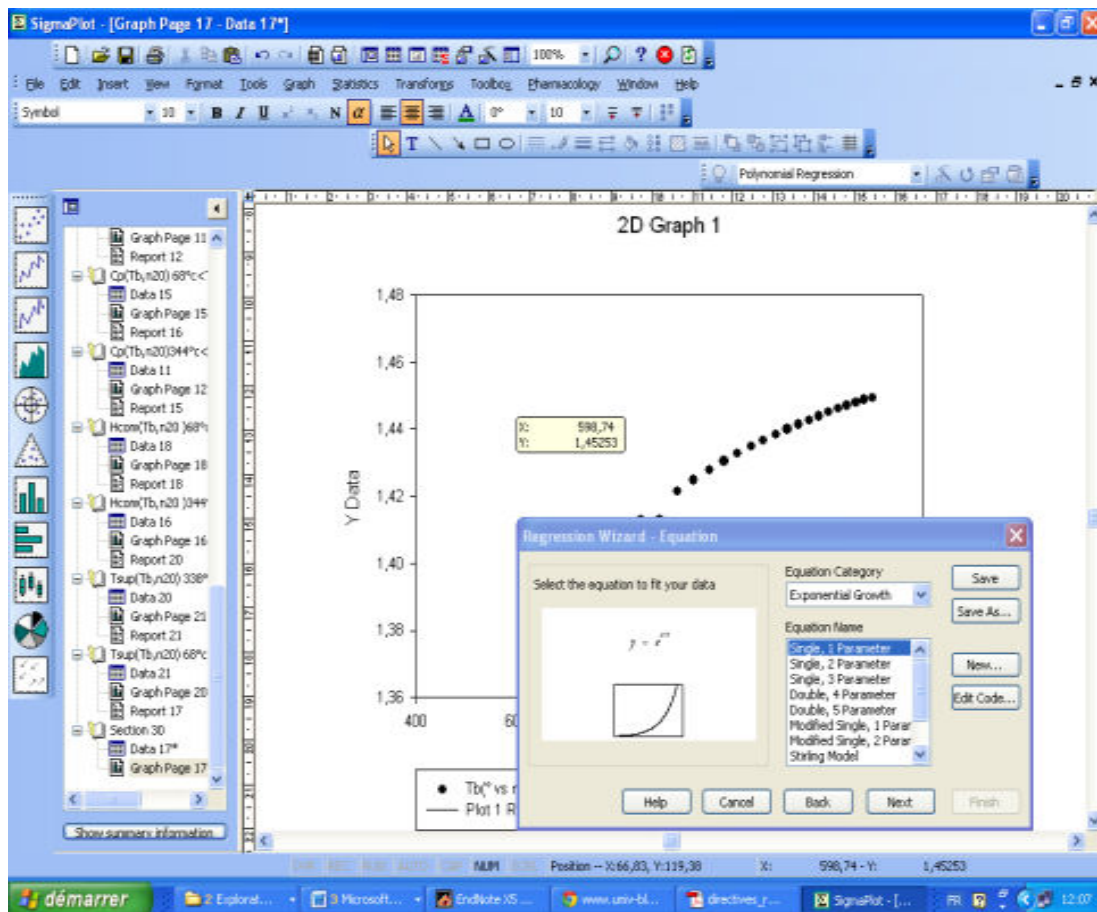


Figure (3.4):Troisième étape/choix de l'équation conforme

4- *quatrième étape* : dans cette dernière étape, nous obtenons un rapport analytique détaillé, qui nous donne des informations sur l'exactitude et la conformité de notre équation sélectionnée par rapport aux données expérimentales. La figure 3.5 suivante, présente un exemple de ce rapport.

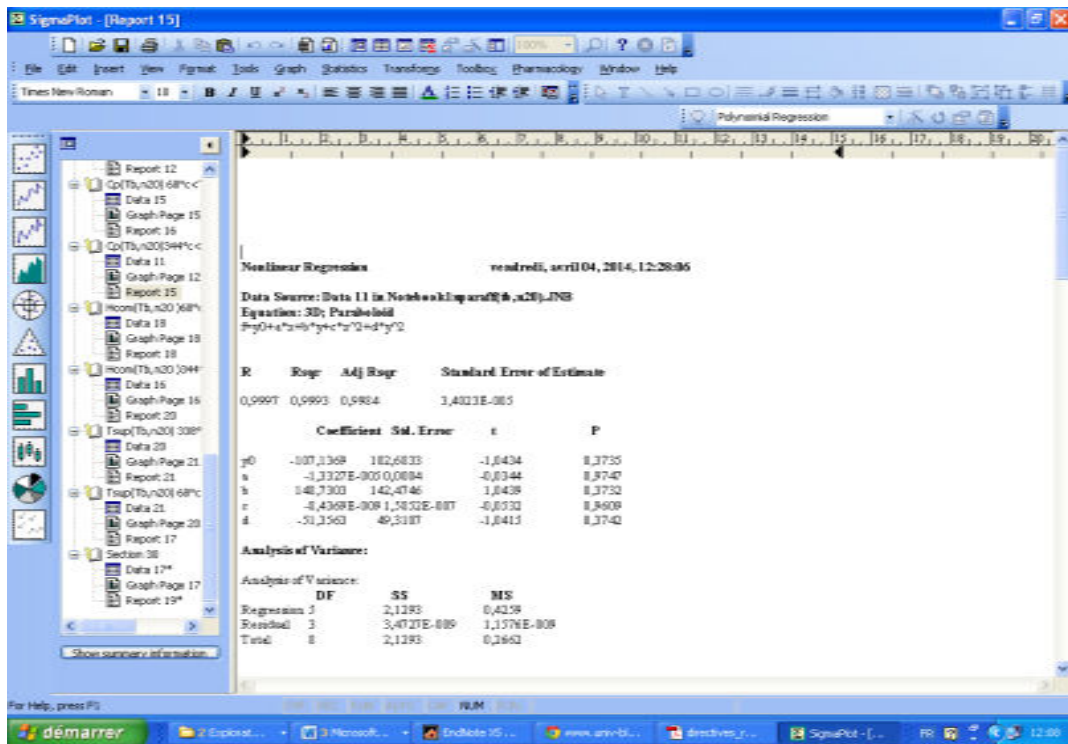


Figure (3.5):quatrième étape l'obtention d'un rapport analytique

### 3-Sélection des meilleures corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations, nous avons procédé aux tests de plusieurs types d'équations pour une même propriété avec de différents intervalles de température et répéter l'opération jusqu'à avoir le coefficient de détermination( $R^2$ ) qui tend vers 1.et une erreur moyenne absolue en pourcentage(ema%) inférieure ou égale à 1.

L'erreur moyenne absolue en pourcentage (ema%)Ou bien (l'erreur relative) mesure l'imprécision sur une mesure que nous effectuons.elle présente la moyenne des écarts en valeur absolue par rapport aux valeurs observées. C'est donc un pourcentage et par conséquent un indicateur pratique de comparaison.elle est calculée par la relation suivante :

$$ema = \frac{\sum \frac{|X_{exp} - X_{est}|}{X_{exp}}}{n} 100$$

$X_{exp}$  = la valeur expérimentale.

$X_{est}$  = la valeur estimée.

$n$  = Nombre des point.

#### **4-Comparaison de la corrélation choisie avec d'autres méthodes**

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres corrélations établies dans la littérature. Cette comparaison a été effectuée par deux méthodes : la première est de comparer les modèles en se basant sur leur erreur moyenne absolue en pourcentage (ema%), la deuxième, est la comparaison graphique des modèles avec les modèles cités dans la littérature et qui sont en fonction des paramètres qu'on a utilisé comme paramètres d'entrée pour l'élaboration de notre modèle c-à-d ( $F(T_{eb}), F(T_{eb}, d_{15})$  ou bien  $F(T_{eb}, n_{20})$ ).

### **3.3- Résultats et discussion**

Afin d'obtenir des résultats satisfaisants avec des écarts relativement plus faibles, nous avons effectué des corrélations à différents intervalles de température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbures (N-Paraffines, Naphtènes et Aromatiques).

#### **3.3.1-Propriétés de transport**

##### **➤ Masse molaire**

Les masses molaires des hydrocarbures purs appartenant aux trois familles d'hydrocarbures, ont été recueillies à partir de la base de données API. Les meilleures corrélations sélectionnées parmi 10 corrélations obtenues (voir Annexe 1) pour l'estimation de la masse molaire des hydrocarbures purs sont les suivantes :

$T_{eb}$  en ( $^{\circ}\mathbf{R}$ ) pour toutes les équations sélectionnées.

✓ **N-paraffines :**

$$68 \leq T_{eb} \leq 450^{\circ}\text{C}$$

$$M = -124,3681 + 0,5391 T_{eb} - 5 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 + 3,355 \cdot 10^{-7} T_{eb}^3 \quad (3.1)$$

✓ **Naphthenes:**

$$71 \leq T_{eb} \leq 422^{\circ}\text{C}$$

$$M = \frac{-10,1838 + 0,0996 T_{eb}}{1 - 0,0007 T_{eb} + 1,1952 \cdot 10^{-7} T_{eb}^2}$$

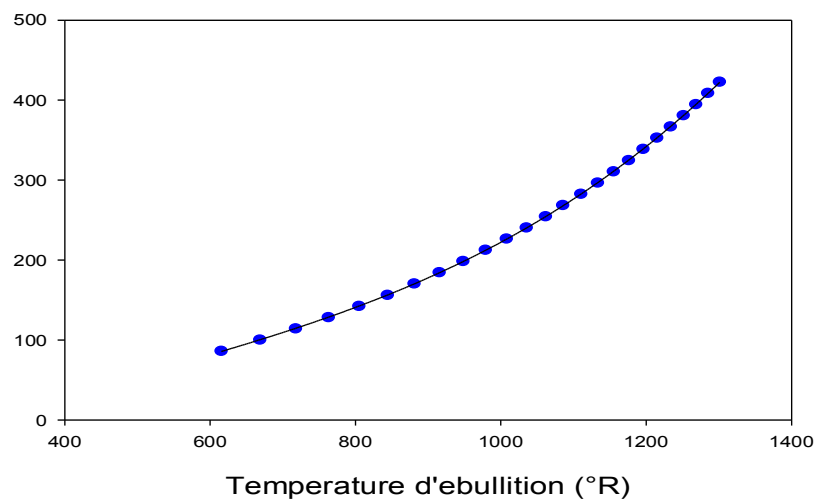
$$(3.2)$$

✓ **Aromatiques:**

$$80 \leq T_{eb} \leq 380^{\circ}\text{C}$$

$$M = -7854,9943 - 0,2219 T_{eb} + 10573,56125 n + 4 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 3523,381 n^2 \quad (3.3)$$

Les corrélations proposées sont présentées graphiquement en se servant du logiciel « sigma plot ». On présente ici comme exemple le graphe obtenu à partir de l'équation (3.1) (voir figure 3.6). Les autres graphes sont présentés dans l'Annexe



**Figure (3.6) :** Evolution de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition (N-paraffines).

## Comparaison avec d'autres corrélations

Une comparaison de notre méthode avec les corrélations citées dans la littérature a été effectuée. Nous avons comparé tout d'abord les déviations enregistrées par les équations sélectionnées et les méthodes de la littérature, les résultats sont représentés dans le tableau (3.1) :

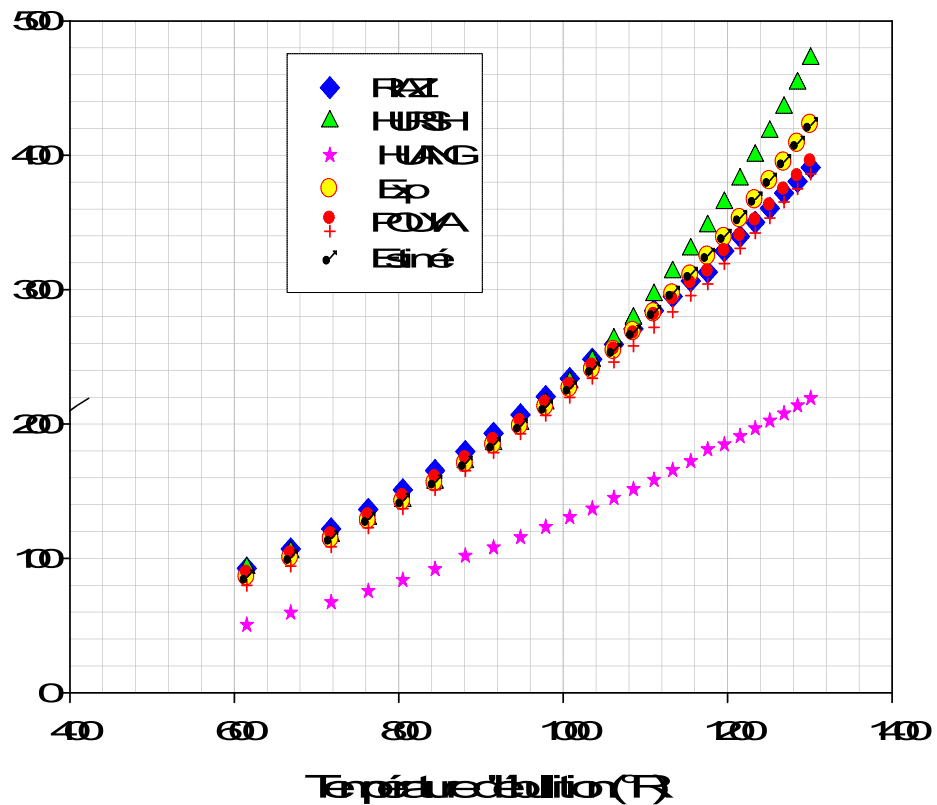
**Tableau(3.1)** : comparaison des (ema%) de la masse molaire.

Famille Méthode	Masse Molaire (g/mol)					
	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	$68 \leq T_{eb} \leq 450$ °C	(3.1)	$71 \leq T_{eb} \leq 422$ °C	(3.2)	$80 \leq T_{eb} \leq 380$ °C	(3.3)
	0,15		0,33		0,86	
Huang(1955)	4 à 5		4 à 5		4 à 5	
Brule et al	9,40		-		-	
C. H. Twu [39]	3,42		-		*	
Riazi et Daubert (1980)	2.6		2.6		2.6	
Hossinifar (2013)	13.45		13.45		13.45	

L'erreur moyenne absolue en pourcentage des calculs obtenus lors de notre estimation de la masse molaire des hydrocarbures purs est 0,15% pour les paraffines, 0,33% pour les naphtènes et 0,86% pour les aromatiques, ce qui signifie (du point de vue expérimental) la précision des corrélations sélectionnées. La comparaison de ces résultats avec d'autres citées dans la littérature (voir tableau) (3.1), montre l'écart remarquable entre ema% des corrélations établies et les ema% des autres équations, ce qui confirme que les corrélations estimées sont très satisfaisantes ; ceci justifie l'ajout de la température d'ébullition comme variable principale et notre choix d'estimer la masse molaire pour chaque famille d'hydrocarbure, contrairement aux autres corrélations proposées par d'autres auteurs, qui sont des corrélations généralisées pour toutes les substances pures telles que celles proposées par Riazi et Daubert [33] pour tous les hydrocarbures purs et par Huang et Hossinifar, qui estime la masse molaire de tous les substances pures avec une erreur en pourcentage plus élevée que celle des modèles proposés dans cette étude .

Dans ce qui suit, nous allons présenter une comparaison graphique du modèle proposé avec d'autres corrélations pour confirmer cette résolution.

Pour que cette comparaison soit fiable, il faut que les corrélations dont on a fait la comparaison soient conformes avec notre modèle c.-à-d., qu'elles soient en fonction de la température d'ébullition (voir figures 3.7, 3.8, 3.9) ou bien en fonction de la température d'ébullition et l'indice de réfraction ou bien en fonction de la température d'ébullition et de la densité.



Fig(37) Comparaison de nos résultats avec d'autres modèles (Nase, Mairieds, Padine)

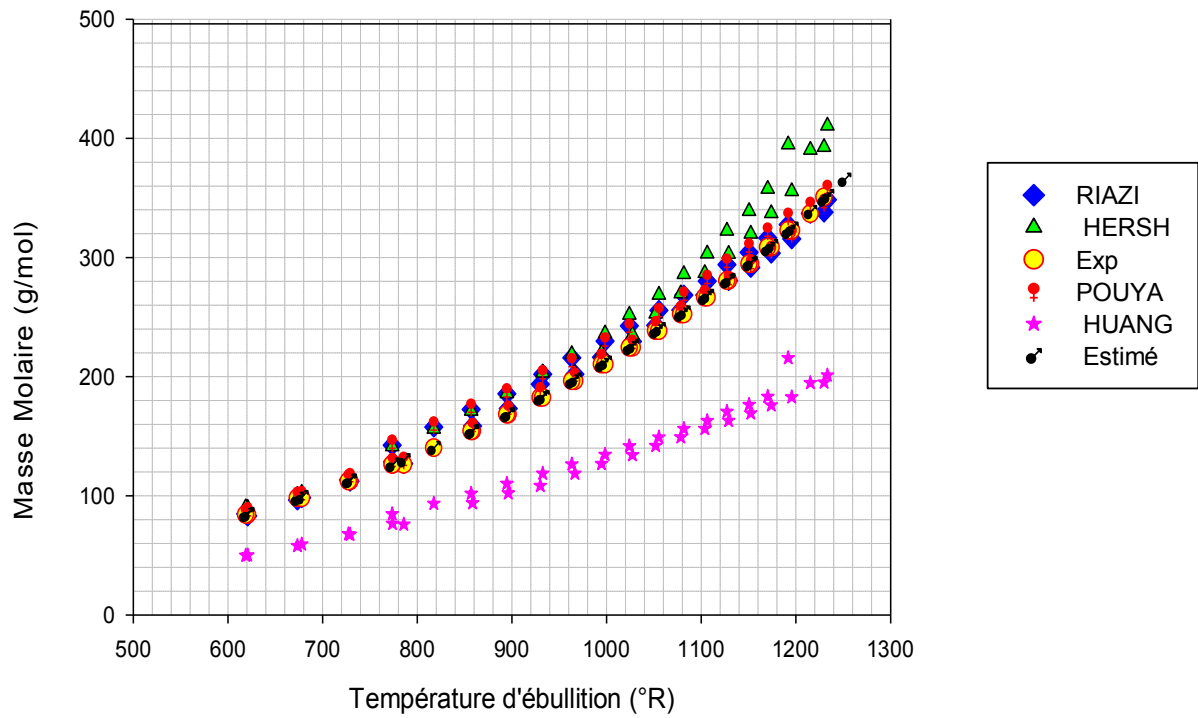


Figure (3.8) : Comparaison de la masse Molaire des Naphtènes de modèle estimé avec d'autres modèles.

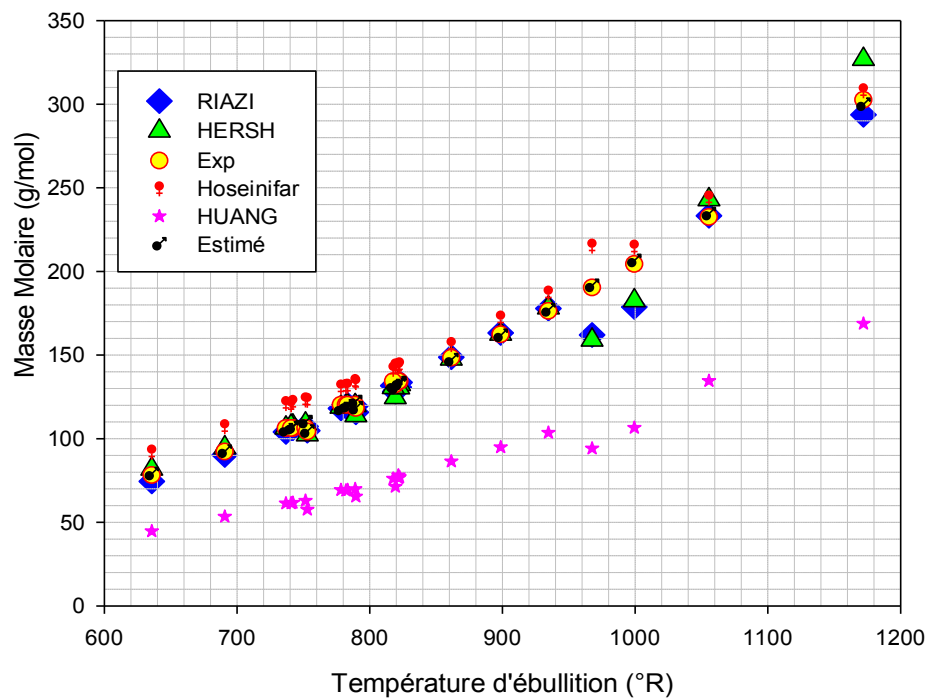


Figure (3.9) : Comparaison de la masse Molaire des Aromatiques de modèle estimé avec d'autres modèles.

### **Commentaire :**

Les Figure (3.7), (3.8), (3.9) ont regroupé un ensemble des représentations graphiques, dans le but de faire une comparaison entre les corrélations proposées et les modèles cités dans la littérature. Cette comparaison, montre que les modèles établis sont les plus proches aux points expérimentaux par rapport aux autres corrélations, nous remarquons aussi, qu'il existe un décalage important entre les points des données expérimentales et le modèle de Hersh (1950) [40], par contre les modèles de Riazi (1980) [33], et de Hosseinifar (2013) [34] sont plus proches des points expérimentaux. Nous pouvons conclure de cette comparaison, que la corrélation que nous avons proposé, est meilleure, et très satisfaisante, est plus exacte que d'autres corrélations, et que les modèles de Riazi et de Hosseinifar sont les plus acceptables par rapport au modèle de Hersh.

### **La Tension superficielle**

L'analyse des données relatives aux tensions superficielles à 77°F des hydrocarbures purs nous a permis d'obtenir 19 corrélations (voir Annexe 1) dont on a choisis les meilleures corrélations suivantes pour les trois familles :  $T_{eb}$  en (°R) pour toutes les équations sélectionnées.

#### ✓ **N-paraffines :**

$$68 \leq T_{eb} \leq 344^{\circ}\text{C}$$

$$\checkmark \frac{68,2233 - 0,2425 T_{eb} + 0,0002 \cdot 10^{-7} T_{eb}^2}{1 - 0,0071 T_{eb} + 6,5247 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 - 8,9876 \cdot 10^{-10} T_{eb}^3} \quad (3.4)$$

$$344 \leq T_{eb} \leq 441^{\circ}\text{C}$$

$$\checkmark 156,567 - 0,3414 T_{eb} + 3 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 8,403 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 \quad (3.5)$$

✓

#### **htènes:**

$$71 \leq T_{eb} \leq 281^{\circ}\text{C}$$

$$\checkmark \frac{57,4921}{\left(1 + \left(\frac{(T_{eb} - 2827,5112)^2}{1852,9143}\right)\right) \left(1 + \left(\frac{(n_{20} - 0,8031)^2}{0,1552}\right)\right)} \quad (3.6)$$

**Nap**



281  $\dot{\lambda}$ .  $T_{eb} \leq 422^{\circ}\text{C}$

$$\dot{\lambda} = 2039,0899 - 0,0476 T_{eb} + 4996,7815 n_{20} + 2,0855 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 2977,873 n_{20}^2 \quad (3.7)$$

✓ **Aromatiques**

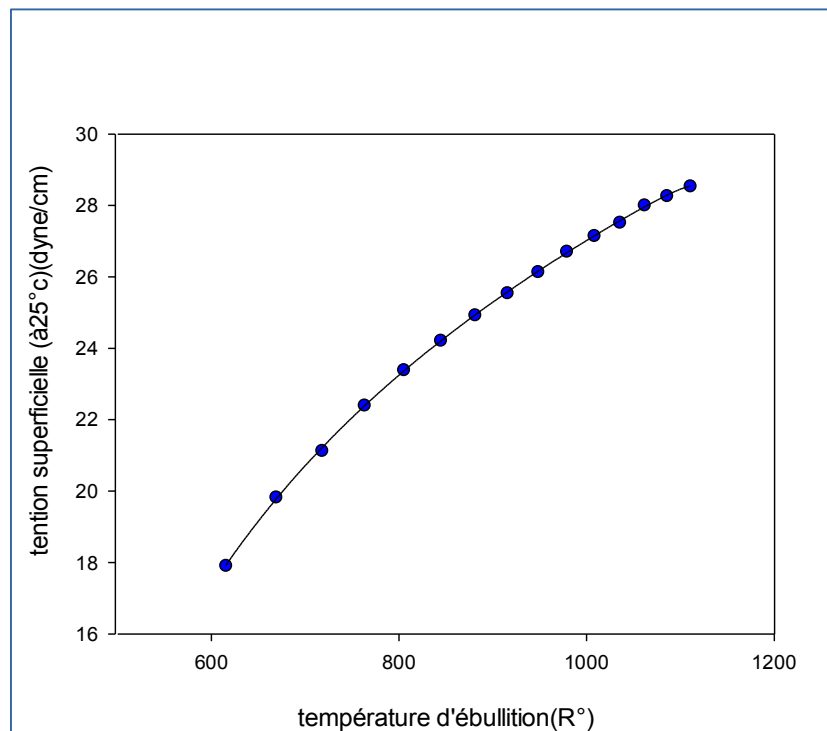
80  $\leq T_{eb} \leq 206^{\circ}\text{C}$

$$\sigma = -2460,899 - 0,0441 T_{eb} + 3248,2037 n_{20} - 3,51 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 1052,8675 n_{20}^2 \quad (3.8)$$

206  $\dot{\lambda}$ .  $T_{eb} \leq 366^{\circ}\text{C}$

$$\sigma = -107346,2 + 0,4212 T_{eb} + 3248,2037 n_{20} - 2 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 45418,94 n_{20}^2 \quad (3.9)$$

Les corrélations proposées sont présentées graphiquement en se servant du logiciel « sigma-plot ». On présente ici comme exemple le graphe de l'équation (3.4) les autres graphes sont présentés dans l'Annexe2:



**Fig. (3.10):** Evolution de la tensionsuperficielle en fonction de la température d'ébullition

$$68 \leq T_{eb} \leq 344^{\circ}\text{C} \text{ (N-paraffines)}$$

Une comparaison des erreurs moyennes absolues en pourcentage (ema%) entre les corrélations proposées et celles de la littérature a été présentée dans le tableau 3.2 suivant :

**Tableau. (3.2) :** comparaison de (ema%) de la Tension superficielle.

Tension superficielle (à 77°F) (dyne/cm).						
Famille Méthode	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	68≤Teb≤344°C 0.12	(3.4)	71≤Teb≤281°C 0,58	(3.6)	80≤Teb≤206°C 0,79	(3.8)
	344<Teb≤441°C 0.03	(3.5)	281<Teb≤422°C 0,2	(3.7)	206≤Teb≤366° C 0,13	(3.9)
Brock-bird(1955)	5 à 10		5 à 10		5 à 10	
Riazi et El-Sahhaf (1996)	0.25		0.3		1.7	
Skender Chitor(2006)	0,8		2,8		2,8	

### **Commentaire :**

Le tableau 3.2 montre que la méthode proposée est meilleur pour l'estimation de la tension superficielle ; nous remarquons que l'ema% de toutes les corrélations pour les trois familles ne dépassent pas 0,79% ,ce qui prouve l'exactitude des corrélations proposées par rapport à d'autres corrélations dont l'erreur moyenne en pourcentage est plus élevée (voir Tableau (3.2)). Nous remarquons aussi que les corrélations généralisées pour toutes les substances pures présentent une ema% plus élevée (le cas Brock-Bird) que les autres corrélations qui estiment la tension superficielle de chaque famille séparément (le cas de notre étude, et le cas de Riazi-Daubert et skender– Chitour).

### **➤ Viscosité cinématique (à100°F) et (à210°F)**

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement de la corrélation pour la prédiction de la viscosité cinématique des corps purs. Nous savons, en général, que la viscosité dépend de la température

de la substance, c'est pour cela que nous avons préconisé l'estimation de cette propriété, pour deux valeurs de température différentes (à 100 °F) et (à 210°F), selon les données qui existent dans notre base de données. Nous avons appliqué la procédure de régression simple et multiple pour obtenir les équations suivantes :

$T_{eb}$  en (°R) pour toutes les équations sélectionnées.

### a-Viscosité cinématique(à100°F)

#### ✓ N-Paraffines

$$68 \leq T_{eb} \leq 217^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = -2,0503 + 0,0133T_{eb} - 2,5815 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 1,7437 \cdot 10^{-8} T_{eb}^3 \quad (3.10)$$

$$17 < T_{eb} \leq 344^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = 26,7809 - 0,0641T_{eb} + 4,0266 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 \quad (3.11)$$

#### ✓ Naphtènes

$$71 \leq T_{eb} \leq 181^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = -1451,4659 - 0,0594 T_{eb} + 2046,5959 n_{20} + 4,0610 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 710,3292 n_{20}^2 \quad (3.12)$$

$$181 \leq T_{eb} \leq 262^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = 7549,9417 - 0,0278 T_{eb} - 10518,7921 n_{20} + 1,9629 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 3669,0144 n_{20}^2 \quad (3.13)$$

$$262 \leq T_{eb} \leq 379^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = 54704,2528 - 0,0963 T_{eb} - 75664,575 n_{20} + 5,3494 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 26186,0117 n_{20}^2 \quad (3.14)$$

#### ✓ Aromatiques:

$$80 \leq T_{eb} \leq 146^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = 11506,4998 - 0,0328 T_{eb} - 15374,0981 n_{20} + 2,3598 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 5140,7520 n_{20}^2 \quad (3.15)$$

$$146 \leq T_{eb} \leq 182^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = -304,9827 - 0,3621 T_{eb} + 1020,4179 d_{15} + 2 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 580,2046 d_{15}^2 \quad (3.16)$$

$$182 \leq T_{eb} \leq 380^{\circ}\text{C}$$

$$\mathbf{V(100^{\circ}\text{F})} = \frac{9,4723}{\left(1 + \left(\frac{(T_{eb} - 1251,8339)^2}{153,2396}\right)\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{(d_{15} - 0,8549)^2}{0,0284}\right)\right)} \quad (3.17)$$

## b-Viscosité cinématique (à 210°F)

### N-paraffines :

98 *i*.  $T_{eb} \leq 302^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = -21,6286 - 0,0162 T_{eb} + 73,5807 d_{15} + 1,0773 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 47,7551 d_{15}^2 \quad (3.18)$$

302 *i*.  $T_{eb} \leq 380^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = 29,2196 - 0,0184 T_{eb} - 53,9514 d_{15} + 1,2331 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 33,0545 d_{15}^2 \quad (3.19)$$

380 *i*.  $T_{eb} \leq 450^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = -11387,2224 - 0,4422 T_{eb} + 28861,8650 d_{15} + 2 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 17858,8602 d_{15}^2 \quad (3.20)$$

### Naphténes:

103  $\leq T_{eb} \leq 262^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = 1,7211 - 0,0103 T_{eb} + 0,3117 d_{15} + 7,3471 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 3,4928 d_{15}^2 \quad (3.21)$$

262 *i*.  $T_{eb} \leq 379^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = -440,5067 - 0,0307 T_{eb} + 1102,4346 d_{15} + 1,7632 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 667,9735 d_{15}^2 \quad (3.22)$$

### Aromatiques:

80  $\leq T_{eb} \leq 146^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = -76,1019 - 0,0043 T_{eb} + 175,3788 d_{15} + 3,6821 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 - 98,9812 d_{15}^2 \quad (3.23)$$

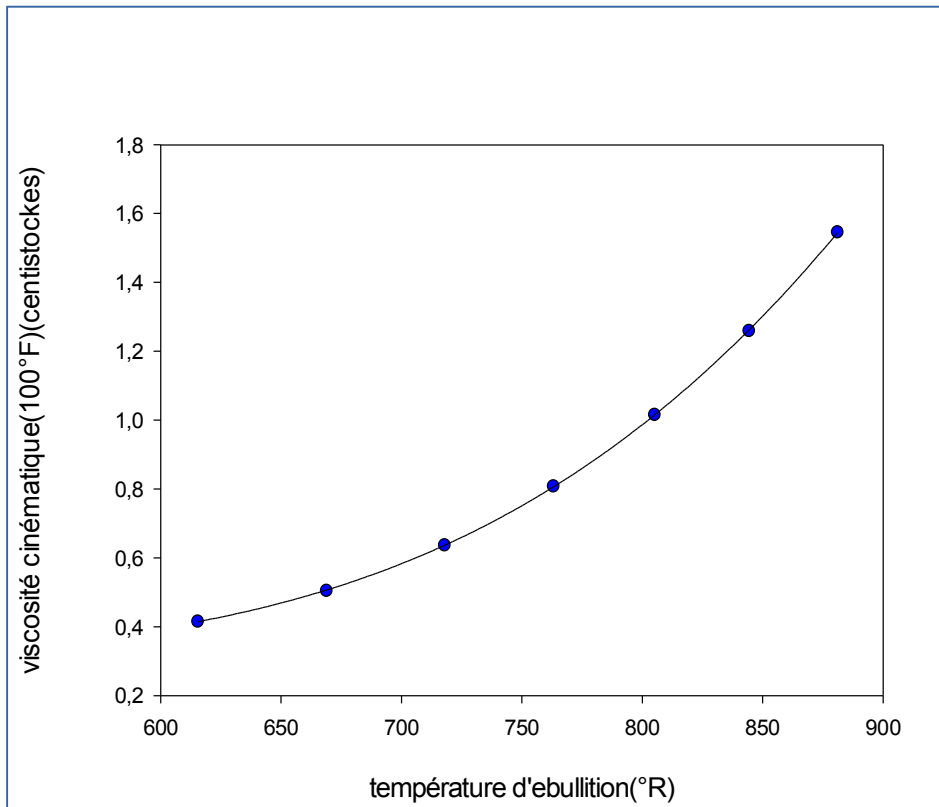
146 *i*.  $T_{eb} \leq 247^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = 42,6707 - 0,0023 T_{eb} - 95,7159 d_{15} + 2,9455 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 54,1954 d_{15}^2 \quad (3.24)$$

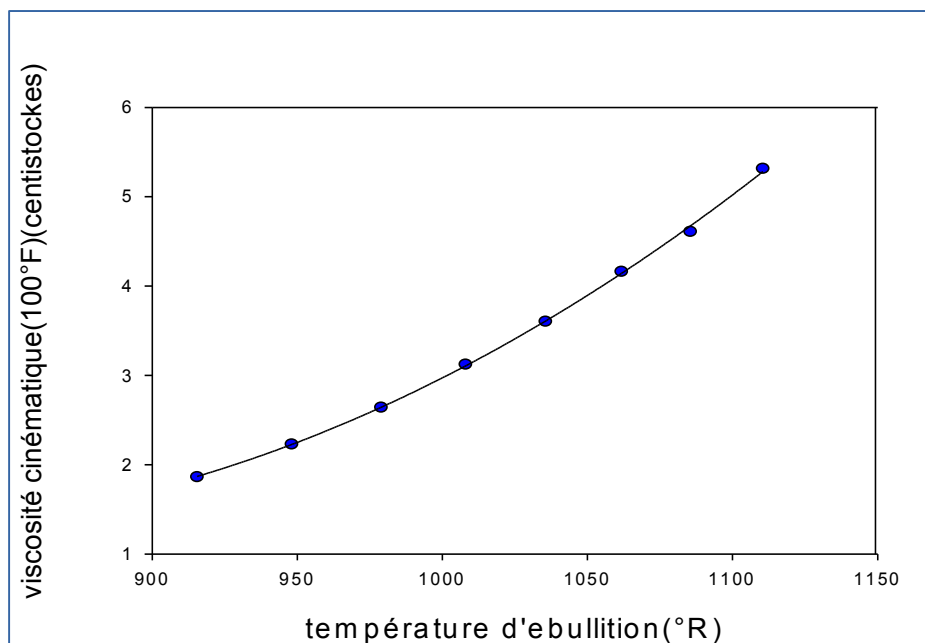
247 *i*.  $T_{eb} \leq 380^\circ\text{C}$

$$\mathbf{v}(210^\circ\text{F}) = -13113,4372 - 0,0286 T_{eb} + 30631,3402 d_{15} + 1,6264 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 - 17869,4381 d_{15}^2 \quad (3.25)$$

Nous avons présenté ces corrélations graphiquement dans l'Annexe 2, et nous exposons ici le graphe des équations (3.10) et (3.21) comme exemple (figures 3.11 et 3.12).



**Fig. (3.11):** Evolution de la viscosité cinématique (à 100°F) en fonction de la température d'ébullition ( $68 \leq T_{eb} \leq 217^\circ\text{C}$ ) (**N-paraffines**)



**Fig.(3.12):** Evolution de la viscosité cinématique (à 210°C) en fonction de la température d'ébullition et la densité ( $103 \leq T_{eb} \leq 262^\circ\text{C}$ ) (**Naphtènes**).

Dans le tableau 3.3 suivant nous avons regroupé les résultats proposés par notre étude, en faisant une comparaison par rapport à d'autres méthodes citées dans la littérature, basée sur l'erreur moyenne absolue en pourcentage (ema%).

**Tableau. (3.3) :** ema% enregistrée par différentes corrélations.

Viscosité cinématique (à 100°F) (centistokes).						
Famille Méthode	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	68≤Teb≤ 217°C 0.16 ((t,)	(3.10)	71≤Teb≤181°C 0.52 (t,n)	(3.12 )	80≤Teb≤146°C 1.2(t,n)	(3.15 )
	344<Teb≤441°C 0.03	(3.11)	181<Teb≤262°C 0.32((t,n)	(3.13 )	146<Teb≤182°C 0.96(t,d)	(3.16 )
			262<Teb≤379°C 0.93(t,n)	(3.14 )	182<Teb≤380°C 0.55 t,d)	(3.17 )
Orrick- Erbar(1974) [41]	15		15		15	

**Tableau. (3.4) :** ema% enregistrée par différentes corrélations.

Viscosité cinématique (à 210°F) (centistokes).						
Famille Méthode	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	98≤Teb≤254°C 0.4 ((t,n)	(3.18)	103≤Teb≤262°C 0.96(t,d)	(3.21 )	80≤Teb≤146°C 1.32(t,d)	(3.23 )
	254<Teb≤380°C 0.5 ((t,n)	(3.19)	262<Teb≤379°C 0.97((t,d)	(3.22 )	146<Teb≤247°C 0.86(t,d)	(3.24 )
					247<Teb≤380°C 0.32 t,d)	(3.25 )
Orrick- Erbar(1974) [41]	15		15		15	

### **Commentaire :**

Les Tableaux (3.3) et (3.4) montrent que l'ema % calculé pour les corrélations proposées, est minimale, cela signifie que ces dernières sont meilleures.

Afin d'augmenter la précision, nous avons proposé des corrélations pour différents intervalles de température d'ébullition.

### **Commentaire sur les propriétés de transport :**

La simulation des propriétés de transport était très délicate à cause du temps de calcul assez long, surtout pour l'estimation de la viscosité cinématique des naphthènes et des aromatiques. Nous pouvons conclure que les résultats obtenus pour l'estimation de la masse molaire, la tension superficielle et la viscosité des hydrocarbures purs, pour les trois familles, sont très satisfaisantes et meilleures par rapport à ceux des corrélations citées dans la littérature (Tableau.3.1 et 3.2); l'erreur moyenne absolue en pourcentage pour l'estimation de la masse molaire varie entre 0,15% et 0,86% pour les trois familles, la tension superficielle a marqué une déviation qui varie entre 0,03 % et 0,63%, la viscosité a enregistré des déviations variant entre 0,16% et 1,32%. Notons que la plupart des corrélations sélectionnées sont en fonction de deux variables ( $T_{eb,d_{15}}$ ) ou ( $T_{eb,n_{20}}$ ) ce qui a augmenté leur précision.

### **3.3.2-Propriétés thermiques**

➤ **Tension de vapeur(à100°F)**

Comme pour les propriétés précédentes, les données des tensions de vapeur des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la base de données API. Les meilleures corrélations sélectionnées (08 équations parmi 23 équations obtenues –voir Annexe1) suite à l'analyse des données par la procédure de régression sont les suivantes :

$T_{eb}$  en (°R) pour toutes les équations sélectionnées.

✓ **N-paraffines**

$$68 \leq T_{eb} \leq 196^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 25496,8132 + 0,2874 T_{eb} - 36972,6273 n_{20} - 2 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 + 13359,4372 n_{20}^2 \quad (3.26)$$

$$196 \leq T_{eb} \leq 287^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 17,6574 + 10^{-7} T_{eb} - 47,1050 d_{15} - 4,0083 \cdot 10^{-7} T_{eb}^2 + 30,8841 d_{15}^2 \quad (3.27)$$

**Naphtènes**

$$71 \leq T_{eb} \leq 131^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 86,0180 - 0,5118 T_{eb} + 257,2703 d_{15} + 4 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 162,9750 d_{15}^2 \quad (3.28)$$

$$131 \leq T_{eb} \leq 204^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = -362,6339 - 0,0428 T_{eb} + 959,0964 d_{15} + 2,5798 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 604,3895 d_{15}^2 \quad (3.29)$$

$$204 \leq T_{eb} \leq 298^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 164,2567 + 0,0020 T_{eb} - 405,5033 d_{15} - 1,0828 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 248,8501 d_{15}^2 \quad (3.30)$$

**Aromatiques**

$$80 \leq T_{eb} \leq 145^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 539,8747 - 2,1280 T_{eb} + 0,0028 T_{eb}^2 - 1,2377 \cdot 10^{-6} T_{eb}^3 \quad (3.31)$$

$$145 \leq T_{eb} \leq 206^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = \frac{1 - 0,0026 T_{eb} + 1,6919 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2}{i} - \frac{0,003 - 3,1367 \cdot 10^{-6} T_{eb}}{i} \quad (3.32)$$

$$206 \leq T_{eb} \leq 282^{\circ}\text{C}$$

$$P_{vap} = 4,1991 - 0,0126 T_{eb} + 1,2560 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 4,1861 \cdot 10^{-9} T_{eb}^3 \quad (3.33)$$



Tous les graphes des équations précédentes sont présentés dans l'Annexe 2, nous exposons ici le graphe de l'équation (3.26) comme exemple (figure 3.13) :

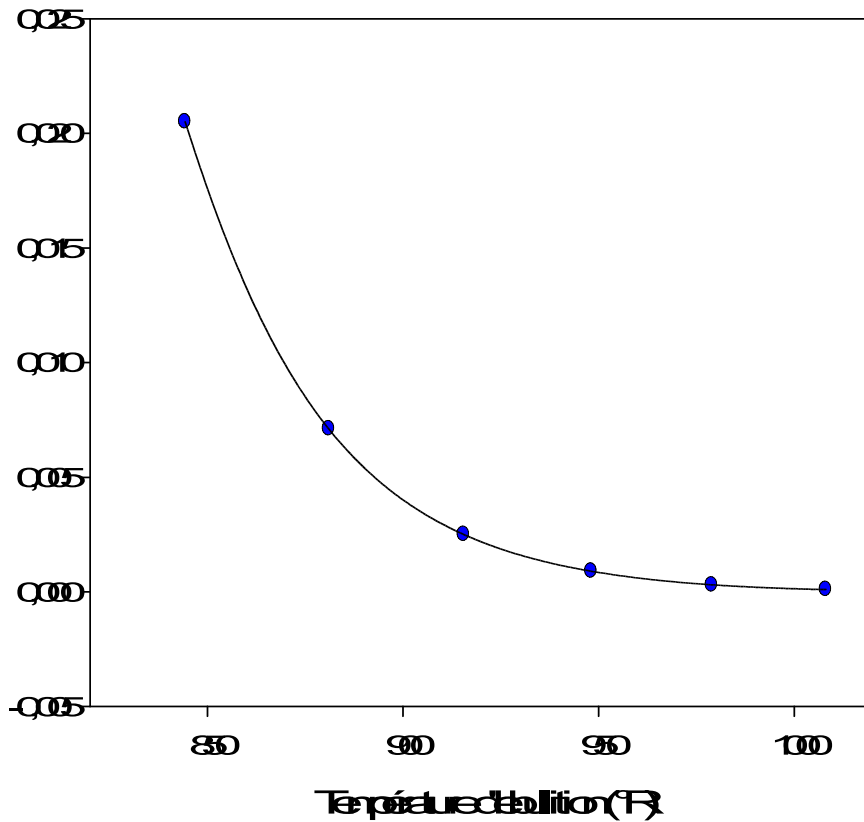


Fig. (3.13): Evolution de la Tension de vapeur (à 100°F) N-Paraffines en fonction de ( $T_{eb}$ )

Une comparaison de la méthode estimée avec les corrélations citées dans la littérature a été effectuée. Nous avons regroupé les erreurs absolues moyennes en pourcentage enregistrées par ces corrélations et par les corrélations proposées sur la tension de vapeur à (100°F) dans le tableau (3.5) suivant :

**Tableau (3.5) :** comparaison des erreurs de la Tension de vapeur (psia). (à 100°F).

Tension de vapeur (psia). (à 100°F).						
Famille Méthode	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	$68 \leq T_{eb} \leq 196^\circ\text{C}$ 0.72	(3.26)	$71 \leq T_{eb} \leq 131^\circ\text{C}$ 0.00	(3.28)	$80 \leq T_{eb} \leq 145^\circ\text{C}$ 0.65	(3.31)
	$196 \leq T_{eb} \leq 287^\circ\text{C}$ 0.00	(3.27)	$131 \leq T_{eb} \leq 204^\circ\text{C}$ 0.00	(3.29)	$145 \leq T_{eb} \leq 206^\circ\text{C}$ 1.15	(3.32)
			$204 \leq T_{eb} \leq 298^\circ\text{C}$ 0.00	(3.30)	$206 \leq T_{eb} \leq 282^\circ\text{C}$ 0.00	(3.33)
Lee et Kesler(1975)	3.5		3.5		3.5	

**Commentaire :**

La pression de vapeur est une propriété thermique qui est disponible dans notre base de données (API) pour les composés liquides de différentes structures chimiques. Les écarts obtenus (Tableau 3.5) pour les trois familles indiquent que les corrélations proposées sont performantes surtout pour les hydrocarbures dont les températures d'ébullition varient entre 200 et 300°C, deux corrélations parmi huit sont en fonction d'une seule variable (température d'ébullition) et les autres sont des équations bi-variables [( $T_{eb}, d_{15}$ ) ou ( $T_{eb}, n_{20}$ )].

Afin de confirmer la fiabilité de nos corrélations, nous les avons comparées avec d'autres citées dans la littérature. Par exemple, la corrélation de Lee – Kesler (Tableau 3.5) présente des écarts très supérieurs aux nôtres et nous permet de confirmer que nous avons obtenu de bons modèles pour l'estimation de la pression de vapeur des hydrocarbures purs.

**3.3.3-Les propriétés critiques**

L'analyse des données des propriétés critiques des hydrocarbures purs (recueillies à partir de la (API)) selon la procédure décrite précédemment a permis de trouver 25 équations pour l'estimation de la température critique et la pression critique (voir Annexe 1); nous avons choisi les meilleures corrélations (8

équations) dont nous avons enregistré une déviation minimale pour les trois familles, qui sont les suivantes :

$T_{eb}$  en (°R) pour toutes les équations sélectionnées.

### La Température critique

#### ✓ N-paraffines

$$68 \leq T_{eb} \leq 450^{\circ}\text{C}$$

$$T_c = 156,9027 + 1,3374 T_{eb} - 0,0001 T_{eb}^2 - 7,2020 \cdot 10^{-8} \quad (3.34)$$

#### ✓ Naphthenic

$$70 \leq T_{eb} \leq 422^{\circ}\text{C}$$

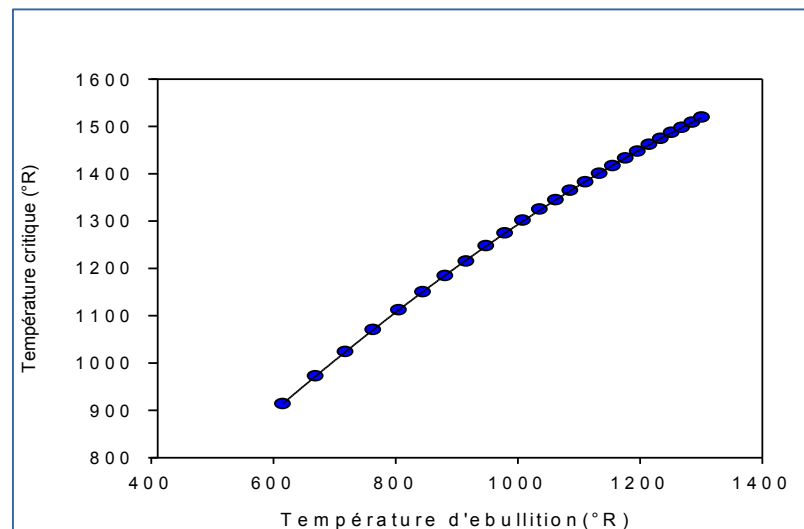
$$T_c = 6541,88 + 0,4029 T_{eb} - 25619,7998 n_{20} + 9,8713 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 10197,6984 n_{20}^2 \quad (3.35)$$

#### ✓ Aromatiques

$$80 \leq T_{eb} \leq 411^{\circ}\text{C}$$

$$T_c = -8438,1993 + 1,4162 T_{eb} + 11096,0335 n_{20} - 3 \cdot 10^{-4} T_{eb}^2 - 3542,7944 n_{20}^2 \quad (3.36)$$

La présentation graphique des équations précédentes a été effectuée et regroupée dans l'Annexe 2. Nous présentons comme exemple la figure 3.14 de l'équation (3.34).



**Fig. (3.14) :** Evolution de la température critique en fonction de la température d'ébullition ( $68 \leq T_{eb} \leq 450^{\circ}\text{C}$ ) (N-Paraffine)

### La Pression critique:

#### ✓ N-paraffines

$$68 \leq T_{eb} \leq 450^{\circ}\text{C}$$

$$P_c = 727,8014 - 0,0730 T_{eb} - 912,5054 n_{20} + 2,3156 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 313,5059 n_{20}^2 \quad (3.37)$$

#### ✓ Naphtènes

$$71 \leq T_{eb} \leq 366^{\circ}\text{C}$$

$$P_c = -16,3054 + \frac{3038,4827}{T_{eb}} + \frac{4,35 \cdot 10^7}{T_{eb}^2} + \frac{1,54 \cdot 10^{10}}{T_{eb}^3} \quad (3.38)$$

$$366 \leq T_{eb} \leq 422^{\circ}\text{C}$$

$$P_c = -334,1757 - 0,0559 T_{eb} + 867,2197 d_{15} + 1,1643 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 - 470,4964 d_{15}^2 \quad (3.39)$$

#### ✓ Aromatiques

$$80 \leq T_{eb} \leq 146^{\circ}\text{C}$$

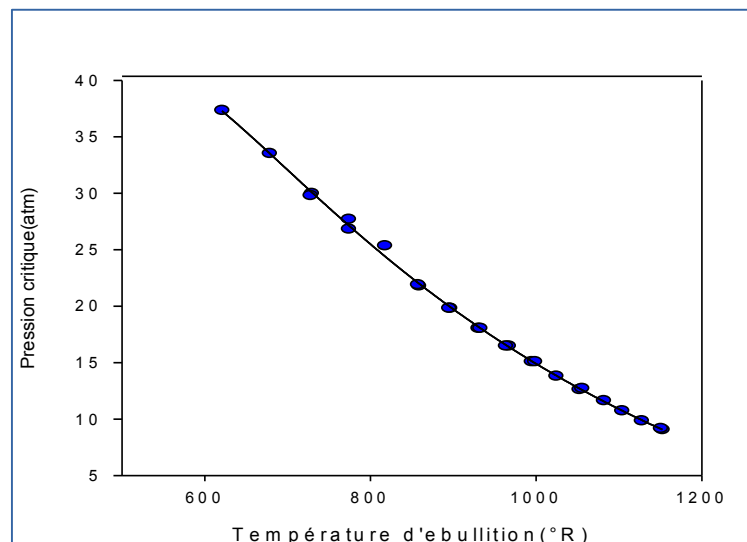
$$P_c = \frac{63,7861}{\left(1 + \left(\frac{T_{eb} - 516,3853}{-310,2473}\right)^2\right) \left(1 + \left(\frac{n_{20} - 1,5237}{0,0719}\right)^2\right)}$$

$$(3.40)$$

$$146 \leq T_{eb} \leq 411^{\circ}\text{C}$$

$$P_c = 4601,8267 - 0,1549 T_{eb} - 6000,0112 n_{20} + 5,5005 \cdot 10^{-5} T_{eb}^2 + 2007,2431 n_{20}^2$$

$$(3.41)$$



**Fig. (3.15):** Evolution de la pression critique en fonction de la température d'ébullition ( $71 \leq T_{eb} \leq 366^{\circ}\text{C}$ ) (Naphtènes).

## ➤ Comparaison avec d'autres corrélations

### ✓ La Température critique

Dans le tableau 3.6 suivant nous avons regroupé les résultats proposés par notre étude en faisant une comparaison par rapport à d'autres cités dans la littérature en se basant sur l'erreur moyenne absolue en pourcentage.

**Tableau (3.6) :** comparaison des  $\text{ema}\%$  de la température critique.

Température critique ( $^{\circ}\text{R}$ )						
Famille Méthode	N-Paraffines	N $^{\circ}$ Eq	Naphtènes	N $^{\circ}$ Eq	Aromatiques	N $^{\circ}$ Eq
Equation établie	$68 \leq \text{Teb} \leq 450^{\circ}\text{C}$ 0.048	(3.34)	$70 \leq \text{Teb} \leq 422^{\circ}\text{C}$ 0.4	(3.35)	$80 \leq \text{Teb} \leq 411^{\circ}\text{C}$ 0,26	(3.36)
Nokay (1959)	0.84 à 7		0.84 à 7		0.84 à 7	
Cavelt[47](1962)	4.75		4.75		4.75	
Lee-kesler(1975)	5.04		5.04		5.04	
Ambrose (1980)	0.7		0.7		0.7	
Twu [46] (1984)	6.27		6.27		6.27	
Riazi et Daubert (1987)	7.03		7.03		7.03	
Hosseinifar and all(2013)	3.74		3.74		3.74	

### Commentaire :

L'analyse des écarts enregistrés par la méthode proposée telle que présentée dans le tableau (3.6), montre que les équations sélectionnées, ont fourni des déviations comprises entre 0.048% et 0.4%, ce qui veut dire que ces corrélations ont enregistré de faibles écarts par rapport aux autres corrélations citées dans la littérature et particulièrement dans le cas des N-Paraffines. Notons aussi, que nous avons estimé cette propriété pour chaque famille des hydrocarbures séparément, par contre, pour les autres méthodes leur estimation est généralisée pour toutes les substances pures (Tableau (3.6)), ce qui nous a permis d'avoir des corrélations plus précises, car elles sont plus spécifiées.

## Comparaison graphique

Pour bien montrer la précision de notre méthode, nous avons effectué une comparaison graphique avec d'autres méthodes (voir commentaire –page 70).

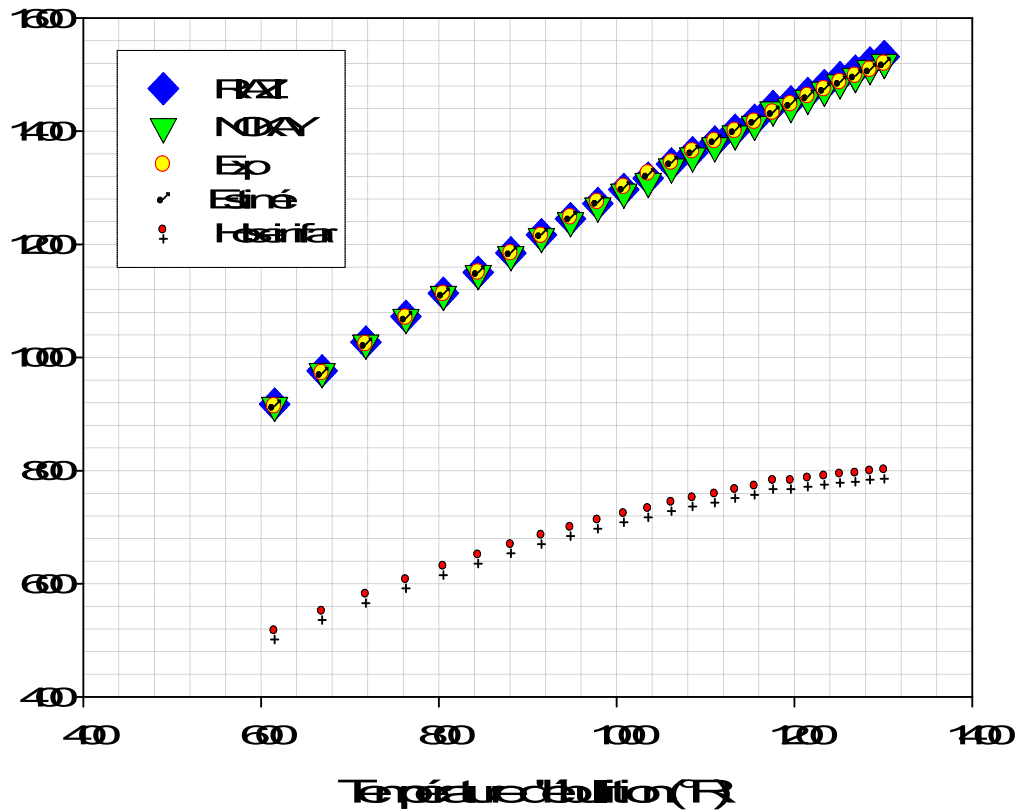
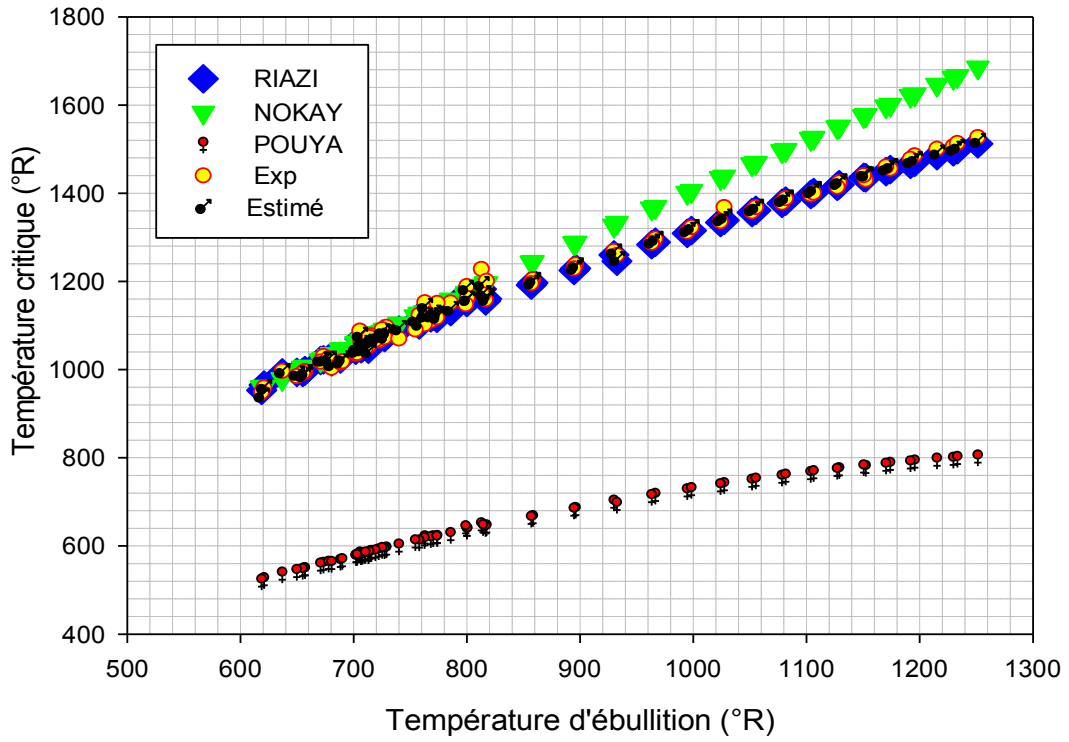


Fig 3.16. Comparaison de nos résultats avec d'autres méthodes (Température critique et Nafire)



Fig(3.17) : Comparaison de modèle estimé par d'autres modèles.  
(La Température critique des Naphtènes)

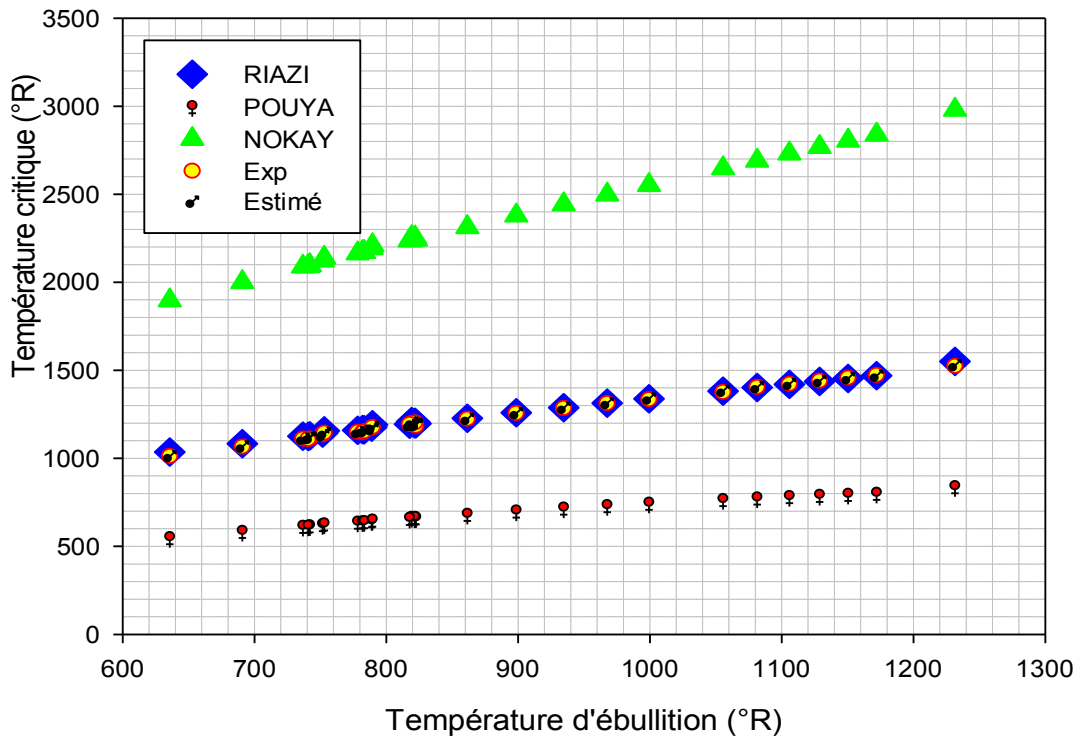


Fig 3.18 : Comparaison de modèle estimé par d'autres modèles.  
(La Température critique des Aromatiques)

## Commentaire

La comparaison graphique a confirmé la comparaison des erreurs relatives des différents modèles (voir le commentaire précédant page 67), et comme montrent les figures (3.16), (3.17), (3.18), les points de notre modèle sont très concordants avec les points expérimentaux en particulier pour les N-Paraffines. Nous ne remarquons aussi, que le modèle de Riazi et Daubert (1980), est concordant avec le modèle estimé et que la précision des deux méthodes est du même ordre de grandeur pour les différentes familles. Vient ensuite, le modèle de Nokay qui donne des résultats plus proches de notre méthode pour les N-Paraffines et les Naphtènes, contrairement au modèle de Pouya qui a marqué un grand décalage par rapport à notre modèle et aux points expérimentaux.

### ➤ La Pression critique

En se basant sur l'erreur moyenne absolue en pourcentage, nous avons effectué une comparaison entre les modèles proposés par cette étude, et quelques modèles cités dans la littérature. Cette comparaison est présentée par le tableau suivant :

**Tableau (3.7):** comparaison des  $ema\%$  de la Pression critique .

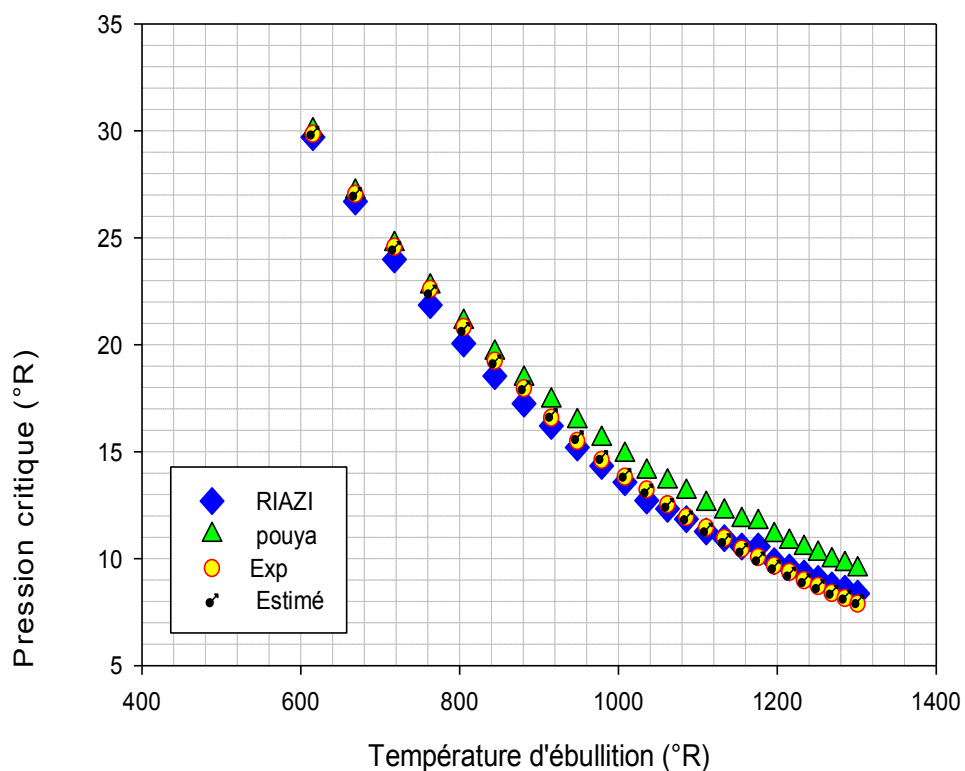
Pression critique (atm.).						
Famille Méthode	N-Paraffines	N°Eq	Naphtènes	N°Eq	Aromatiques	N°Eq
Equation établie	68 ≤ Teb ≤ 450 °C 0.53	(3.37)	71 ≤ Teb ≤ 366 °C	(3.38)	80 ≤ Teb ≤ 146 °C	(3.40)
			0.75		0.35	
			366 < Teb ≤ 422 °C	(3.39)	146 < Teb ≤ 411 °C	(3.41)
			0.04		1.3	
Ambrose (1980)	2.2		2.2		2.2	
Riazi- Daubert(1980)	9.28		9.28		9.28	
Joback (1984)	7.9		5.9		9.3	



### ➤ Commentaire

Comme pour la Température critique, les équations sélectionnées pour l'estimation de la pression critique, ont donné de très faibles écarts par rapport à d'autres corrélations (voir Tableau (3.7)). La segmentation des intervalles de température d'ébullition pour les naphthènes et les aromatiques nous a permis d'obtenir de meilleures corrélations. Par contre nous notons, une autre fois, que la généralisation des modèles des autres chercheurs qui calculent la pression critique pour les substances pures de façon généralisée, a influencé sur la précision des résultats et cela est interprété par les écarts importants enregistrés par ces méthodes (voir Tableau (3.7)).

### Comparaison graphique



Fig(3.19) : Comparaison de modèle estimé par d'autres modèles.  
(La Pression critique des N-Paraffines)

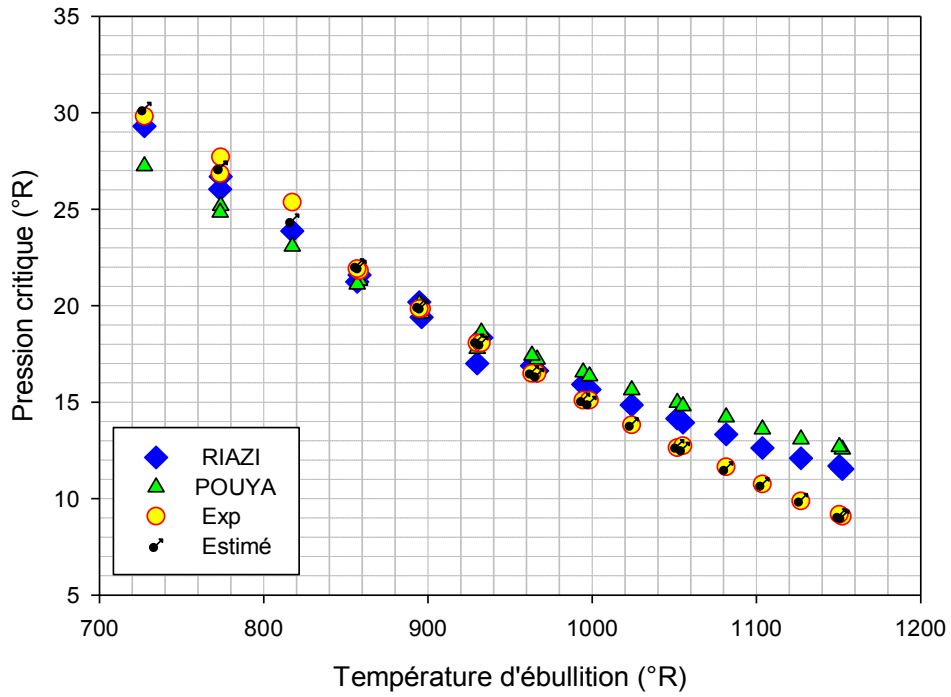
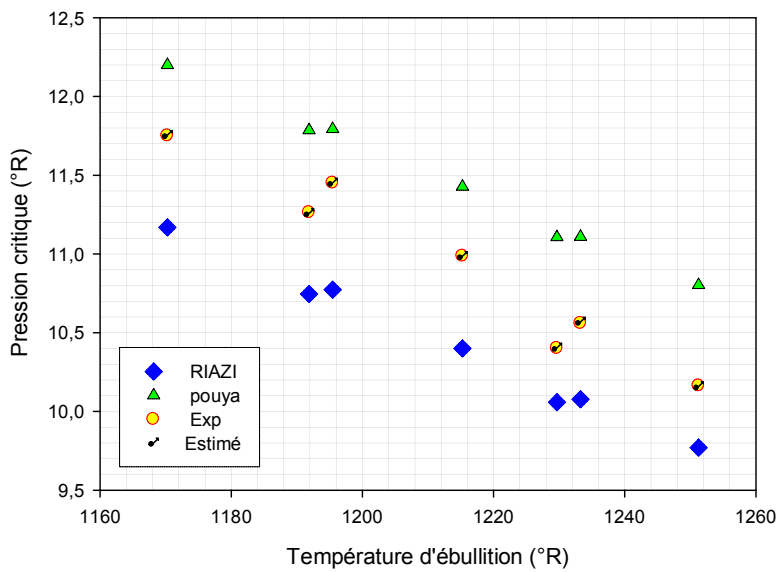
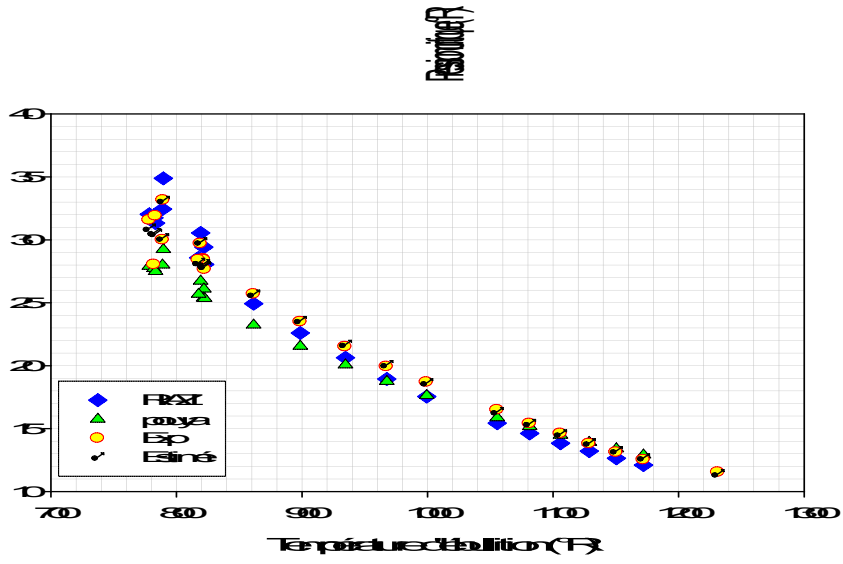


Fig. 3.20 :

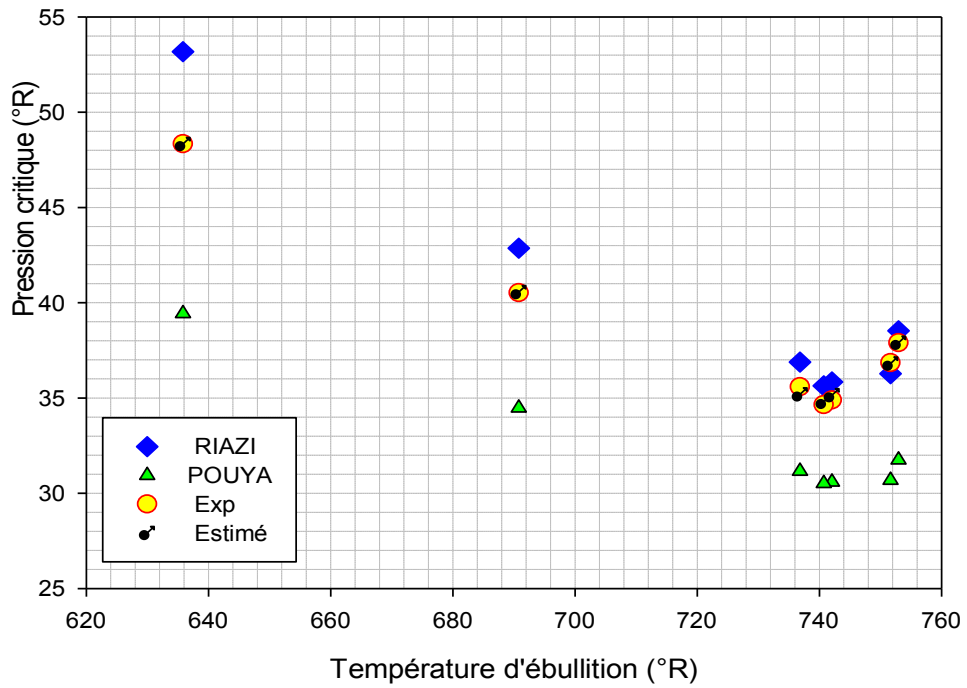
Comparaison de modèle estimé avec d'autres modèles.  
(La pression critique des Naphtènes).



Fig(3.21) :Comparaison de modèle estimé avec d'autres modèles.  
(La Pression critique des Naphtènes)(366<Teb<422°C)



Fig(32): Comparaison de nos données estimées de la pression critique avec d'autres modèles



de la pression critique des Aromatiques avec d'autres modèles (80 < T<sub>eb</sub> < 145 °C)

Figure(3. 22) : Comparaison du modèle estimé

### ➤ **Commentaire**

Les graphes précédents montrent que la méthode proposée est meilleur pour l'estimation de la pression critique, il est remarquable aussi que les points de la méthode proposée coïncident avec les points expérimentaux, on remarque aussi que les autres modèles, en particulier le modèle de Riazi et Daubert, sont très proches du modèle estimé et de l'expérience pour la famille des N-paraffines et des hydrocarbures lourds des naphthènes et des aromatiques, qui prennent les caractéristiques des N-paraffines et cela veut dire que ces modèles sont convenables surtout pour les hydrocarbures qui ont de longues chaînes, par contre nos modèles qui sont proposés pour l'estimation de la pression critique pour chaque famille d'hydrocarbures séparément, et pour des différents intervalles de température donnent des résultats très proches de l'expérience, et cela confirme la fiabilité de notre méthode, qui estime les propriétés physiques des hydrocarbures par familles et par différents intervalles de température.

## CHAPITRE 4

### APPLICATION AUX FRACTIONS PETROLIERES

#### 4.1-Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposés d'appliquer les corrélations établies dans le chapitre précédent, à des fractions pétrolières, issues de la distillation TBP d'un pétrole brut algérien (brut d'El Agreb) [13] dont les caractéristiques physico- chimiques sont données en annexe 3.

Nous avons appliqué la règle d'additivité de type (4.1) pour calculer les propriétés moyennes de ces fractions.

$$\theta_{\text{mél}} = \sum \theta_i \cdot X_i \quad (4.1)$$

$X_i$  : représente la fraction massique, molaire ou volumique du constituant  $i$  dans le mélange;

$\theta_i$  : est la valeur de la propriété du constituant " $i$ ", calculée par la corrélation établie.

Pour l'application des corrélations proposées au calcul des propriétés physiques et des fractions pétrolières, on a choisis trois fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb. (Fraction léger (Fp1), Fraction moyenne (Fp2) et Fraction lourde (Fp3)).

Le calcul de ces propriétés a consisté dans un premier temps, de calculer la composition de chaque fraction (en paraffine ( $X_P$ ), en Naphtènes ( $X_N$ ) et en aromatiques ( $X_A$ )) en utilisant les corrélations proposées par et El Hadi-Bezzina [16], puis le calcul des propriétés des différentes familles, présents dans chacune des fractions en utilisant les corrélations établies, après on détermine les

propriétés moyennes de chaque fraction au moyen de règles de mélanges appropriées.

## 4.2-Calcul de la composition de chaque fraction pétrolière

### 4.2.1-Méthode basée sur la composition PNA

Cette méthode, établie par Daubert (1980) [33], 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 :

$$\theta_{FF} = \theta_P X_P + \theta_N X_N + \theta_A X_A \quad (4.2)$$

$\theta_P$ ,  $\theta_N$ ,  $\theta_A$  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 d'une manière empirique par des corrélations donnant la composition PNA proposées par El Hadi-Bezina [16] citées dans le chapitre 2 (voir Annexe 4).

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.

Pour le calcul de  $X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  nous avons exploité les données affichées au tableau suivant qui présente le bilan de la distillation TBP pour chaque fraction (Annexe 3).

Tableau 4.1 : Caractéristiques expérimentales des fractions étroites (N°5, 29,46) issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb.

Fractions	Intervalle (°C)	T <sub>ebm</sub> (°C)	T <sub>ebm</sub> (°R)	d <sub>20</sub>	SpGr	n <sub>20</sub>
FP N°5	80-85	82,5	640,17	0.7043	0.7092	1.4041
FP N° 29	200-205	202,5	856,17	0.7897	0.7941	1.4492
FP N° 46	350-360	355	1130,67	0.8755	0.8795	1.4945

**a-détermination de la composition chimique en P, N et A des fractions pétrolières étroites X<sub>P</sub>,X<sub>N</sub>,X<sub>A</sub> :**

D'après les corrélations de El Hadi et Bezzina [16], Pour calculer la composition chimique en P, N et A des fractions pétrolières choisis en doit tout d'abord calculer les constantes de caractérisation Kuop , CH et R<sub>nd</sub> tel que :

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T_{eb}(\text{°R})}}{Sg} \quad (4,3)$$

Kuop : Facteur de Watson

$$CH = \frac{100}{-14.77752642 + 2.55312 Kuop - 0.0022248 Teb(\text{°R})} - 1 \quad (4.4)$$

CH : Rapport massique carbone sur hydrogène

$$R_{nd} = \frac{n}{d} \quad (4.5)$$

R<sub>nd</sub> : le rapport indice de réfraction sur densité à 90°C.

Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.2 :

Tableau 4.2 : Caractéristiques calculées des fractions (N°5, 29,46)

Fractions	T <sub>ebm</sub> (°C)	T <sub>ebm</sub> (°R)	Kuop	CH	Rnd (=n/d)
FP N°5	82,5	640,17	12.15	6,7454	1,9936
FP N° 29	202,5	856,17	11.96	1,2921	1,8351
FP N° 46	355	1130,67	11.84	1,2450	1,7070

**Calcul de  $X_P, X_N, X_A$  par les corrélations De ELHADI-BEZZINA:**

$T_{eb}$  : La Température d'ébullition en (°R)

✓ pour  $T_b \leq 200^\circ\text{C}$  :

$$X_A = A_A \cdot \frac{n}{d} + B_A \cdot CH + C_A \quad (4.6)$$

$$X_P = A_P \cdot \frac{n}{d} + B_P \cdot CH + C_P \quad (4.7)$$

$$100 - (X_A + X_P) = X_N \quad (4.8)$$

$$A_A = e^{(-20.42805)} T_{eb}^{(3.824869)} \quad (4.9)$$

$$B_A = e^{(-19.20555)} T_{eb}^{(3.42651)} \quad (4.10)$$

$$C_A = -e^{(-17.69205)} T_{eb}^{(3.590849)} \quad (4.11)$$

$$A_P = e^{(-8.277502)} T_{eb}^{(2.249732)} \quad (4.12)$$

$$B_P = e^{(-16.20090)} T_{eb}^{(2.893634)} \quad (4.13)$$

$$C_P = -e^{(-7.316747)} T_{eb}^{(2.20721)} \quad (4.14)$$

$T_{eb}$  : La Température d'ébullition en (°R)

❖ Si  $X_A < 0 \rightarrow X_A = 0$

$$X_N = \dot{A}_N Rnd + \dot{B}_N \quad (4.15)$$

$$X_P = 100 - X_N \quad (4.16)$$

$$\dot{A}_N = -e^{(-7.435319)} T_{eb}^{(2.105948)} \quad (4.17)$$

$$\dot{B}_N = e^{(5.042428)} T_{eb}^{(1.846896)} \quad (4.18)$$

❖ Si  $X_N < 0 \rightarrow X_A = X_N = 0$  et  $X_N = 100$

✓ Pour  $200 < T_b \leq 300^\circ\text{C}$



$$X_N = A_N \cdot \frac{n}{d} + B_N \cdot CH + C_N \quad (4.19)$$

$$X_A = A_A \cdot \frac{n}{d} + B_A \cdot CH + C_A \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} & X \\ 100 - (iN + X_A) & \\ X_p = i & \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$A_N = - e^{(2.67926)} T_{eb}^{(-2.918683)} \quad (4.22)$$

$$B_N = - e^{(12.45975)} T_{eb}^{(-1.202685)} \quad (4.23)$$

$$C_N = e^{(26.2637)} T_{eb}^{(-2.179224)} \quad (4.24)$$

$$A_A = e^{(26.45275)} T_{eb}^{(-3.128564)} \quad (4.25)$$

$$B_A = e^{(11.99873)} T_{eb}^{(-1.202102)} \quad (4.26)$$

$$C_A = - e^{(21.90709)} T_{eb}^{(-2.28208)} \quad (4.27)$$

✓ Pour  $300 < T_b \leq 400^\circ\text{C}$  :

$$X_N = A_N \cdot \frac{n}{d} + B_N \cdot CH + C_N \quad (4.28)$$

$$X_A = A_A \cdot \frac{n}{d} + B_A \cdot CH + C_A \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} & X \\ 100 - (iN + X_A) & \quad (4.30) \\ X_p = i & \end{aligned}$$

$$A_N = - e^{(20.42895)} T_{eb}^{(-2.004253)} \quad (4.31)$$

$$B_N = - e^{(13.96457)} T_{eb}^{(-1.420475)} \quad (4.32)$$

$$C_N = e^{(20.92078)} T_{eb}^{(-1.950624)} \quad (4.33)$$

$$A_A = e^{(17.20076)} T_{eb}^{(-1.795682)} \quad (4.34)$$

$$B_A = e^{(11.88359)} T_{eb}^{(-1.185684)} \quad (4.35)$$

$$C_A = - e^{(16.30689)} T_{eb}^{(-1.47596)} \quad (4.36)$$

✓ Pour  $T_{eb} > 400^\circ\text{C}$  :

$$X_N = A_N \cdot \frac{n}{d} + B_N \cdot CH + C_N \quad (4.37)$$

$$X_A = A_A \cdot \frac{n}{d} + B_A \cdot CH + C_A \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} & X \\ 100 - (X_N + X_A) & \\ X_P = i & \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$A_N = - e^{(8.204195)} T_{eb}^{(-0.2797575)} \quad (4.40)$$

$$B_N = - e^{(6.9708)} T_{eb}^{(-0.4363849)} \quad (4.41)$$

$$C_N = e^{(9.565584)} T_{eb}^{(-0.350579)} \quad (4.42)$$

$$A_A = e^{(-12.08348)} T_{eb}^{(2.332339)} \quad (4.43)$$

$$B_A = e^{(2.233083)} T_{eb}^{(0.1735252)} \quad (4.45)$$

$$C_A = - e^{(-3.051274)} T_{eb}^{(1.251926)} \quad (4.46)$$

Dans le tableau 4.3, nous avons reporté les compositions PNA calculées par la corrélation de EL Hadi –Bezina(16).

Tableau 4.3 : Compositions PNA des fractions N° 5, 29 et 46 du brut d'El Agreb.

	<b>FP N° 5</b>	<b>FP N° 29</b>	<b>FP N° 46</b>
<b>X<sub>P</sub>(%)</b>	71.85	50.59	62.56
<b>X<sub>N</sub>(%)</b>	28.15	28.25	14.34
<b>X<sub>A</sub>(%)</b>	0	21.16	23.1

#### 4.3- calcul des propriétés physiques des Fractions pétrolières

A partir des données enregistrées dans le Tableau (4.3) nous calculons Les propriétés physiques des fractions (5,29 et 46) selon l'équation (4.47) en utilisons

les corrélations établies dans cette étude dans le cas des hydrocarbures purs.

$$\theta_{fp} = \theta_p X_p + \theta_N X_N + \theta_A X_A \quad (4.47)$$

$\theta_p; \theta_N; \theta_A$  : Les propriétés des constituants présents dans chacune des Fractions calculées par les corrélations établies.

$X_P, X_N$  et  $X_A$  : Les fractions molaires en hydrocarbures **P**araffiniques, **N**aphténiques et **A**romatiques contenus dans la fraction pétrolière calculées par les corrélations ELHADI-BEZZINA.

Nous avons choisi pour effectuer cette application, à titre d'exemple, la masse molaire et les propriétés critiques, nous avons comparé les résultats obtenus en même temps avec d'autres calculs, en prenant les données calculées par les méthodes de l'API comme références.

Cette comparaison a été effectuée en se basant sur les valeurs de la déviation moyenne calculées pour différentes méthodes par la relation suivante :

$$AD (\%) = \frac{\text{valeur}(API) - \text{valeur}(corr)}{\text{valeur}(API)} \cdot 100$$

#### 4.4 Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (4.4) dans lequel nous avons reporté les écarts moyens enregistrés par les différentes méthodes de calcul par rapport à la référence (API). Nous avons rapporté les valeurs de de l'API à partir des abaques (voir Annexe 5)

Tableau (4.4): Calcul de la masse molaire et 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(%)
M (g/mol)	avec les corrélations établies	99,72	7	171,46	0,02	325,77	1,8
	La valeur de l' de l'API	108	-	171.5	-	320	-
	Corrélation de Riazi- Daubert(1980)	94.31	13	159.20	7	264.27	17
	Corrélation de Skendar(2004)	90.49	16	162.41	5,3	274.49	14
T <sub>c</sub> (°R)	Méthode PNA établie	958,6	0,04	1203,96	2	1465,03	0,3
	La valeur de l' de l'API	959	-	1180	-	1470	-
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	950.22	9,1	1188.36	7	1451.16	1,3
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	953.28	5,9	1208.7	2,4	1439.1	2,1
	Corrélation de Watanasiri (1984)	951.12	8,2	1197.9	1,5	1476.36	0,4
P <sub>c</sub> (atm)	Méthode PNA établie	30,31	2	21,8	0,3	12,5	0,63
	La valeur de l' de l'API	30.96	-	21.77	-	12.58	-
	Corrélation de Riazi- Daubert (1980)	30.79	0,54	20.5	5,8	13.63	8,3
	Corrélation de Lee Kesler (1976)	30.79	0,54	21.48	1,3	13.92	10
	Corrélation de Watanasiri (1984)	30	3,1	20.6	5,3	11.47	8,8

➤ **Commentaire :**

L'examen des différents écarts montre que d'une manière générale, la méthode proposée fournit les plus faibles écarts, comparativement aux autres méthodes de calcul.

S'agissant de la masse molaire, la méthode établie a fourni des écarts moyens minimaux par rapport aux méthodes de la littérature. Comme le montre le tableau (4.4). Les écarts enregistrés par notre méthode sont 0.02% et 1.3% pour les fractions 29 et 46 respectivement et 7% pour la fraction 5 qui est un peu élevée mais reste toujours faible par rapport aux autres méthodes qui enregistrent des écarts très élevés et qui varient pour toutes les fractions entre 5,3 % et 16%.

Aussi, l'application de la méthode proposée aux propriétés critiques a donné des résultats satisfaisants. Notre corrélation a enregistré des écarts moyens inférieurs à 2% et qui sont minimales par rapport aux méthodes proposées par Lee-Kesler (1976), Riazi- Daubert (1980) et Watanasiri et al. (1985) qui ont marqué en générale des écarts très élevés. .

Pour la pression critique de la fraction (5), l'écart enregistré par notre méthode est 2% malgré qu'on peut le considérer acceptable, il reste supérieur à celui fourni par Lee-Kesler (1976) et Riazi- Daubert (1980) qui ont enregistré des plus faibles écarts 0.54%.

En conclusion, nous pouvons affirmer que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux fractions étroites. Les déviations enregistrées par rapport aux valeurs de référence (API), sont presque de même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas des hydrocarbures purs. L'application de la règle d'additivité est fiable pour quelques propriétés physiques telles que la masse molaire et les propriétés critiques ce qui n'est pas évident pour les autres propriétés.

## CONCLUSION

Il existe deux approches générales pour estimer les propriétés physiques des substances pures. La première approche inclut toutes les méthodes qui utilisent la structure moléculaire pour prédire les propriétés et ne peuvent pas être appliquées pour les mélanges non identifiés (tels que les fractions pétrolières) ; la deuxième approche concerne toutes les méthodes qui sont en mesure d'estimer certaines propriétés sur la base des autres propriétés mesurées et peuvent donc être utilisées pour des fractions pétrolières, cette dernière est la méthode qu'on a adoptée pour effectuer ce travail.

L'objectif du présent travail était de développer une méthode théorique de caractérisation des hydrocarbures purs et leurs mélanges tels que les fractions pétrolières par des corrélations empiriques qui permettraient de prédire avec précision les propriétés physiques des hydrocarbures basée sur trois paramètres d'entrée requis. Ces trois paramètres d'entrée sont la température d'ébullition seule ou la température d'ébullition et la densité, ou bien la température d'ébullition et l'indice de réfraction. Le choix des paramètres d'entrée était basé sur que ces paramètres soient faciles à mesurer au laboratoire et moins coûteux, ce qui rend la détermination des propriétés des hydrocarbures purs, simple et directe.

D'après les résultats obtenus on a constaté que la plus part des corrélations proposées étaient sous forme des équations bi-variables (50% en fonction de la  $(T_{eb}, n_{20})$ , 32% en fonction de  $(T_{eb}, d_{15})$  et 18% en fonction de  $(T_{eb})$ ). cela justifie notre choix des paramètres d'entrée, surtout pour l'indice de réfraction qui présente une propriété facile à mesurer avec un coût de revient négligeable.

Nous avons choisi comme paramètre d'entrée principale, la température d'ébullition car c'est une grandeur facilement accessible expérimentalement à partir de la distillation TBP. Dans le but d'augmenter la précision des corrélations estimées, nous avons réalisé des calculs à différents intervalles de température d'ébullition pour chaque propriété étudiée. Notre étude a été basée sur les trois

familles qui forment le grand pourcentage dans les fractions pétrolières (N-paraffines, Naphtènes, Aromatiques). Nous notons que notre méthode ne s'applique pas aux structures cycliques condensées.

Une comparaison a été établie entre les corrélations proposées et les autres méthodes existantes, dont les résultats révèlent que la méthode proposée a enregistré de meilleurs résultats en montrant une bonne performance avec une erreur moyenne inférieure ou égale à 1%, qui est plus inférieure que les déviations marquées par les autres corrélations ce que signifie que les corrélations suggérées sont plus précises que d'autres citées dans la littérature. Cette précision a justifié notre choix des paramètres d'entrée, aussi confirme la fiabilité de notre méthode qui estime les propriétés physiques de chaque famille des hydrocarbures purs séparément, aussi l'étude de ces propriétés pour plusieurs intervalles de température d'ébullition a permis d'obtenir des résultats plus précis.

L'application effectuée sur les fractions pétrolières, a confirmé que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs, s'appliquent correctement aux fractions étroites. Cette application a affirmé aussi que la règle d'additivité est applicable pour la masse molaire et les propriétés critiques des fractions pétrolières, et il reste de s'assurer de la possibilité de l'application de cette méthode aux autres propriétés. C'est pourquoi, et comme perspective, nous proposons qu'un travail puisse être effectué sur la tension de vapeur, la tension superficielle et la viscosité qui dépendent essentiellement, de la température et qui ne sont pas des propriétés additives.

En fin, nous pouvons dire que La présente recherche, est un plus, qui vient d'enrichir la liste des méthodes empiriques existantes dans la littérature, et qui visent à estimer les propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières par des méthodes faciles, rapides et essentiellement, moins coûteuses en permettant d'éviter le recours aux manipulations expérimentales, qui ne sont pas toujours réalisables.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

### **ABREVIATIONS**

AD%	: déviation moyenne.
AFNOR	: Association Française de Normalisation
API	: American Petroleum Institute
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CPG	: Chromatographie en Phase Gazeuse
CPL	: Chromatographie en Phase liquide
DIPPR	: Design Institute for Physical Property Data
Eam%	: erreur moyenne absolue en pourcentage
Eq	: Equation
IR	: Infrarouge
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
SI	: Système International
TRC	: Thermodynamic Research Center

### **NOTATIONS**

API	: densité définie par l'American Petroleum Institute
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
I	: indice de corrélation de Huang



k	: constante de Boltzmann
Kuop	: facteur de caractérisation de Watson
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
$P_c$	: pression critique
$P_r$	: pression réduite
$P_{vap}$	: tension de vapeur
R	: constante des gaz parfaits
SpGr:	specific- gravity à 60°F/60°F
T	: température
$T_{eb}$	: température d'ébullition
$T_c$	: température critique
$T_{meb}$	: température moyenne d'ébullition
$T_r$	: température réduite
$V_c$	: volume critique
X	: fraction massique, molaire ou volumique

### ***Lettres grecques***

$\eta$	: viscosité dynamique
$\nu$	: viscosité cinématique

$\theta$  : propriété physique donnée

$\sigma$  : tension superficielle

### **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

L : liquide

m ou mel : relatif à un mélange

mass : massique

mol : molaire

N : naphtène

P : paraffine

r : relatif à une propriété réduite

vap : vapeur

## **REFERENCES**

1. Tocqué, É. et Travers, C., « Combustibles fossiles », Techniques de l'Ingénieur, V.42215210, (janvier 2010).  
[En ligne]. <http://www.techniquesd'ingenieur.fr/www.snd11.arn.dz/> (Page consultée le 1 décembre 2012).
2. Proskouriakov, V, et Drabkine, A., « La chimie du pétrole et du gaz ». Ed. MIR. Moscou. (1983).
3. Chitour, C.E., « Raffinage : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions Pétrolières », Tome 1, Edition OPU, Alger, (1999).
4. Sallé, C., Debyser, J. et Bois, C., « Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux », Ed. Technip, Paris, (1976).
5. Favennec, J-P., « Recherche et production du pétrole, et de gaz réserves et couts » Ed. Technip, Paris, (2001),.
6. Favennec, J-P., « le raffinage du pétrole, exploitation et gestion du pétrole » Ed. Technip, paris, (1998),
7. 7- Normand - A. Treil., « L'industrie du raffinage du pétrole », Tom 1, Ed. Technip, Paris (1987).
8. Murphy, B.L., « Petroleum forensics workshop. In Exponent. NEIWPCC ». *New England Interstate Water Pollution Control Commission*, (2010). [En ligne]. [http://www.neiwpcc.org/tanksconference/presentations/sunday%20presentations/Murphy\\_Petroleum%20Forensics\\_Sunday.pdf](http://www.neiwpcc.org/tanksconference/presentations/sunday%20presentations/Murphy_Petroleum%20Forensics_Sunday.pdf) (Page consultée le 15 décembre 2012).
9. Perrin, R et Scharff, J.P., « Chimie industrielle », Tom 1, Ed masson, paris, (1995).
10. Pulgarin, A., « Méthodes pour la datation des hydrocarbures déversés dans l'environnement ». Thèse doctorat, Dirigée Par Raymond Van Coillie, Université de sherbrooke, Canada, (septembre 2012).
11. Wauquier, J.P., « Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication », Tome 1. Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, Paris, (1994).

12. Laxalde, J., « analyse des produits lourds du pétrole par Spectroscopie infrarouge », Thèse de doctorat. Université de Lille .France,(2012).
13. Skander,N., « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations » Thèse doctorat, génie chimique, Dirigée Par : Pr.C.E.Chitour. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Ecole Nationale Polytechnique, Alger. (2004)
14. Hersh., K.E, Frenske,M., Booser,R. etKuch, E.F., journal of the institute ,of Petroleum,Vol.36,N°322,p624,(1950).
15. Huang, P.K., « Characterization and Thermodynamic Correlation for Undefined hydrocarbon Mixtures» Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, the Pennsylvania State University, University Park, PA (1977).
16. El-Hadi , M. Bezzina., « Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction». Elsevier, Fuel 84 (2005),New work (611–617).
17. Wuithier, P., «le Pétrole: Raffinage et Génie Chimique», Tome 1, ed.Technip., Paris, (1972).
18. Macleod, D.B., Trans. Faraday. Soc., 19, 38. (1923).API,(1997).
19. Boundy,R.H.Boyer.R.F.,«Styreneits, polymers, copolymer, and, derivatives»,5 5,Rinhold,New York, (1984).
20. Brock. J.R., R.B. Bird., ,Aiche Journal, 1, 174-177,(1955).
21. Riazi, M.R., Al Sahhaf, T.A.,« Physicalproperties of heavy petroleum fractionsandcrudeoils». FluidPhaseEquilibria, vol.34, N° 11, 41454148.(1995).
22. Sanborn,C.E.,Evans, H.D.,«Estimation of surface tension».Shell devlpmentco.Tech. Rept.No.52-53R (1953).
23. American Petroleum Institute. Technical Data Book, Washington, D.C. (1997)
24. Andrade, E.N. da C., Phil. Mag., 17, 497, ibid, 17, 698. (1934).
25. Mehorotra, A.K., Can. J. Chem. Eng., ibid, 72, 554. (1994).
26. Kendall. Moroe,K. P., "The Viscosity of Liquids-II: The Viscosity-Composition Curve for ideal Mixtures,"J.Am.Chem.Japan 22, 49 (1952).
27. Beg, S.A., M.B. Amin et I. Hussain., Chem. Eng. J., 38, 123-136,(1988).

28. Fitzgerald, D, J; "A predictive method for estimating the viscosity of undefined Hydrocarbons liquid mixtures" M.S thesis, the pennsylvania State University (1994).
29. Moharam, H.M., R.A. El-Mehaideb., M.A. Fahim., Fuel, 74, 1776. (1995).
30. Antoine, C., Comput. Rend. 107, 681, 836.(1988).
31. Wagner, W., Cryogenics, 13, 470. (1973).
32. Lee.B.I; Kesler,M.G; "A Generalized thermodynamic correlation based on three parameter corresponding states" Aiche J.21 510 (1975).
33. Riazi, M.R., Daubert, T.E., Hydrocarbon Processing, 115-16, March. (1980).
34. Hosseinifar, P. and S. Jamshidi. "Development of a new generalized correlation to characterize physical properties of pure components and petroleum fractions." Fluid Phase Equilibria, 363(0): 189-198,(2013).
35. Li. C.C., "Critical Temperature Estimation for Simple Mixtures" Can. J. Chem. Eng., 49 709 (1971) Errata 50 152 (1972).
36. Kreglewski, A., B.J. Zwolinski., J. Phys. Chem., 65, 1050-1051. (1961).
37. Hadden, S.T., Private communication, as recorded in Technical Data Book - Petroleum Refining, American Petroleum Institute, Washington.(1994).
38. Riazi. M.R., T. E. Daubert, , Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25. (1987).
39. Twu, C.H., Bulls, J, W; "Viscosity Blending Tested". Hydrocarbon Processing 60(4), 217(1981).
40. Orrick, C., J.H. Erbar., , Private communication, (december.1974).

**Base de données consultée :**

American Petroleum Institute, Technical Data Book, Washington, D.C.(1997),

