

ALGERIAN



J

ournal

O

f

T

echnology

*Chimie
Génie Chimique
Génie des Procédés
Environnement*

Série

D

Volume 11 N° 1

Ecole Nationale Polytechnique International Publication

ISSN 1111 - 357 X

1995



ALGERIAN



J

ournal

O

f

T

echnology

*Chimie
Génie Chimique
Génie des Procédés
Environnement*



Série

D

Volume 11 N° 1



Ecole Nationale Polytechnique International Publication



ISSN 111-357X



1995



ALGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY

Directeur de la Publication : Le Directeur de l'ENP, BENHADID, S.

Directeur de la Rédaction : ZERGUERRAS, A.

COMITE DE REDACTION

SERIE D

Section: Génie Chimique

BELABBES, R.	E.N.P., Alger	Algérie
BENACHOUR, D.	Université F. Abbas, sétif	Algérie
BESSIERE, J.M.	E.N.S.C., Montpellier	France
CANSELIER, J.P.	E.N.S.I.G.C. Toulouse	France
CHITOUR, C.E.	E.N.P., Alger	Algérie
DERRICHE, Z.	U.S.T.O. Oran	Algérie
GILOT, B.	E.N.S.I.G.C. Toulouse	France
LEENAERTS, R.	U.C.L. Louvain	Belgique
VERGNAUD, J.M.	Université de St Etienne	France.

Section: Génie de l'Environnement

AMAMERIA, A.	E.N.P. Alger	Algérie
BELHANECHÉ, L.	E.N.P., Alger	Algérie
GAID, A.	U.S.T.H.B., Alger	Algérie
KERBACHI, R.	E.N.P., Alger	Algérie
MAMERI, N.	E.N.P., Alger	Algérie

AVANT-PROPOS

Ce volume 11 de l'A.J.O.T accuse un retard d'un semestre indépendant de notre volonté. Nous nous en excusons auprès de nos auteurs et de nos lecteurs. Ce volume 11 comprendra quatre séries A, B, C et D. C'est la réalisation de la série C qui nous pose le plus de problème et fait que sa sortie sera plus tardive encore que les trois autres.

Le courrier que nous recevons traduit deux choses; la première l'intérêt croissant accordé à notre revue A.J.O.T par les chercheurs et pas seulement les nationaux, la seconde souligne le mécontentement induit par sa mauvaise diffusion. Ce dernier aspect est pris actuellement en charge; le système de facturation a été mis en place, la tarification des envois nationaux sur un barème réduit est pratiquement acquise. Seul reste encore le tarif réduit pour les envois internationaux qui ne semble pas possible encore. Par ailleurs ces dispositions nouvelles faciliteront aussi la diffusion de l'A.J.O.T par le C.E.R.I.S.T et l'O.P.U qui disposent tous deux des antennes à l'intérieur du pays.

La revue essaie de diversifier ses comités de rédaction de façon continue, en faisant appel aux personnalités marquantes de chaque filière.

Dans un autre registre, notre précédent volume 10 soulignait tout l'intérêt qu'il y avait pour le pays de développer et de promouvoir les sociétés et les associations à préoccupations scientifiques et techniques avec retombées socio-économiques favorables pour le pays. En particulier, pour le secteur des activités technologiques en raison de sa grande diversité il importait de le doter de moyens pour sa coordination et son organisation. Nous avons à cet effet préconisé et soutenu le projet de création de la Société Algérienne de Technologie (S.A.T). Maintenant c'est chose faite; la S.A.T a obtenu son agrément le 14 Juin 1995 sous le numéro 38; et ce conformément à la loi 90/31 du 04 décembre 1990 relative aux associations à caractère social, notamment son article 07.

L'association S.A.T, regroupe par affinité les filières dans des divisions, comme il suit à titre provisoire:

Division-1-G.C.M.H.	Génie Civil, Mines, Hydraulique, Architecture, Urbanisme
Division-2-E.E.A.I.	Electronique, Electrotechnique, Automatique, Informatique et Télécommunications.
Division-3-G.M.G.I.	Génie Mécanique, Génie Industriel, Energétique et Transport.
Division-4-G.P.M.M.	Génie Physique, Matériaux et Métallurgie.
Division-5-G.C.G.E.	Génie Chimique, Génie de l'Environnement et Ecologie.
Division-6-G.R.A.B.	Génie Rurale, Agronomie, Biotechnologie.

Les divisions sont susceptibles d'englober d'autres corps de métier. L'association dans son désir de dynamiser et d'organiser toute activité de Technologie reste ouverte à de nouvelles filières qui viendraient compléter celles énumérées. Les chercheurs d'une filière quand ils sont suffisamment nombreux, l'association les encouragera à fonder une association de filière indépendante mais fédérée aux autres associations dans le cadre de la S.A.T. Les chercheurs d'une filière ont donc la possibilité de s'organiser en association nationale, ou régionale ou même internationale tout en conservant leurs liens avec la

S.A.T. L'adhésion à celle-ci peut se faire individuellement ou collectivement, du moment que l'on accepte les objectifs, du moins dans leur grande ligne.

Le siège de la S.A.T est fixé provisoirement à Alger; au Centre de Recherche sur l'Information Scientifique et Technique (C.E.R.I.S.T), rue des frères Assiou-16030-Ben-Aknoun-ALGER.

Il y aura des antennes S.A.T autant que possible dans chaque ville universitaire du pays.

L'association exerce ses activités sur le territoire algérien. Cependant, elle pourra coordonner l'activité scientifique et technique de ses adhérents se trouvant à l'étranger.

L'adhésion à la S.A.T est graduée comme il suit de façon décroissante:

- a) Membre dignitaire (Fellow)
- b) Membre Senior
- c) Membre
- d) associé
- e) Etudiant
- f) d'Echange

Afin de structurer ses adhérents algériens non résidents ainsi que ses affiliés non nationaux, la S.A.T organise l'espace des cinq continents, à titre provisoire, en six (6) grandes régions, tel qu'il suit:

*La région une (1) est constituée de l'Algérie divisée elle-même en trois (3) zones géographiques: l'Ouest, le Centre et l'Est.

*La région deux (2) est constituée de l'Afrique du Nord (Maroc, Mauritanie, Tunisie, Libye, Egypte).

*La région trois (3) est constituée par l'Europe continentale (Europe des 12, C.E.I et autres pays)

*La région quatre (4) est constituée par le continent américain.

*La région cinq (5) est constituée par le Moyen-Orient et l'Afrique subsaharienne.

*La région six (6) est constituée par l'Asie et l'Océanie.

La S.A.T a des adhérents dans chacune de ces régions. L'objectif cherché est d'atteindre les 3000 adhérents d'ici l'an 2000. Souhaitons-lui à cet effet succès et longue vie; et surtout que les révisions actuelles au niveau de l'enseignement supérieur lui offrirons l'occasion de présenter ses propositions sur le sujet. Le statut des grandes écoles est sorti également cette année. Comme je n'en ai pas encore eu le texte en main, je ne peux pas en faire une présentation pertinente du moins pour le moment. Cela fera peut-être l'objet de notre prochain avant-Propos au Volume 12 de 1996.

Ahmed ZERGUERRAS

SOMMAIRE

1. M.S. HAMLAT, E. SIRAKY, C. NOLLMAN. Radionuclides distribution coefficient in EZIEZA soils.....	1
2. A. GAID, F. KAOUA, N. MEDERRES, M. KHODJA Mécanisme de transfert de matière sur adsorbant constitué de noyaux de dattes actives.....	11
3. F. ZEMMOURI, C.E CHITOUR Elaboration d'un logiciel de calcul des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières	27
4. S. MERGHACHE, C.E. CHITOUR Elaboration d'une corrélation permettant de calculer la composition des mélanges d'hydrocar- bures et des fractions pétrolières. Application à la détermination des propriétés physiques	37
5. S. SATOR, F. BOUAMRA, C.E. CHITOUR Etude des équations d'état: application au calcul des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières	51
6. A. AÏT AOUDIA, N. SKANDER, C.E. CHITOUR Essais de normalisations des contributions de groupes pour la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières.....	59
7. B. ZIDELKHEIR, F. SOUABI, C.E. CHITOUR Approche à la détermination des propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupe	75
8. A. ACHAÏBOU, OUARET, E. SELMI, C.E. CHITOUR Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr, application au cracking catalytique des hydrocarbures et du gas-oil	103
9. Z. BENMAAMAR, C.E. CHITOUR Etude comparative du comportement des différentes substances filmogéniques à la surface de l'eau, cas des huiles végétales.....	117
10. B. ABISMAIL, T. AHMED ZAÏD, C.E. CHITOUR Etude de la distribution des temps de séjour dans un réacteur à film par la méthode des traceurs	129
11. D. EL-HADI, C.E. CHITOUR Nouvelles corrélations pour la prédiction de la composition des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières.....	137
12. F. AMOKRANE, F. YAGOUB-KSIRET, C.E. CHITOUR Préparation et analyse d'un verre obtenu par la méthode sol-gel.....	171
Recommandations aux auteurs	179

RADIONUCLIDES DISTRIBUTION COEFFICIENT IN EZIEZA SOILS

M. S. Hamlat*, G. Siraky+, C. Nollman+

* Laboratoire d'environnement, Centre de Radioprotection et de Sûreté
2, Bd Franz Fanon, B.P 1017 Alger Gare.

+ Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad, Centro Atómico Ezeiza
República Argentina.

Key Words: Sorption, Migration, Distribution Coefficient, Retardation.

ملخص:
يقدم هذا العمل لقياس ظاهرة الامتصاص البيئية عن طريق
عامل التقييم (Kd) باستخدام التقنية الكاسية "Batch".
وقد تم إيجاد وحساب عدد التقييم (Kd) دلالة
وسائطها لها علاقة بالتقنية والظاهرة بالنسبة
لعناصر مشعة (Cs-137 و Sr-85) لترربة نافذة

RESUME

Ce papier présente la mesure du coefficient de distribution Kd, en utilisant la méthode statique « Batch ».

Le coefficient de distribution Kd a été déterminé dans les conditions standards de contact et a été évalué en fonction des paramètres liés à la technique et au processus de rétention des radionucléides Cs-137 et Sr-90 d'un sol poreux.

ABSTRACT

This paper presents the distribution coefficient Kd measurement, using the static technic « batch ».

The distribution coefficient Kd is determined in standard conditions and evaluated by taking into account the parameters related to the above mentioned technic and to the sorption process of the Cs-137 and Sr-85 of a porous soil.

(*)- Ce travail fait partie de la thèse de Magister soutenue le 28 juillet 1988.

1- INTRODUCTION

The safety evaluation of radioactive waste disposal system requires the estimation of its radiological impact. For that purpose, the study of the isolation capacity of different barriers-either natural or man-made ones which delay the delivery of the radionuclides into the environment is necessary. This report is related with the study of the delay capacity for Caesium and Strontium of the natural barrier where the low and intermediate radioactive waste disposal trenches are placed at the Ezeiza Atomic Center.

2- DISTRIBUTION COEFFICIENT MEASUREMENTS

The use of the distribution coefficient (Kd) was considered the best approximation to the estimation of the degree of radionuclides sorption in geologic material, taking into account the great number of its limitations, associated with its character of empirical parameter of a natural system and, therefore, with several factors affect it.

The distribution coefficient, is defined as follows:

$$K_d = \frac{\text{Concentration of the radionuclides in solid phase}}{\text{Concentration of the radionuclides in liquid phase}} \quad (1)$$

represents a constant of equilibrium and includes a complex number of reactions or geochemical and biochemical processes, generally named sorption [1]. Besides, there are other factors that influence the delay, such as diffusive processes, colloids filtrations or hydrated complex species and migration of particles.

Due to the large number of variables that affect the determination of the sorption of radionuclides in geologic materials, it is impossible to control all of them in a unique experience. Owing to this circumstance, it appears as a useful parameter the Kd coefficient, measured in similar conditions to the media study, varying successively the assay conditions. Besides, the Kd variations due to the factors related to the assay methodology have to be estimated.

A batch technic has been used in the experimental Kd determination, according to the following-standards conditions: geologic material: extracted from the layer in contact with the free aquifer [2], [3]; liquid / solid ratio: 25 cm³ of traced groundwater / 1 g of the dry geologic material; concentration of tracers (Cs-137 and Sr-85) and inactive carriers: (see table 3.1); contact time: 1 hour; separation of the phases: centrifugation, at 20000 rpm during one hour, pH: 8; measurement of the supernatant solution: spectrometry[5].

Besides essays were carried out in order to evaluate the probable experimental errors introduced in the Kd determination, and the variation of parameters of the experience.

3- CALCULATIONS

The experimental estimation of the Kd value is calculated as:

$$Kd = \frac{(A_i - A_f) * V}{A_f * P} \quad (2)$$

By applying the error theory to this it was introduced the formula for the standard deviation of the Kd value, as a result of the propagation of the introduced errors. These deviations were used to the evaluate the repetibility of the results.

The expression for the desorption factor estimation is:

$$F_{des} = \frac{A_{f, f. l. des.}}{A_{i, f. S.}} * 100 \quad (3)$$

4- RESULTS

the results of kd measurements taken in different conditions are shown in figures 4.1 to 4.4. For the standard conditions the Kd values are 850 ± 90 cm³/g for Cs and 80 ± 6 cm³/g for Sr- 85. The results obtained with the variation of different parameters are the following [5]:

4.1- Contact time: In figure 4.1 it can be observed that the Cs and Sr sorption increased rapidly during the first contact minutes, giving constant results of the Kd value after 60 min.

4.2- Concentration of the carrier in solution: In the standard conditions we have worked with solutions about 10⁻⁴ M of carrier for both radionuclides. This order of magnitude of concentration was used to evaluate experimental parameters. Other determinations were carried out with concentration of 2 and 4 orders of magnitude lower than the standard one, in order to observe the incidence of the radionuclide concentration in the Kd value. In the both cases we obtained an increase of the Kd value, which are shown in figure 4.2.

4.3- Influence of the pH: Determinations of the distribution coefficient in a large range of the pH values (2 to 10) were carried out. In figure 4.3 it could be observed the evident influence of the pH in Cs and Sr sorption for this media.

4.4- Competitive ions: K^+ and Ca^{++} were used as competitive ions for Cs^+ and Sr^{++} . We observed that the presence of K^+ in high concentration affects considerably the K_d of Cs (see fig. 4.4). Otherwise, the presence of the Ca^{++} , also at high concentrations, seems not to affect the Sr^{++} sorption (see table 4.1).

4.5- Liquid / Solid: its influence in the sorption was determined varying the ratio used in the standard tests (25 cm³/g), either for Cs or for Sr. Experiments with the following relations were carried out: 10/1, 10/2 and 10/5. In the case of Cs, it appears a remarked effect of the increase of the contact surface, because the values obtained were considerably higher when the liquid/solid ratio was diminished (see table 4.2). On the other hand, in the case of Sr, it appeared a different tendency from expected, because the K_d value diminishes with the decrease of the liquid/solid ratio.

4.6- Desorption: In order to study the reversible or irreversible character of the sorption processes it was carried out some desorption measurements of radionuclides sorbed in geologic material into groundwater free of additives. The results, expressed as desorption factor, are shown in table 4.3.

5- CONCLUSIONS

Due to these considerations results that is not representative to inform an unique k_d value for a given media, and consequently, it has to be expressed as a range of values. This range is related with the uncertainty on the variation of physical, chemical and geological parameters that modify the results.

From the wide spectre of experimental conditions that affects the delay it results that the range of variation of the K_d for soils of the Ezeiza Atomic Center are 400 - 3500 cm³/g for Cs, and 30 - 120 cm³/g for Sr. Both ends of this range of values could be used in a sensibility analysis of mathematic models of migration and dosis calculations. It is important too, to remark that these differences in the results (nearly an order of magnitude in the case of Cs) are not significant, considering their utilization in estimation models of mass transport and individual or collective doses. In these models there appear uncertainties due to the long term projections required as a consequence of long periods that the radionuclides migration last in the geologic media before reach the biosphere (thousands of years), and its influence is significant when the nuclide has a long half life. However, the lowest K_d values could be used in radiological impact estimations producing therefore the most conservative dose values.

Table 3.1- Concentration of carriers and tracers in the contact solutions

	Tracer concentration (Bq / cm ³)	Carrier concentration (M)
Cs	10.6	3.5 E - 5
Sr	35.3	8.5 E - 4

Table 4.1- Influence of the Ca⁺⁺ in the sorption of Sr⁺⁺

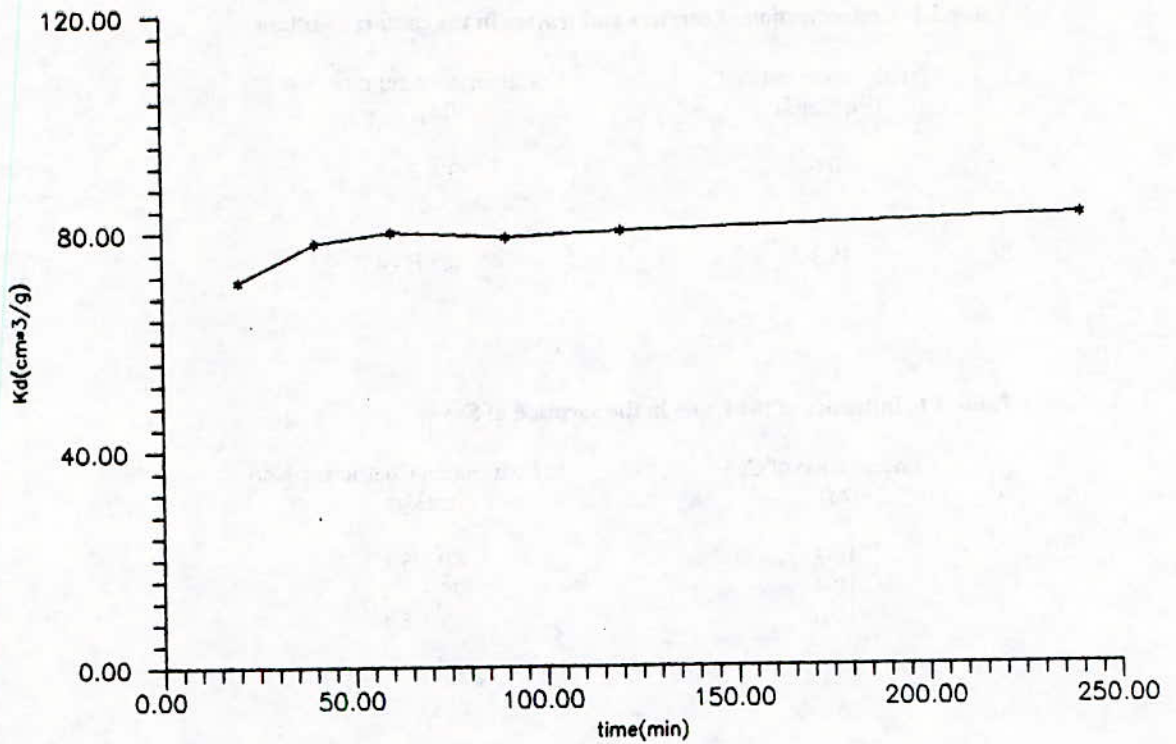
Concentration of Ca ⁺⁺ (M)	Distribution Coefficient KdSr (cm ³ /g)
10 ⁻²	80 ± 5.3
10 ⁻⁴	75 ± 5.0
10 ⁻⁶	82 ± 5.4

Table 4.2 - Influence of the liquid / solid rate

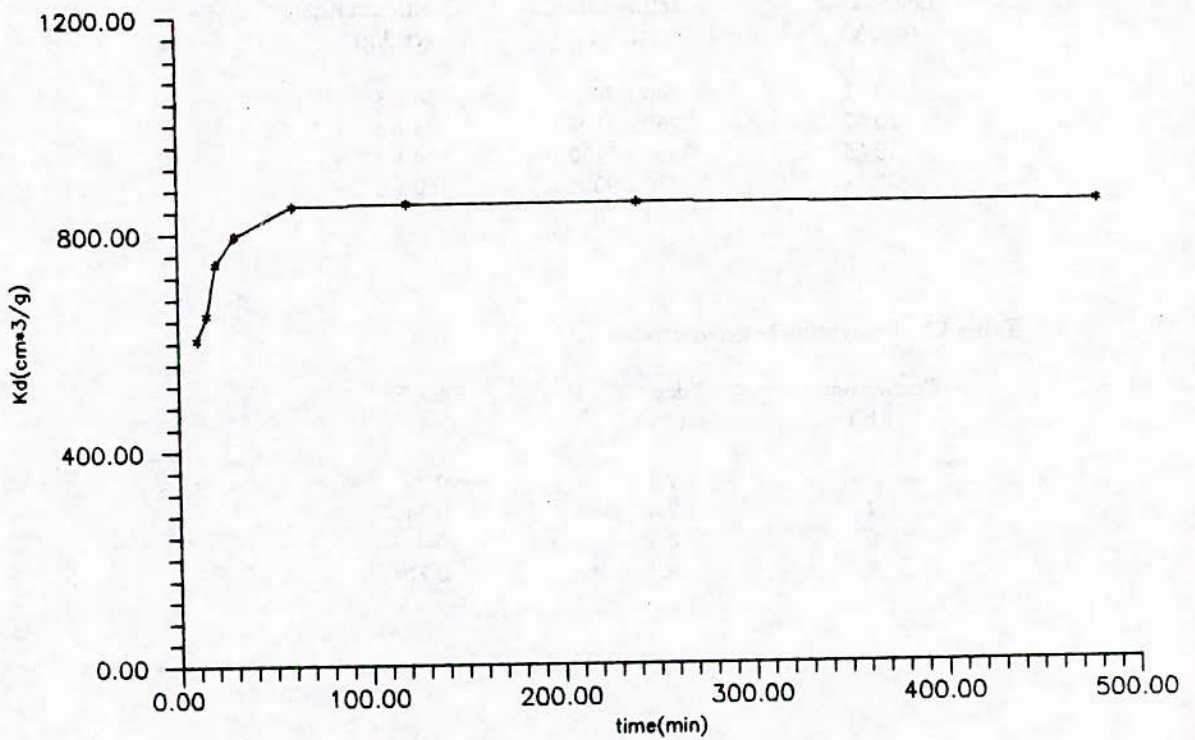
Relation Liquid/solid (cm ³ /g)	Distribution Coefficient KdCs (cm ³ /g)	Distribution Coefficient KdSr (cm ³ /g)
10 / 1	740 ± 70	36 ± 3
10 / 2	2260 ± 510	33 ± 3
10 / 5	3450 ± 1120	54 ± 3
25 / 1	850 ± 90	80 ± 6

Table 4.3 - Desorption in groundwater

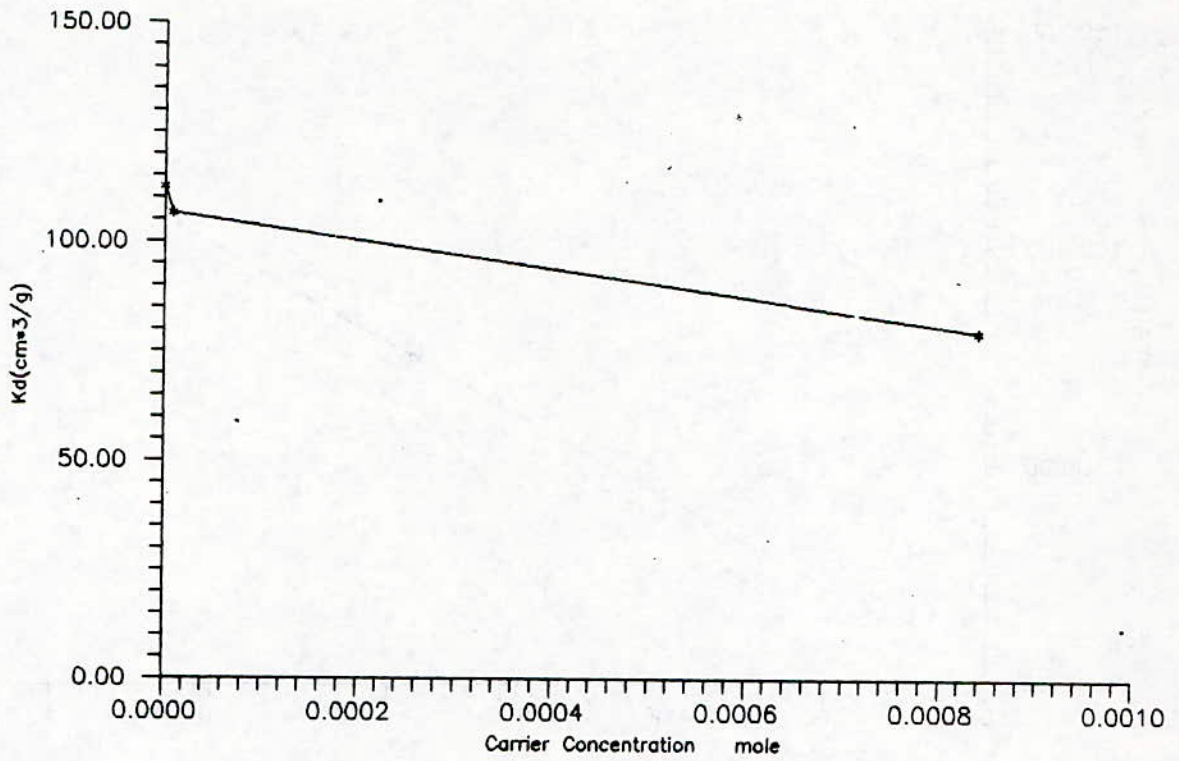
Contact time (h)	Fdes. Cs (%)	Fdes. Sr (%)
2	7.3	0.75
4	7.4	0.74
6	8.4	—
8	9.7	0.71



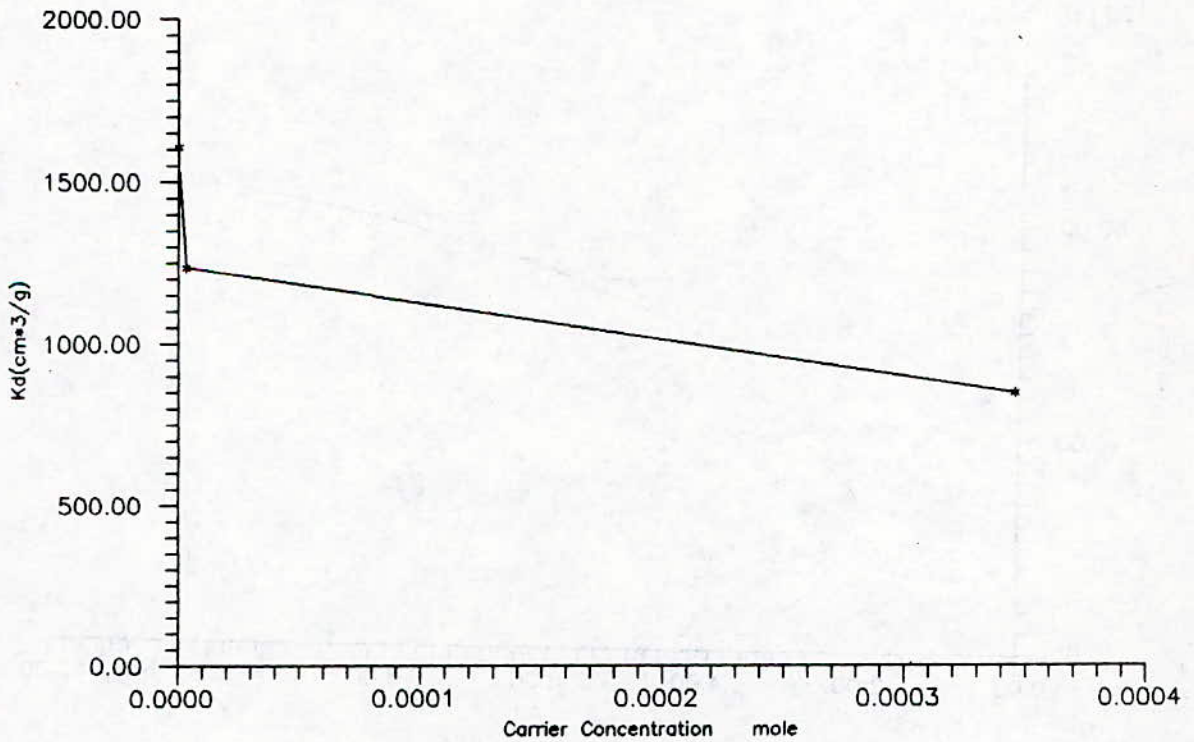
♦♦♦♦♦ Fig.4.1- Kd for Sr as a function of contact time



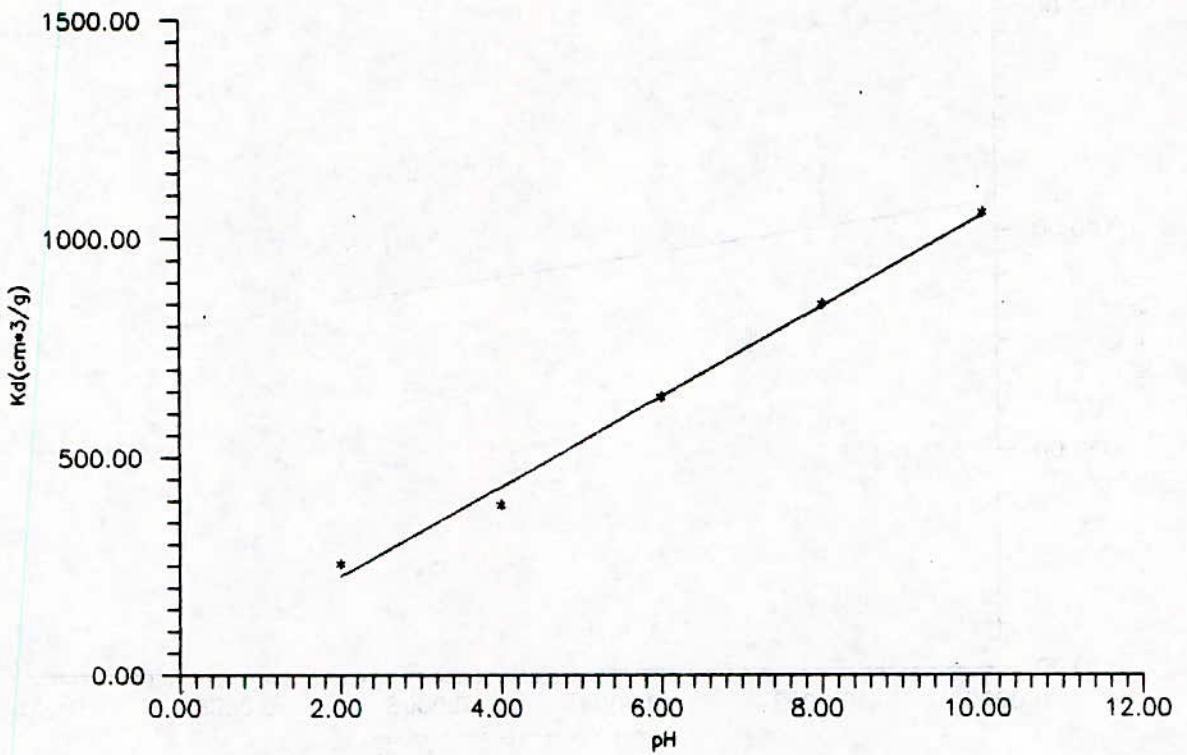
♦♦♦♦♦ Fig.4.1- Kd for Cs as a function of contact time



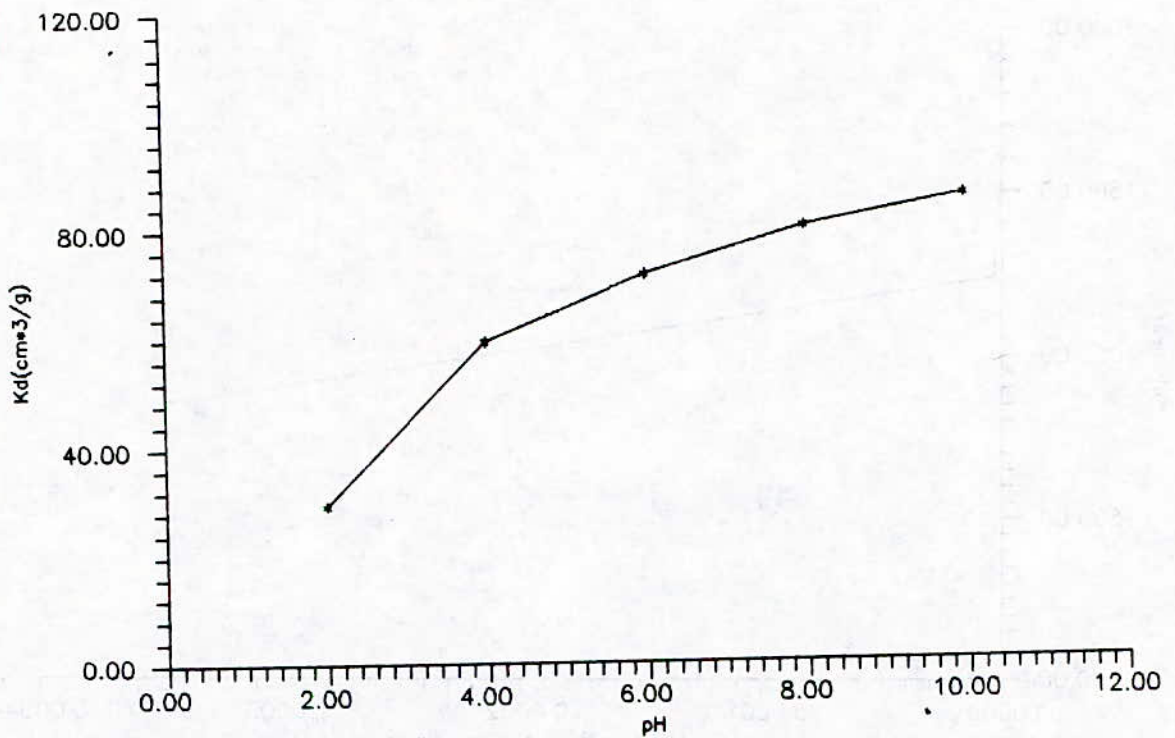
***** Fig.4.2- K_d for Sr as a function of Carrier Concentration



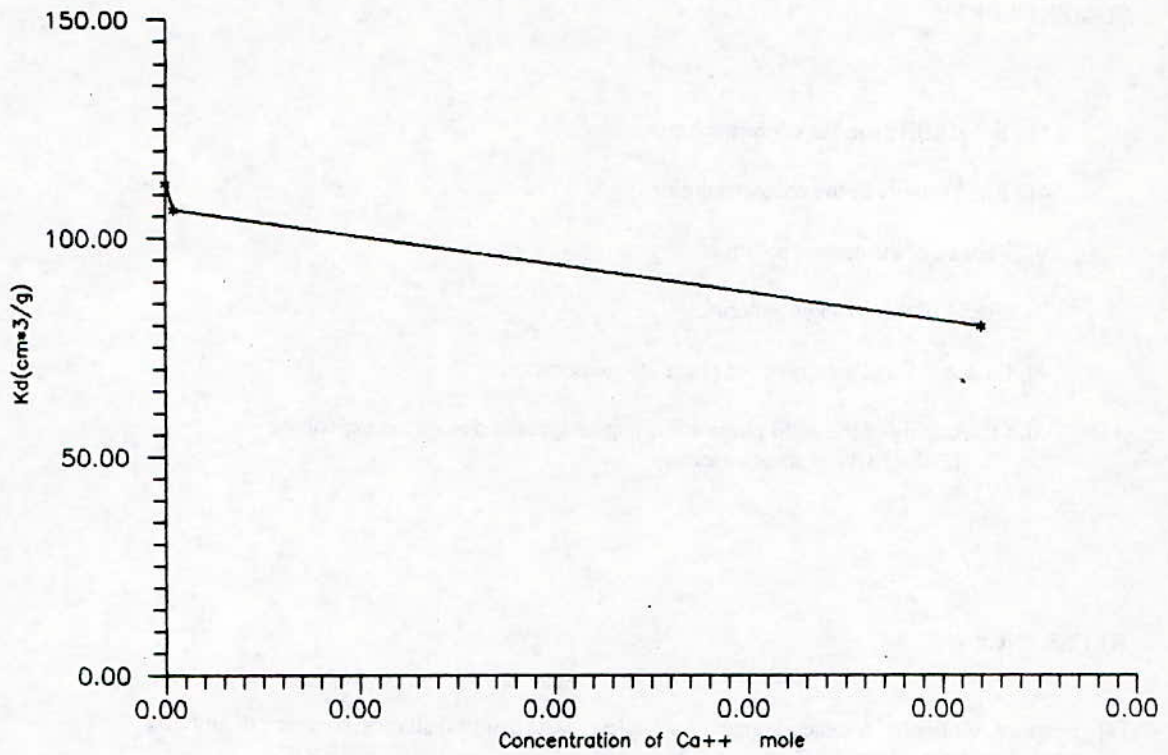
***** Fig.4.2- K_d for as a function of Carrier Concentration



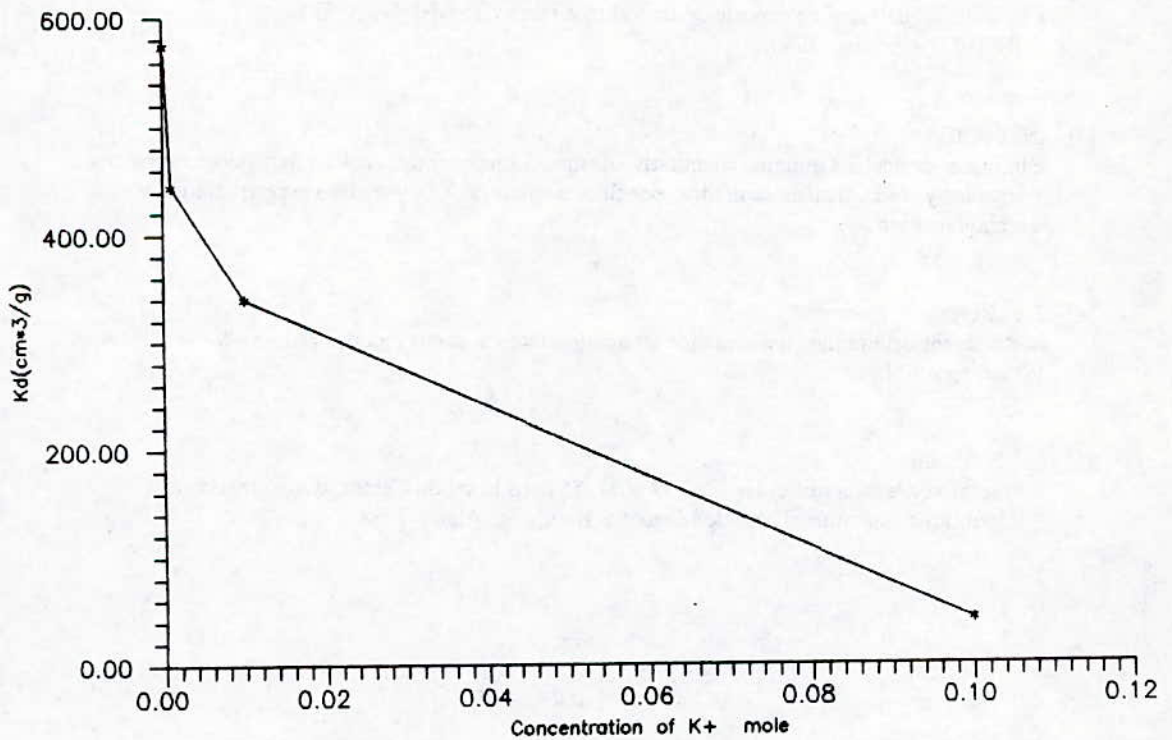
***** Fig.4.3 - K_d for Sr as a function of pH



***** Fig.4.3 - K_d for Cs as a function of pH



◆◆◆◆◆ Fig.4.4- K_d for Sr-as a function of Ca^{++} Concentration



◆◆◆◆◆ Fig.4.4- K_d for Cs as a function of K^+ Concentration

NOMENCLURE:

Ai: Initial activity in the contact solution;

Af: Final activity in the contact solution;

V: Volume of the contact solution;

P: Weight of the geologic material;

Af, f.l.des. : Final activity of the phase after desorption;

Ai, f.s: Activity of the solid phase at the beginning of the desorption experience
(final activity of sorption essay).

REFERENCES

- [1] - Sorption, modeling and measurement for nuclear waste disposal studies, summary of an NEA workshop, held Paris, 6 - 7 June, 1983.
- [2] - Bitesnik, Hugo O.
« Hidrologia del area de deposicion de residuos radiactivos del C. A. E ». INCYTH - Ezeiza, 1983.
- [3] - INTI - CIIM
« Informes de analisis quimico cuantitativo de macrocomponentes, analisis mineralogico, materia organica y color, analisis cualitativo por fluorescencia de R-X y analisis espectrografico y granulometrico ».
- [4] - J. F. Relyea, J. Serve
Methods for determining radionuclide retardation factors: status report, PNL - 3349 Washington, 1980.
- [5] - M. S. Hamlat
« Migration des radionucléides Cs-137 et Sr-85 dans le sol du Centre Atomique Ezeiza République Argentine. Thèse de Magister, H - C - R, Alger, 1988.

SURFACE MASS TRANSFER PROCESSES USING ACTIVATED DATES PITS AS
ADSORBENT

MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIERE SUR ADSORBANT CONSTITUE DE
NOYAUX DE DATTES ACTIVES.

Abdelkader GAID, Farida KAOUA, Nadia MEDERRES, Mohamed KHODJA
Institute of industrial chemistry, University of Sciences and
Technology Houari Boumedienne, P.O. BOX 32, El Alia, Algiers.

Abstract: The factors affecting the initial rate of some organic materials adsorption onto activated dates pits have been investigated in detail. Phenol, aniline, methylene blue, Procion red, humic substances were employed to test this adsorbent. The kinetics of adsorption indicates the process to be diffusion controlled.

Résumé : Les paramètres concernant la vitesse d'adsorption sur des noyaux de dattes activés de quelques composés organiques sont examinés au cours de cette étude. Le Phénol, l'aniline, le bleu de méthylène, le rouge Procion et les substances humiques sont utilisés pour tester cet adsorbant. Les cinétiques d'adsorption indiquent que le mécanisme d'adsorption est contrôlé par la diffusion.

تلخيص: تثبيت مواد عضوية على فحم مجتهد
تورد هنا المؤشرات التي يهم السرعة
التثبيت مواد عضوية على عجمات تمور مجتهدا.
تستخدم بالفنول، الانلين، المتيلان الأزرق، البروسو الاحمر و المواد
يوميكي لخبر هذا الفحم المجتهد.
ترشد الحراكيات تثبيت ان المكنيزم التثبيت هو مد لا بلبث.

Nomenclature :

- D_p : Effective pore-volume diffusion coefficient (L^2/T)
 D_{eff} : Effective surface diffusion coefficient (L^2/T)
 ϵ : Intraparticle-void fraction (dimensionless)
 r : Radial coordinate (L)
 C_0 : Initial liquide concentration (M/V)
 C_t : External liquide concentration at time t (M/V)
 C_{0q} : Liquid equilibrium concentration (M/V)
 C_s : surface-phase concentration (M/V)
 t : Time (T)
 ρ_a : Apparent density of adsorbent (M/V)
 q : Solide-phase concentration (M/M)
 q_0 : Solide equilibrium concentration (M/M)
 K : (Q,b) Langmuir parameters
 k,n : Freundlich isotherm parameters
 q_t : Average solide-phase concentration (M/M)

- β_s : Mass transfer coefficient between bulk liquid and outer surface of particle (L/T)
 m : Mass of adsorbent particles per unit volume of liquid (M/V)
 Ss : Outer surface area of adsorbent particles per unit volume of particle-free (L⁻¹)
 V : Volume of liquid in the adsorber (V)
 M : Mass of particles in the adsorber (M)
 τ : rate constant of adsorption (T⁻¹)
 ϕ : rate constant of pore diffusion (T⁻¹)

I/ INTRODUCTION

Many organics in water and wastewater may be toxic to man and aquatic inhabitants.

Adsorption on activated carbon is an acceptable treatment method to removal these organic substances. The adsorption process in water and wastewater purification usually involves fixed-bed columns—equilibrium and kinetic design parameters are usually determined in laboratory studies.

The kinetic parameters governs the physical size of the adsorber. The external and internal mass transfer coefficients can be estimated for design purposes.

These coefficient are usually represented as β_s and Deff for the film transfer resistance and intraparticle diffusion respectively.

The objective of the present study was to determine these coefficients for an adsorption system using activated dates pits as adsorbent.

Aqueous solutions of organic substances (phenol, aniline, methylene blue, procion red, humic substances) with activated carbon particles in agitated bafflet vessels were employed.

II./ THEORY

KINETIC STUDIES

Study of the kinetics of adsorption at the solid-solution interface is of great significance in wastewater treatment as it defines the solute uptake rate, which in turn governs the residence time of adsorption process.

It is necessary to study the kinetics of adsorption in batch systems in order to determine the rate limiting step in the adsorption process.

The mechanism of solute adsorption onto an adsorbent consists of several steps. However, for the purposes of this work the overall adsorption process is assumed to occur in the following three steps :

- surface
- a) mass transfer of solute from bulk solution to the particle
 - b) Adsorption of solute onto sites,
 - c) Internal diffusion of solute via either a pore diffusion model, or a homogeneous solid phase diffusion model.

The rate constants of adsorption and pore diffusion were determined using equations of LAGERGREN (LEGERGREN, 1868), WEBER and MORRIS (WEBER and MORRIS, 1962) respectively which are as follows :

For rate constant of adsorption

$$\log (q_{\infty} - q) = \log q_{\infty} - \tau / 2,3 t \quad (1)$$

For rate constant of pore diffusion

$$C_t / C_o = \phi t^{0.5} \quad (2)$$

MASS TRANSFERT COEFFICIENT

For mass transfert coefficient, it is assumed that in a well agitated adsorber mixing in the liquid phase is rapid, hence the concentration of adsorbate in the liquid phase and the concentration m of carbon particles in the liquid are nearly uniform throughout the vessel (PANDAY and al., 1985).

Consequently m is determined from the measured mass of adsorbent and volume of particle free liquid as shown in equation (3).

$$m = W/V \quad (3)$$

The change in organic substance solution concentration with respect to time is related to the fluid-particle mass transfer coefficient by equations (4) and (5)

$$dC_t / dt = - \beta_s S_s (C_t - C_{\infty}) \quad (4)$$

$$C_t - C_o \text{ at } t = 0 \quad (5)$$

Assuming smooth spherical particles, the surface area for mass transfer to the particles can be obtained from m using equation (6) :

$$S_s = \frac{6 m}{d_p C_{\infty} (1 - \epsilon)} \quad (6)$$

The mass transfert coefficient is given by equation (7)

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + mK} + \frac{mK}{1 + mK} \exp \left(- \frac{1+mK}{mK} \beta_s S_s t \right) \quad (7)$$

At $t \rightarrow 0$, surface mass transfer will predominate.

A plot of $\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right)$ versus t will yield

a straight line as $t \rightarrow 0$ of intercept $(mK / (1 + mK))$ and slope $(- \frac{1+mK}{mK} \beta_s S_s)$ at $t = 0$, from which the surface mass transfer coefficient β_s can be obtained.

INTRAPARTICLE DIFFUSION

Internal transfer of organic substances to the interior of the solid particle was governed by diffusion through pores, in which case the adsorbate diffuses through the fluid-filled pores in its original form, and solid-phase diffusion in which case the adsorbate is transferred in its adsorbed form usually via surface diffusion along the pore walls.

To derive the fundamental equations for the process, it is assumed that :

- * The system is isothermal,
- * There is no resistance from adsorption. desorption at the active sites,
- * and the velocity is high enough to render external mass transfer resistance negligible.

Assuming monodispersed spherical adsorbent particles and that equilibrium is represented by a Freundlich isotherm, the following system of equations is obtained from mass balances (KOBALLA and DUDUKOVIC , 1977) :

$$\frac{\epsilon}{r^2} \frac{d}{dr} (D_p r^2 \frac{dC}{dr}) + \rho_a \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (D_{eff} r^2 \frac{dq}{dr}) = \epsilon \frac{dC}{dt} + \rho_a \frac{dq}{dt} \quad (8)$$

$$q = k C^{1/n} \quad (9)$$

$$\frac{dq}{dr} = 0 \quad r = 0 \quad (10)$$

$$q = 0 \quad t = 0 \quad (11)$$

$$C = 0 \quad t = 0 \quad (12)$$

If surface diffusion is assumed to be the main internal transfer mechanism, simplification of equation (8) yields :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (D_{eff} r^2 \frac{dq}{dr}) \quad (13)$$

If D_{eff} is constant, the system of equations (9 -12) can be integrated to give equation (14) (CRANK , 1956) :

$$\frac{qt}{q_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 D_{eff} n^2 t}{r^2} \right) \quad (14)$$

The simplified form was given by :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{eq}} = \left[1 - \exp \left(- \frac{D_{eff} \pi^2 t}{r^2} \right) \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$\text{or} \quad \ln \left[1 - \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{eq}} \right)^2 \right] = - \frac{D_{eff} \pi^2 t}{r^2} \quad (16)$$

The plot of $\ln [1 - ((C_0 - C_t) / (C_0 - C_{eq}))^2]$ versus t produces straight lines with a slope $(- D_{eff} \pi^2 / r^2)$, from which intraparticle diffusion coefficient D_s can be obtained. In order to interpret correctly the sorption curves measured over large changes in concentration, it is necessary to obtain the solution of the diffusion equation for the appropriate functional dependence of the diffusivity on sorbate concentrations.

III. / EXPERIMENTAL PROCEDURE

a) Materials

The solutes used were obtained from MERCK chemical suppliers. The isotherms were all conducted using distilled water and all the chemicals studied were readily soluble in water. The granular activated carbon was manufactured in laboratory (GAID and al. 1991). Table (1) shows the physical properties of this carbon. The carbon was washed with distilled water and dried using a traydrier at 105°C for 24 hours. The batch adsorber vessel was a baffled 1.2 dm³ beaker and the volume of solution used on each run was 1.0 dm³. Precisely weighed activated carbon doses between 0.5 and 10 g l⁻¹ were added. A rotating contactor was used to facilitate the mixing of the carbon in the test solution.

Total surface area (m ² /g)	806
Particle density (wetted in water)	0,524
Porosity	0.2
Iodine number (mg/g)	655
CCl ₄ number (%)	36
ash (%)	4.5
moisture (%)	3.0
Particle size (mm)	1 - 2

Table 1 : Physical properties of activated dates pits
Tableau 1 : Propriétés physiques des noyaux de dattes activés

The study was conducted in temperature (20°C). The organic substance solution was placed in batch adsorber vessel containing different amounts of pre-weighed activated carbon.

Samples were removed from the batch with respect to time, and filtered through whatman Glass Fiber Paper (GF/F, pore diameter 0.7 μm) to remove any remaining activated carbon. The filtrate was subsequently analysed to determine the residual solution concentration of the adsorbate.

b) Analytical measurements

Table 2 lists the methods and wavelengths of all organic substances used. U.V spectrophotometer Pye Unicam was used to determine concentrations of organic substances.

Organic substance	Analytical method	Wavelength (in nm)
Phenol	Aminoantipyrine	510
Aniline	K Ferricyanure	720
Humic substances	-	280
Methylene blue	-	280
Procion red	-	500

Table 2 : Wavelengths U.V for organic substances of interest
 Tableau 2 : Longueurs d'onde U.V. pour les composés organiques utilisés

IV/ RESULTS AND DISCUSSION

a) Rate constants of adsorption (τ) and pore diffusion (ϕ)

Figure 1 shows the adsorption isotherms of the studied adsorbats. Straight lines plots of $\log [(q_e - q)/q_e]$ versus time (fig 2) suggests the applicability of Lagergren equation, however the plots of C_t/C_o versus $t^{1/2}$ [fig 3], although linear for a wide range of contact period, do not pass through the origin, indicating that the pore diffusion is not the only rate controlling step (POOTS and al., 1978).

The rate constant of adsorption and pore diffusion were calculated from the slopes of the respective plots and were listed on table 2. In a rapidly stirred batch reactor, the adsorbate molecules diffuse into the interior of the porous adsorbent. In diffusion studies rate processes are usually expressed in terms of the square-root of time and a plot of amount of organic substance adsorbed per g of adsorbent against square-root of time (fig 3) although linear for a wide range of contact period, pass through the origin.

This suggests that the mechanism involved in the process of the organic substance uptake by activated dates pits concerns the boundary layer diffusion effect and the intraparticle diffusion (POOTS and al., 1978; PANDAY and al., 1985; HUANG and al., 1984).

These rate parameters have different units, therefore, the rate values cannot be compared.

However, the values of ϕ indicated that the best adsorption concern phenol which has a rate constant of pore diffusion in order to $7,90 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1/2}$.

Organic Substances	τ mn ⁻¹	Φ mn ^{-1/2}	β_s cm.s ⁻¹	Deff cm ² s ⁻¹
Phenol	9,54 10 ⁻³	7,90 10 ⁻²	8,33 10 ⁻⁴	1,90 10 ⁻⁶
Aniline	7,00 10 ⁻³	4,33 10 ⁻²	6,11 10 ⁻⁴	2,93 10 ⁻⁷
Methylene Blue	6,90 10 ⁻³	5,20 10 ⁻²	6,00 10 ⁻⁴	1,10 10 ⁻⁶
Procion red	1,40 10 ⁻²	4,50 10 ⁻²	1,24 10 ⁻³	2,55 10 ⁻⁷
Humic Substances	1,99 10 ⁻²	3,2 10 ⁻²	1,73 10 ⁻³	7,60 10 ⁻⁷

Table 3 : τ , Φ , β_s and Deff parameters for adsorption of organic substances on activated dates pits
($C_0 = 80 \text{ mg l}^{-1}$ sp = 1010 rpm,
m=2 gl⁻¹, T = 20°C)

Tableau 3 : Coefficients τ , Φ , β_s et Deff relatifs à l'adsorption des composés organiques sur noyaux de dattes activés

The values of rate constant of adsorption confirmed this result. τ phenol was the lower ($9,54 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$) comparatively to the other organic substances studied.

b) Mass Transfer Coefficient Results

The plots of $\ln \left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + mK} \right]$ against t gives straight lines [fig 4].

The mass transfert coefficients were calculated from the slopes and intercepts of the plots, and were listed on table 3.

These values indicate that the velocity of the organic substance transport from bulk to the solid phase is rapid enough to suggest the use of activated dates pits for the removal of these organic substances from water and wastewaters.

The product $\beta_s S_s$ has the unit of rate (time⁻¹) and is approximately equal to the rate of adsorption ($\beta_s S_s \sim \tau$) indicating that the rate of adsorption is diffusion controlled.

The values obtained for dyes are of a similar order of magnitude compared with those of severals studies (Mc KAY , 1984; Mc KAY , 1988; SPAHN , 1975) onto activated carbon and others adsorbents

The only other information relating to mass transfer coefficients and diffusivities are based on small organic molecules not large ionic species.

In the case of phenol values of $\beta_s = 4,30 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ and Deff = $0,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ have been reported (SPAHN,1975) of a similar order of our values.

For any one organic substance, a single external mass transfer coefficient and external diffusivity are sufficient to describe that particular system for all variations in activated carbon masses and initial organic substance concentration.

The values of the external mass transfer coefficients in table 3 show considerable divergence. There are two main reasons likely for this effect, firstly, the chemical affinity between the different compounds and the activated carbon, secondly, the size of the molecule which will affect its mobility.

Deff cm ² s ⁻¹	Author	Adsorbent	dye	β_e cm s ⁻¹
0,87 10 ⁻⁷	McKay ¹⁹⁸⁰	Peat	Acid Blue 25	0,45 10 ⁻⁴
0.30 10 ⁻⁶	McKay ¹⁹⁷⁸	Peat	Disperse blue 7	0,76 10 ⁻⁴
0.50 10 ⁻⁶	Spahn ¹⁹⁷⁵	Activated carbon	Crystal violet	0,23 10 ⁻²
1.10 10 ⁻⁶	This study	Activated carbon	Methylene Blue	6,00 10 ⁻⁴
2.550 10 ⁻⁷	This study	Activated carbon	Procion red	1,24 10 ⁻³
1,92 10 ⁻¹⁰ (at 30° c)	Khare ¹⁹⁸⁸	Wallas-tonite	Crystal violet	3,39 10 ⁻⁵ (at 30°c)
2,8 10 ⁻⁶	Kaoua ¹⁹⁸⁸	Bentonite	Methylene blue	1,42 10 ⁻⁹

Table 4: β_e and Deff coefficients for the adsorption of dyes on adsorbents (T = 20°C)

Tableau 4 : Coefficients β_e et Deff relatifs à l'adsorption de colorants (T= 20°C)

The dye ions and humic substances are large organic molecules . Although, there is some difference between molecular volumes.

c) Intraparticle diffusion results

Figure (5) shows typical experimental $\ln [1 - ((C_o - C_t)(C_o - C_e)^2)]$ versus t for various organic substances but for the same C_o , solid concentration m and temperature. Values of Deff are listed on table 3, and calculated with particle radius equals 1,5 mm.

Results show that the intraparticle effect is much less important for procion red and aniline than for phenol and methylene blue. The slope of the experimental curve at any time is proportional to the rate of adsorption the variation in effective diffusion coefficients in table 3 describing the internal mass transfer process show a similar relative variation to the external mass transfer coefficients and it would appear that the major controlling factors are the size of the molecule and the chemical affinity between compound and activated carbon this effect supports the postulated mechanism of pore diffusion since the adsorption affinity is between compound in the solution in the activated carbon pores and the internal sites on the adsorbent.

KHARE (KHARE and al 1988) calculated that the diffusion coefficients for the intraparticle transport of dye -crystal violet within the pores of wollastonite particles with the following equation :

$$Deff = 0,030 \frac{r^2 \alpha}{t_{1/2}} = \frac{\alpha r^2 \alpha}{t_{1/2}}$$

ro is the radius of adsorbent particles (cm) $t_{1/2}$ is the time for half adsorption (sec) of crystal violet on adsorbent the value of α obtained with our organic substances are listed on table (5). α depends of the chemical affinity between organic compound and activated carbon.

These values indicate that the rate controlling step is mainly intraparticle diffusion.

Organic Substance	α
Phenol	0,904
Methylene blue	0,611
Humic substances	0,180

Table 5 : α parameter for intraparticle diffusion coefficient of organic substances within the pores of activated carbon particles ($C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $sp = 1010 \text{ rpm}$, $m = 2 \text{ g l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{c}$)

Tableau 5 : Coefficient α relatif à la diffusion intraparticulaire des composés organiques à l'intérieur des pores des particules de charbon actif

V) CONCLUSION

The results thus show the ability of activated dates pits carbon for the removal of organic substances (Phenol, Aniline, Methylene blue, Procion red, Humic substances) from water and wastewater, and may be helpful in developing a treatment process for several compounds from industrial wastewater.

REFERENCES

1. Crank J., *The mathematics of diffusion* , First Edition, pp 65-66 ,Oxford,1965.
2. Huang C.P., Blankenship D.W., *Removal of organic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbon*, *Water Research.*,18, pp 37-49,1984
3. Kaoua F., Ait Amar H., Gaid A., *Interactions argiles-polluants organiques azotes polycycliques presents dans les eaux* , Pres. Sem. Int. Sur l'Environnement, pp 27 - 29 Fevrier, Constantine, Algerie,1988.

4. Kaoua F., Gaid A., *Protocole opératoire de fabrication de charbon actif à partir de noyaux de dattes*, rapport interne unité de recherche ressources hydrauliques-protection, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Alger, 1991.
5. Khare S.K., Srivastava R.M., Panday K.K., Singh V.N., *Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbent*, *Envir. technol. letters*, **9**, 1163-1172, 1988.
6. Koballa T.E., Dudukovic M.P., *Adsorption of pollutants from wastewater onto activated carbon based on external mass transfer and pore diffusion*, *AIChE. Symp. Ser.*, **73**, pp. 165-173, 1977.
7. Lagergren S., Bil K. Svenska Ventenskapsad. Handl p 24.1898 as cited by Trivedi et al, *Env. Polym.J.*, **9**, pp 525-534, 1973.
8. McKay G., Allen S.J., *Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs*, *Can. J. of chem.Eng.*, **58**, pp 521-526, 1980.
9. Mc KAY G., El Geundi M., Nassar M.M., *External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasses pith*, *Wat. Research*, **22**, pp 1527-1533, 1988.
10. Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., *Copper removal from aqueous solutions by fly ash*, *Water Research*, **19**, pp 869-873, 1985.
11. Poots V.J.P., McKay G., Healy J.J., *The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents*, *Wat. Research*, **10**, pp 1067-1070, 1976.
12. Spahn H., Schlunder E.U., *Removal of crystal violet from water onto activated carbon*, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, pp 529-537, 1975.
13. Weber W.J.Jr., Morris C.J., *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, **89**, pp 31-59, 1963.

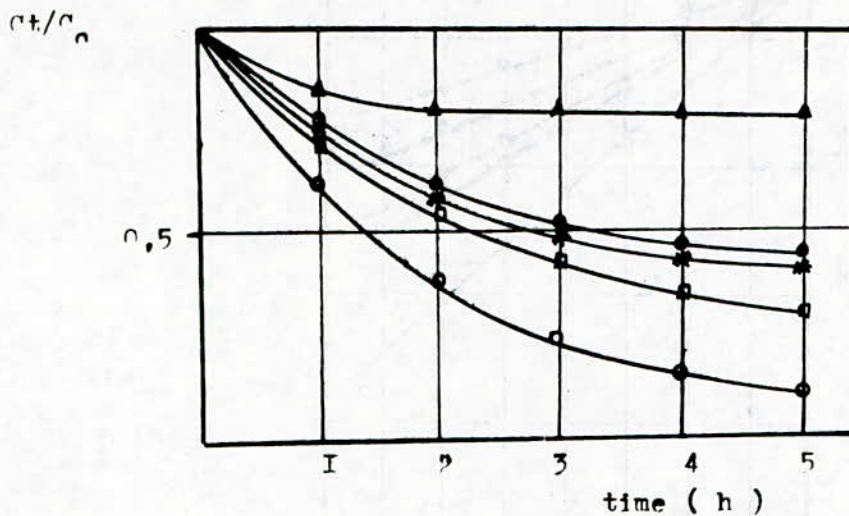


Figure 1 : Kinetics of organic substances adsorption
 (Conditions : $C_0 : 100 \text{ mg.l}^{-1}$. $T = 20^\circ\text{C}$.
 speed : 1010 r.p.m. $M : 2 \text{ g.l}^{-1}$)
 (● Phenol . ■ aniline . ● methylene blue
 * Procion red . ▲ humic substances)

Figure 1 : Cinétiques d'adsorption des composés organiques

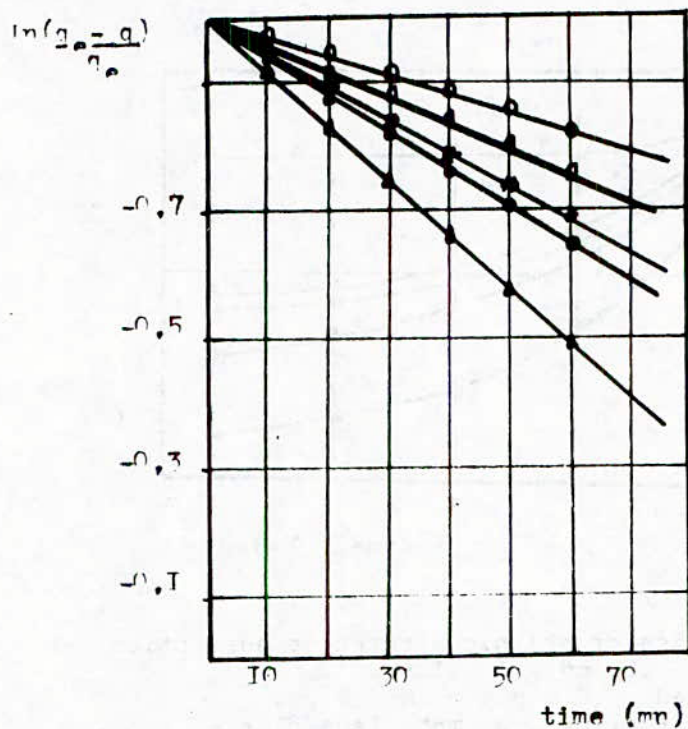


Figure 2 : Plots for rate constant of adsorption of organic substances on activated dates pits (20°C)
 (○ Phenol . ◻ aniline . ● methylene blue
 ◻ Precision red . ▲ humic substances)

Figure 2 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption pour les composés organiques sur noyaux de dattes activés (20°C)

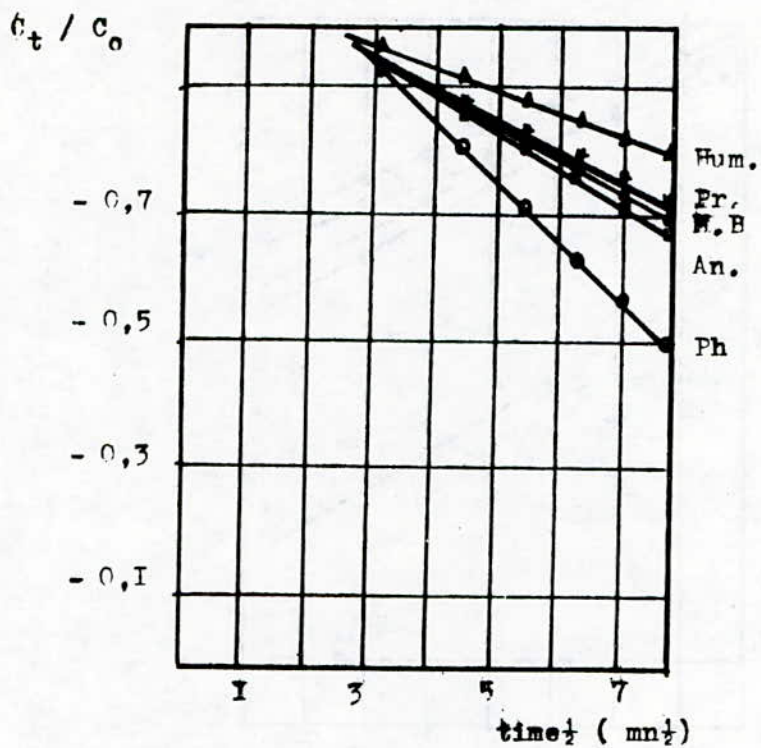


Figure 3 : Plots for rate constant of pore diffusion (20°C)
 (◉ Phenol , ◻ aniline , ● methylene blue
 • Procion red , ▲ humic substances)

Figure 3 : Determination des constantes de vitesse de diffusion dans les pores (20°C)

$$\ln\left(\frac{C_0 - C}{C_0 - C_{\infty}}\right) = \frac{I}{I + mK} t$$

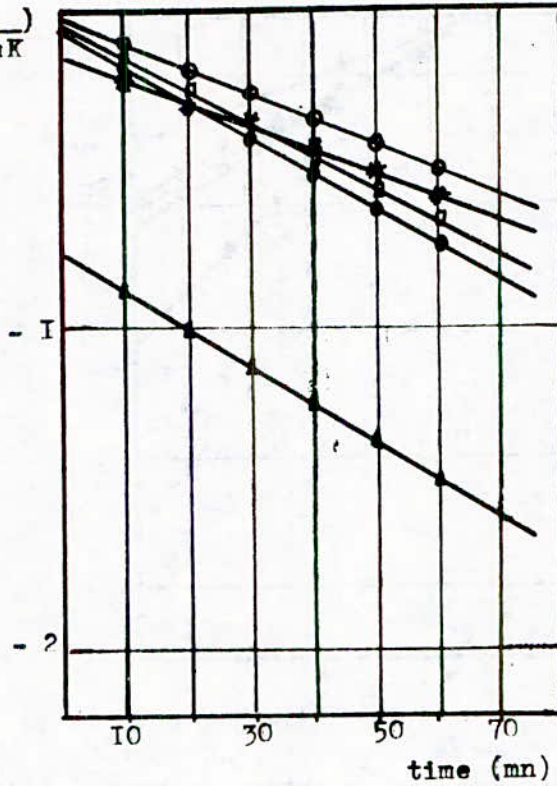


Figure 4 : Plots for mass transfer coefficients for organic substances on activated dates pits (20°C)
 (● Phenol . □ aniline . ◆ methylene blue
 * Frocion red . ▲ humic substances)

Figure 4 : Determination du coefficient de transfert de masse pour les composés organiques sur noyaux de dattes activés (20°C)

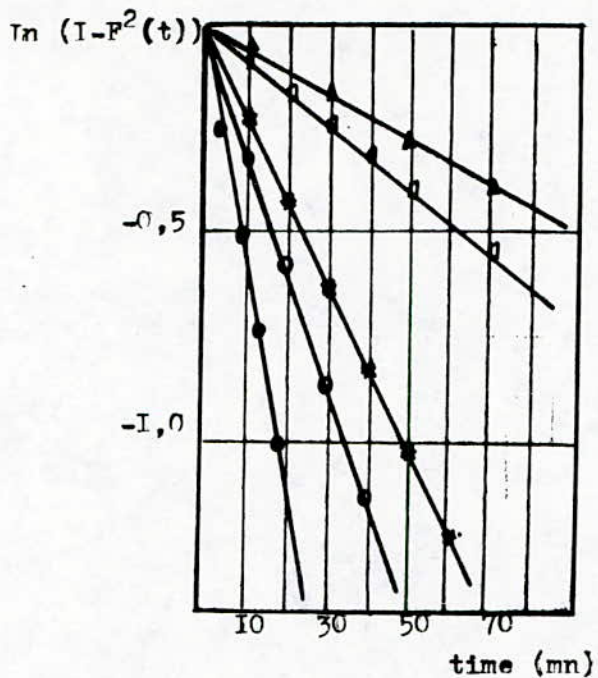


Figure 5 : Plots of intraparticle diffusion coefficient of organic substances
 (● Phenol . □ aniline . ● methylene blue
 * Procion red . ▲ humic substances)

Figure 5 : Determination du coefficient de diffusion intraparticulaire pour les composés organiques



Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières.

F.ZEMMOURI ; C.E. CHITOUR

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles, département de Génie-Chimique,
Ecole Nationale Polytechnique. 10, Avenue Pasteur, Belfort. ALGER.

Mots clés: Pétrole brut, Fractions pétrolières, Propriétés physico-chimiques, Logiciel de calcul.

ملخص:

يتلخص موضوع بحثنا في إنجاز مجموعة برامج آلية لحساب الخصائص الفيزيائية للكسور البترولية معتمدة على أساسا على علاقات تجريبية. هذه البرامج تمكن أيضا من حساب الخصائص الديناميكية الحرارية انطلاقا من قانون الحالات المكافئة ومعادلة الحالات (SRK). المعطيات التجريبية الأساسية هي: القيمة المتوسطة لدرجة حرارة التبخر، والكثافة النوعية.

Résumé:

Un logiciel de calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières a été proposé. Il est basé essentiellement sur des corrélations empiriques. Ce logiciel permet aussi le calcul des propriétés thermodynamiques à partir de la loi des états correspondants ainsi que l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Les données expérimentales sont principalement la température moyenne pondérée (T_{mav}) et la specific gravity $Sg(60/60^{\circ}F)$.

Ne nécessitant que la distillation TBP, ce logiciel permet d'éviter les manipulations expérimentales qui ne sont souvent pas disponibles, coûteuses et difficiles à mettre en oeuvre, pour certaines.

Abstract:

A software, able to calculate physical properties of petroleum fractions has been developed. It is essentially based on empirical correlations. This software evaluates, also thermodynamic properties throughout corresponding states law and SRK equation of state.

Experimental data are: mean average boiling point (T_{mav}) and specific gravity $Sg(60/60^{\circ}F)$.

I. INTRODUCTION:

Le pétrole brut est un mélange complexe pouvant contenir plusieurs centaines d'hydrocarbures. Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, il est procédé à une série d'analyses préliminaires correspondant à des essais normalisés. Par la suite, le brut est distillé pour séparer les différentes fractions. Les fractions obtenues subissent aussi à leur tour, une nouvelle série d'analyses pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés sont indispensables pour le raffineur pour dimensionner les unités à utiliser pour traiter ce nouveau brut.

Ces analyses, qui correspondent aussi à des normes, sont nombreuses et variées, et certaines d'entre-elles sont onéreuses et demandent de temps; (c'est le cas de la détermination des propriétés critiques, de la composition par les méthodes physiques d'analyse, etc...).

Dans la présente étude, nous nous proposons de minimiser ces analyses au laboratoire, en réalisant un logiciel de calcul des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières à partir d'un nombre minimal de valeurs expérimentales, par des corrélations élaborées par différents auteurs. Nous ne retiendrons, dans la grande variété d'équations, que les plus pertinentes pour chaque propriété considérée.

Nous ne donnerons pas certaines corrélations très intéressantes mais basées sur les méthodes de contribution de groupe; en effet, il est très difficile de trouver la formule brute équivalente pour une fraction pétrolière.

II. Choix des paramètres d'entrée et Equations utilisées:

II.1. Les paramètres d'entrée:

Parmi les propriétés physiques les plus facilement accessibles expérimentalement, à partir des normes d'analyses, la densité(ou specific gravity: Sg) et l'indice de réfraction sont les plus utilisés pour corréler les autres propriétés. Par contre, elles ne sont pas suffisantes. La température d'ébullition est nécessaire aussi.

Une étude préliminaire d'estimation de la température d'ébullition à partir de ces deux données a conduit à des erreurs très élevées, comparées aux valeurs expérimentales issues de la distillation TBP(True boiling point distillation). La conclusion faite au niveau de cette étape est que la distillation est nécessaire.

Les propriétés d'entrées doivent donc faire appel à la température moyenne pondérée T_{mav}(mean average boiling point), à la densité (specific gravity:Sg) et/ou à l'indice de réfraction. La température moyenne pondérée(T_{mav}) et la specific gravity sont suffisantes pour caractériser au mieux les propriétés d'une fraction pétrolière.

Les propriétés calculables par notre logiciel sont au nombre de 24. Nous en présenterons, dans le cadre de ce travail, une dizaine, parmi les plus importantes pour le raffineur.

Par les propriétés principales, nous citerons: la masse molaire, le volume molaire, la viscosité et la tension superficielle. Parmi les propriétés spécifiques, nous citerons: le point d'aniline(PA); pour les propriétés thermiques, la chaleur de vaporisation et la chaleur spécifique, ainsi que les propriétés critiques(T_c,P_c,V_c).

II.2. Les équations utilisées:

Les corrélations qui permettent l'estimation des propriétés physiques des fractions pétrolières sont nombreuses et variées; nous citerons dans ce qui suit celles qui nous paraissent, au vue de la littérature, les plus appropriées. Ces équations peuvent faire intervenir directement les propriétés d'entrée retenues(T_{mav} et Sg), et même indirectement, dans le cas où une propriété intermédiaire est estimée avec une précision suffisante (inférieure à 5%).

II.2.1. Propriétés principales:**1° / Masse molaire.**

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
RIAZI-DAUBERT(1980): [1]	$M = 4,5673.10^{-5}(T_{mav})^{2,1962}.(S_g)^{-1,0164}$
RIAZI-DAUBERT(1987): [2]	$M = 981,62.Exp(-1,135.10^{-3}.T_{mav}-11,869.S_g + 2,509.10^{-3}.T_{mav}.S_g).(T_{mav})^{1,2752}.(S_g)^{2,4615}$
PEN-STATE: [3]	$M = 1,435.10^{-5}(T_{mav})^{2,9776}.(S_g)^{-0,9371}$
Projet ASPEN: [4]	$M = Exp(0,001423.T_{mav}+3,6444)$

où: T_{mav} est exprimée en °R.

2° / Volume molaire.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
Rapport M/d	$V_m = M.(S_g)^{-1}$ (M calculé par RIAZI-DAUBERT(80))
RIAZI-DAUBERT(1980): [1]	$V_m = 7,6211.10^{-5}.(T_{mav})^{2,1262}.(S_g)^{-1,8688}$

3° / Tension superficielle.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
GOMEZ: [5]	$\gamma = 681,3/K.(1-T/(13,488))^{1,7654}.(S_g)^{2,125}^{1,2056}$
BOUNDI: [6]	$\gamma = (673,7/K).(1-T/T_c)^{1,292}$

où: T est la température de mesure de la tension superficielle(K).

K: facteur de caractérisation $Kuop$.

T_c : température critique(K), calculée par RIAZI-DAUBERT.

4° / Viscosité cinématique.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
ABBOTT et al.: [7]	$\log(v100) = 4,39-1,95.K+0,13.K^2+3,26.10^{-4}.(API)^2 - 1,18246.10^{-2}.K.(API)+[0,17.K^2+10,99.(API) + 9,5.10^{-2}.(API)-0,86.K.(API)]/[API+50,36-4,78]$
BEG-AMIN-HUSSAIN:[8]	$v = A.Exp(B/T)$ $A = -0,0339.(API)^{0,188}+0,241.(T_{mav}/B)$ $B = Exp(5,471+0,00342.T_{mav})$
TWU: [9]	C'est un algorithme qui permet le calcul de la viscosité cinématique à différentes températures(voir référence).

IL.2.2. Propriétés spécifiques:

La plupart des propriétés spécifiques des fractions pétrolières font appel à des essais normalisés; il n'existe pas de corrélations qui permettent leur estimation. d'autres propriétés spécifiques sont directement calculables de leur définition; c'est le cas de l'indice de corrélation I, de la réfraction molaire Rm, de la refractivity intercept Ri, etc.... Nous ne présenterons dans ce chapitre que le point d'aniline, estimé à partir de la corrélation de ROBERT et qui, lui aussi, fait appel à un essai normalisé.

CORRELATION DE ROBERT:

$$PA = (M-1705,45.n-792,93.d+3287)/4,553$$

où: PA: Point d'aniline, en °C.

M : calculé par RIAZI-DAUBERT(1980).

n : calculé par LIPKIN-MARTIN, ou bien donné.

IL.2.3. Propriétés critiques:**1° / Température critique.**

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
RIAZI-DAUBERT(1980): [11]	$T_c = 24,28.(T_{mav})^{0,588}.(S_g)^{0,5506}$
LEE-KESLER: [11]	$T_c = 341,7+811.S_g+(0,42+0,12.S_g).T_{mav}+(0,47-3,26.S_g).10^5/T_{mav}$
EATON-PORTER(1932): [3]	$T_c(^{\circ}F) = 180+1,75.d-8,8.10^{-4}.d^2$ $d = S_g.(T_{mav}+100)$
PEN-STATE(1978): [12]	$T_c(^{\circ}F) = \exp(3.9935.(T_{mav})^{0,08612}.(S_g)^{0,04614})$
WATANASIRI et al.(1985): [13]	$\ln(T_c) = a_0.T_{mav}+a_1.\ln(M)+a_2.\ln(T_{mav})$ $+M.(b_0.S_g^{1/2}+b_1.S_g^{1/3}+b_2.S_g)$ $a_0 = -9,39.10^{-4}; a_1 = 0,031; a_2 = 1,11$ $b_0 = 0,078; b_1 = -0,061; b_2 = -0,017$

2° / Pression critique.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
CAVETT :[11]	$\log(P_c) = b_0+b_1.T_{mav}+b_2.(T_{mav})^2+b_3.API.(T_{mav})$ $+b_4.(T_{mav})^3+b_5.API.(T_{mav})^2+b_6.(API)^2.T_{mav}$ $+b_7.(API.T_{mav})^2.$ $b_0 = 2,83; b_1 = 0,94.10^{-3}; b_2 = -0,305;$ $b_3 = -0,21.10^{-4}; b_4 = 0,15.10^{-8}; b_5 = 0,11.10^{-7};$ $b_6 = -0,48.10^{-7}; b_7 = 0,14.10^{-9}.$
LEE-KESLER: [11]	$\ln(P_c) = 8,36-(0,06/S_g)-(0,24+(2,29/S_g)$ $+ (0,12/S_g^2)).10^{-3}.T_{mav}+(1,47+3,65/S_g+0,47).$ $10^{-7}.T_{mav}-(0,42+1,7/S_g^2).10^{-10}.T_{mav}^2.$
RIAZI-DAUBERT(1980): [11]	$P_c = 3,12.109.(T_{mav})^{-2,3175}.(S_g)^{2,5201}.$
WATANASIRI et al. : [13]	$\ln(P_c) = 3,95+0,71.(T_c/V_c)^{0,9}-4,84.(M/T_c)$ $-0,16.(T_{mav}/M).$

3° / Volume critique.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
A partir de $P_c.V_c = Z_c.R.T_c$	Z_c est donné à partir de l'équation de PITZER, ω à partir de l'équation de LEE-KESLER.
WATANASIRI: [13]	$\ln(V_c) = 80,4479 - 129,8083.S_g + 63,175.S_g^2 - 13,175.S_g^3 + 1,101.\ln(M) + 42,1958.\ln(S_g)$.
RIAZI-DAUBERT(1980): [11]	$V_c = 7,52.10^{-5}.(T_{mav})^{0,2896}.(S_g)^{0,7666}$.
RIEDEL: [14]	$V_c = (RT_c/P_c).[3,72 + 0,26.(a_c - 7,0)]^{-1}$. $a_c = 0,9076.[1,0 + \{(T_{mav}/T_c).\ln(P_c)\} / \{1,0 - (T_{mav}/T_c)\}]$

4° / facteur de compressibilité critique.

Le facteur de compressibilité critique est calculé par la corrélation de PITZER à partir du facteur acentrique ω donné par la corrélation de LEE-KESLER; les expressions de calcul sont données ci-après:

- Equation de LEE-KESLER: [11]

$$\omega = -7,904 + 0,1352.Kuop - 0,007465.Kuop^2 + 8,359.Tbr + [(1,408 - 0,01063.Kuop)/Tbr]$$

où: Tbr: température d'ébullition réduite; $Tbr = T_{mav}/T_c$

- Equation de PITZER: [14]

$$Z_c = 0,2901 - 0,0879.\omega$$

II.2.4. Propriétés thermiques:

1° / Chaleur de vaporisation à la température d'ébullition.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
RIAZI-DAUBERT(1980): [1]	$\Delta H_v = 8,49.(T_{mav})^{1,1347}.(S_g)^{0,0214}$.
RIAZI-DAUBERT(1987): [15]	$\Delta H_v = 8,21.(T_{mav})^{1,14086}.(S_g)^{0,00077}$
NERST-BINGHAM: [16]	$\Delta H_v = (1/M).(17 + 0,011.T_{mav}).T_{mav}$.
BRADFORD-THODOS: [16]	$\Delta H_v = 800.M^{-0,28}.(1 - (T_{mav}/T_c))^{0,39}$

2° / Chaleur spécifique.

NOM DE LA CORRELATION	EXPRESSION
FALLON-WATSON: [17]	$C_p = 0,355 + 0,128 \cdot 10^{-2} \cdot (API) + (0,503 + 0,117 \cdot 10^{-2} \cdot API) \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot (0,05 \cdot Kuop + 0,41)$
Corrélation selon API: [18]	$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ $A = -1,17 + (0,024 + 0,025 \cdot Sg) \cdot Kuop + [(1,15 - 0,05 \cdot Kuop) / Sg]$ $B = 10^{-4} \cdot (1 + 0,82 \cdot Kuop) \cdot (1,12 - 0,276 / Sg)$ $C = -10^{-8} \cdot (1 + 0,82 \cdot Kuop) \cdot (2,9 - 0,71 / Sg)$

Pour toutes ces propriétés citées, lorsqu'il s'agit de mélange ou de fraction pétrolière dont la composition en chaque famille d'hydrocarbures (paraffines(P), naphène(N), aromatique(A)) est connue, les corrélations réalisées au niveau du laboratoire (celles de KITOUS-CHITOUR pour les fractions légères et de BOUAMRA-CHITOUR pour les fractions lourdes) sont utilisées en appliquant la règle d'additivité classique:

$$\phi_m = \phi_P \cdot X_P + \phi_N \cdot X_N + \phi_A \cdot X_A$$

où: ϕ_m : propriété du mélange.

X_P, X_N, X_A : composition molaire du mélange en chaque famille: paraffines, naphènes, aromatiques.

III. Présentation du logiciel.

Notre logiciel est un ensemble de programmes permettant le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges et des fractions pétrolières, connaissant ou non, la composition: ceci à partir de deux données expérimentales: La température moyenne pondérée (T_{mav}) et la specific gravity (Sg).

Il est écrit en FORTRAN V, sur un PC IBM-Compaible. Ce logiciel est constitué de trois programmes principaux:

1°/ Un programme appelé PROPR1, pour le calcul des différentes propriétés physiques, à partir de la température T_{mav} et de la specific gravity Sg comme données expérimentales. PROPR1 permet aussi l'estimation de la composition à partir de corrélations empiriques.

2°/ Un programme appelé PROPR2 qui permet l'estimation des différentes propriétés physiques, à partir de corrélations empiriques, connaissant la composition en chaque famille d'hydrocarbure (X_P, X_N, X_A) du mélange considéré, ainsi que la température T_{mav} .

3°/ Le programme PROPR3 permettant l'estimation des propriétés thermodynamiques du corps considéré, connaissant la T_{mav} , la specific gravity ainsi que la composition du mélange considéré.

Chacun de ces programmes est un ensemble de sous-routines de calcul des propriétés à partir de corrélations et de méthodes numériques de résolution d'équations de différents types.

Ce logiciel constitue un outil très pratique pour le raffineur, combiné à des programmes de simulation, l'ensemble constituera un moyen rapide et efficace pour prévoir les unités de production d'une raffinerie, lorsque de nouvelles données sont introduites, ou qu'un nouveau brut est à traiter.

IV. Exemples de calcul et recommandations.

Nous avons appliqué notre logiciel de calcul à trois hydrocarbures purs appartenant aux trois familles d'hydrocarbures: paraffine (le n-dodécane), naphène (ethylcyclopentane), aromatique (le toluène), à un mélange ternaire composé des trois familles d'hydrocarbures ($C_{12}(P), C_8(N), C_8(A)$), et à trois fractions pétrolières du brut algérien: fractions n° 13, 22, 32 du brut HRS162 de Hassi-R'mel. Les résultats pour les corps purs ainsi que pour

le mélange ternaire étaient bons, malgré que presque toutes les corrélations utilisées étaient celles des fractions pétrolières; les erreurs les plus élevées étaient remarquées pour le cas de la viscosité (environ 20%) et la chaleur spécifique (environ 10%). Nous ne donnerons ci-dessous qu'un exemple de calcul pour les fractions pétrolières.

Exemple de calcul pour les fractions pétrolières

Les fractions considérés dans cet exemple de calcul sont:

** La fraction 13 du brut algérien HRS162; ses caractéristiques sont:

$T_{mav} = 98^{\circ}\text{C}$

$S_g = 0,7232$

** La fraction 22 du brut algérien HRS162, dont les caractéristiques sont:

$T_{mav} = 134^{\circ}\text{C}$

$S_g = 0,7468$

** La fraction 32 du brut algérien HRS162, dont les caractéristiques sont:

$T_{mav} = 174^{\circ}\text{C}$

$S_g = 0,7700$

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau1: Résultats de calcul pour les fractions pétrolières 13,22,32 du pétrole brut algérien HRS162

propriété	Corrélation	fraction 13		fraction 22		fraction 32	
		Calc.	erreur	Calc.	erreur	Calc.	erreur
Masse molaire: M	-Riazi-Daubert(80)	101,54	1,0	120,43	-2,0	143,42	0,6
	-Riazi-Daubert(85)	101,79	1,3	120,03	-2,4	142,59	0,05
	-Penn-state	101,18	0,6	122,35	-0,5	148,56	4,2
	-Aspen(77)	100,0	-0,5	108,56	-11,1	120,27	-15,6
	Valeur exp.	100,53		122,93		142,52	
Volume molaire: $V_m(\text{cm}^3/\text{gmole})$	-Rapport M/d	140,40	1,6	161,27	0,7	186,26	0,9
	-Riazi-Daubert(80)	141,65	-0,7	162,42	1,2	187,21	1,5
	Valeur exp.	142,63		160,21		184,53	
Tension superficielle: $\gamma(\text{dynes/cm})$	-Gomez	23,26	-1,4	30,19	11,1	34,58	30,9
	-Bondi	22,12	-6,2	23,91	12,0	26,36	-0,2
	Valeur exp.	23,58		27,18		26,42	
Viscosité cinématique: $\nu(\text{Cst})$ à 100°F	-Abbott et al.	0,3028	-14,7	0,1847	-77,0	--	--
	-Beg-Amin-Hussain	0,5331	50,2	0,9019	12,0	0,9844	-11,8
	-TWU	0,5805	63,5	0,7425	-7,8	1,7470	56,5
	Valeur exp.	0,3550		0,805		1,116	
Point d'aniline: $PA(^{\circ}\text{C})$	-Robert	92,95	21,5	87,92	31,2	83,97	8,2
	Valeur exp.	76,5		67,0		77,6	
Température critique: $T_c(^{\circ}\text{C})$	-Riazi-Daubert(80)	278,54	-0,6	316,19	-0,7	356,49	0,09
	-Lee-Kesler	274,18	-2,2	312,36	-1,9	352,64	0,99
	-Eaton-Porter	274,19	-2,2	314,66	-1,1	357,50	0,38
	Penn-State	264,90	-5,5	312,79	-1,7	362,19	1,7
	-Watanasiri et al.	290,11	3,5	297,82	-6,4	304,72	14,4
	Valeur exp.	280,22		318,31		356,16	

Pression critique: Pc(atm)	-Cavett	29,82	-5,4	26,93	-4,6	23,88	3,6
	-Lee-Kesler	33,09	5,0	30,13	6,8	27,27	18,3
	-Riazi-Daubert(80)	29,39	-6,7	25,56	-9,4	28,09	-4,2
	-Watanasiri et al.	29,74	-5,6	24,16	-14,4	19,18	-16,8
	Valeur exp.		31,51		28,22		23,05
Volume critique: Vc(cm ³ /gmole)	-Watanasiri et al.	420,69	7,7	497,21	9,2	587,80	6,9
	-Riazi-Daubert(80)	395,78	1,3	396,64	-12,9	398,11	27,6
	-Riedel	401,30	2,7	463,70	1,9	544,91	-0,9
	Valeur exp.		390,63		455,16		550,11
Enthalpie de vaporisation: ΔHvap.(cal/g)	-Riazi-Daubert(80)	77,12	-0,9	83,50	15,6	92,93	39,4
	-Riazi-Daubert(87)	75,89	-2,5	84,38	16,8	93,93	40,9
	-Nerst-Bingham	77,07	-1,0	72,62	0,5	68,34	2,5
	-Bradford-Thodos	78,84	1,2	73,51	1,7	68,26	2,5
	Valeur exp.		77,88		72,25		66,67
Chaleur spécifique: Cp(cal/g.°C)	-Fallon-Watson	0,5595	-8,3	0,5873	-11,0	0,6193	11,5
	-API	0,3052	-50,0	0,3361	-49,1	0,3730	-46,7
	Valeur exp.		0,6100		0,6600		0,7000

Commentaire:

Les propriétés expérimentales ont été déterminées, dans le cas de ces fractions pétrolières, par la loi d'additivité, à partir de l'analyse CPG, sauf pour la masse molaire (par cryométrie) et la viscosité (par analyse au viscosimètre).

On remarque toujours que la viscosité et la chaleur spécifique ne sont pas bien estimées; Cependant l'erreur, pour les deux cas est d'environ 10%, contrairement au cas des corps purs, pour lesquels elle plus élevée. Pour les autres propriétés, la plupart des corrélations sont bonnes.

V. Utilisation de la loi des états correspondants et de l'équation d'état SRK.

La loi des états correspondants, appliquée à des mélanges inconnues (fractions pétrolières) permet, par analogie avec des corps purs fictifs, généralement des paraffines, d'approcher les propriétés de ce mélange (correspondance des états dans des conditions où les paramètres réduits sont les mêmes).

L'une des équations classiques permettant d'approcher les propriétés est l'équation de PITZER[19]:

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

Les valeurs de $Z^{(0)}$ et de $Z^{(1)}$ ont été tabulées par cet auteur et par différents autres chercheurs, en fonction des propriétés réduites (P_r et T_r). Les propriétés thermodynamiques d'excès ont été corrélées de la même façon.

Pour la représentation de l'équation de PITZER sur un calculateur numérique, LEE et KESLER [20] ont proposés une nouvelle expression de l'équation de PITZER en utilisant un corps de référence (le n-octane). L'équation est de la forme:

$$Z = Z^{(0)} + (\omega/\omega^{(0)}) \cdot (Z^{(1)} \cdot Z^{(0)})$$

où: $Z^{(0)}$ et $\omega^{(0)}$ représentent le facteur de compressibilité et le facteur acentrique du fluide de référence ($\omega^{(0)} = 0,3978$). $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ sont déterminés à partir de la forme réduite de l'équation d'état de BENNETT-WEBB-RUBIN(BWR). Les constantes de cette équation ont été tabulées par LEE et KESLER, et pour le corps simple: $Z^{(0)}$, et pour le corps de référence: $Z^{(1)}$. [11],[20],[22].

A titre d'exemple, nous appliquons ce types d'équations au calcul de la chaleur de vaporisation de la fraction 13 du brut HRS162. L'expression de calcul est:

$$\Delta H_{\text{vap.}} = (H^* - H) + \int C_p^* \cdot dT$$

avec: $H^* - H$: propriété d'excès à la température d'ébullition et 1atm.

C_p^* : Chaleur spécifique du gaz parfait.

Les résultats sont:

$\Delta H_{\text{vap.}}$ (calculée)	= 68,65 cal/g
$\Delta H_{\text{vap.}}$ (exp.)	= 77,88 cal/g.
erreur	= -11,9%.

L'écart peut être considéré comme satisfaisant du fait que nous avons assimilé notre fraction à un corps pur.

En utilisant l'équation d'état SRK pour le calcul des propriétés thermodynamiques de la fraction pétrolière, nous assimilons celle-ci à un mélange ternaire de composition XP,XN,XA. Les constantes de l'équation d'état sont calculés en estimant les propriétés pseudo-critiques de chaque constituant. Des résultats pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation, à titre d'exemple, pour la fraction 13 du brut algérien HRS162. Celle-ci est calculée à partir des enthalpies des deux phases liquide et vapeur.

$H(\text{liquide}) = 111,482 \text{ cal/g}$, $H(\text{vapeur}) = 197,73 \text{ cal/g}$.

$\Delta H_{\text{vap}} = 86,248 \text{ cal/g}$

erreur = -4,9%.

On remarque que l'estimation est meilleure dans ce cas.

CONCLUSION

Un logiciel de calcul des propriétés des fractions pétrolières a été proposé. C'est un outil très pratique pour l'estimation des propriétés des fractions pétrolières avec des erreurs plus ou moins acceptables, ne nécessitant, comme valeurs expérimentales qu'une distillation TBP.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: M.R.Riazi, T.E.Daubert. Hydrocarbon Processing. 115-116, March (1980).
- [2]: M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 25, 1009-1015, (1986).
- [3]: Penn-State cité par S.A.Newman. Hydrocarbon Processing. Sept. (1987).
- [4]: Aspen cité par [3]
- [5]: J.V.Gomez. Oil and Gas Journal, Technology. 68, Dec.7 (1987).
- [6]: Hwang, Tsonopoulos, Cunningham, Wilson. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 21,127-134, (1982).
- [7]: M.M.Abbott, T.G.Kaufman, L.Daumash. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol.49, June(1971).
- [8]: S.A.Beg, M.B.Amin, I.Hussain. The Chem. Eng. J., 38, 123-136, (1988).
- [9]: C.H.Twu. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 24, (1985).
- [10]: Robert cité par C.E.Chitour. "Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières". Tome 2. Ed. OPU, (1983).
- [11]: W.C.Edminster, B.IK.Lee. "Applied Hydrocarbon Thermodynamics". Vol.1, Second Edition, by Gulf publishing Company. (1988).
- [12]: Penn-State cité par K.S.Pedersen, P.Thomassen et A.Fredunslund. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 23, 163-170, (1984).
- [13]: S.Watanasiri, V.H.Owens, K.E.Starling. Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev., n°24, (1985).
- [14]: C.E.Spencer, T.E.Daubert. Aiche Journal. Vol.19, n°3, 482-485, May(1973).
- [15]: M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.Eng.Chem.Res., 26, 755-759, (1987).
- [16]: C.L.Yaws, J.W.Miller, C.R. Shorr. Chem. Eng., 25, 131-133, October (1976).
- [17]: O.A. Hougen, K.M.Watson, R.A.Ragats. Chem.Process Principals, Tome1. Second edition, John Wiley. New York (1967).
- [18]: API research Project44 data. (1970).
- [19]: K.S.Pitzer, D.Z.Lippman, R.F.Curl, Jr, C.M.Huggins, D.E.Peterson. J.Am.Chem.Soc., 77, 3433, (1955).
- [20]: B.L.Lee, M.G.Kesler. Aiche J., 21, 510, (1975).
- [21]: P.Wuthier. "Le pétrole, raffinage et génie-chimique." Tome1. Ed. Technip, (1972).
- [22]: R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.K.Sherwood. "The properties of gases and liquids". Ed. Mc Graw Hill, (1977).
- [23]: O.Kitous. Thèse de Magister, dirigée par C.E.Chitour. ENP, Génie-Chimique. (1990).
- [24]: V.Proskoriakov, A.Drabkine. "La chimie du pétrole et du gaz". Traduction française. Ed. MIR, (1983).
- [25]: F.Boudjellali. Thèse de Magister dirigée par C.E.Chitour. ENP, Génie-Chimique, (1991).
- [26]: M.Hezil, M.Belgacem. Projet de fin d'études, dirigé par C.E.Chitour. ENP, Génie-Chimique, (1994).

**ELABORATION D'UNE CORRELATION PERMETTANT DE
CALCULER LA COMPOSITION DES MELANGES
D'HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES :
APPLICATION A LA DETERMINATION DE PROPRIETES PHYSIQUES**

S. MERGHACHE, C.E. CHITOUR

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles.
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
10 Avenue Pasteur HASSEN BADI, Alger.

Mots clés : Corrélation, composition, mélange d'hydrocarbures, fractions pétrolières, propriétés physiques.

ملخص :

نظرا للصعوبات التي نتلقاها عندما نحسب تركيب الكسور البترولية عن طريق CPG أو GCMS ، نهدف معادلات تسمح بحسب التركيب الشامل (X_p, X_n, X_a) لكسر بترولي بدلالة خواص سهل الحصول عليها عن طريق التجارب .

Résumé :

Du fait des difficultés que nous rencontrerons lors de la détermination de la composition des fractions pétrolières par la chromatographie en phase gazeuse ou par la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse , nous proposons des corrélations permettant d'approximer la composition globale d'une fraction pétrolière , c'est-à-dire établir des relations liant la composition en paraffine, en naphène et en aromatique avec d'autres paramètres facilement accessibles expérimentalement .

Abstract :

The composition (X_p, X_n, X_a) determination of petroleum fractions by CPG or GCMS caused many difficulties, for avoiding these difficulties, we proposed correlations between X_p, X_n, X_a and others parameters which are determinated experimentally with a simple method.

I) INTRODUCTION:

Par suite du trop grand nombre d'individualité chimique présentée dans les pétroles bruts et des fractions pétrolières, l'identification de chaque composé en utilisant soit la chromatographie en phase gazeuse soit la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, s'avère une tâche difficile, voire impossible. On se contente alors de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant des méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance de quelques caractéristiques physiques facilement accessibles expérimentalement: indice de réfraction, densité, point d'aniline, etc...[1]

Parmi ces méthodes de calcul de la composition, nous avons la méthode de RIAZI-DAUBERT. [2]

Cette méthode consiste à déterminer moyennant connaissance d'autres paramètres tels que le rapport C/H, la specific gravity, et un paramètre m dépendant de l'indice de réfraction et la masse molaire pour les fractions légères ($M \leq 200$) et la réfractivité intercepte et le rapport C/H pour les fractions pétrolières lourdes ($M > 200$).

****Fractions pétrolières légères:**

$$X_p = 257.0 - 287.7 SG + 2.876 C/H$$

$$X_n = 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 m$$

$$X_a = 100.0 - (X_p + X_n)$$

****Fractions pétrolières lourdes:**

$$X_p = 198.42 - 27.722 R_i - 15.643 C/H$$

$$X_n = 59.77 - 76.1745 R_i + 6.8048 C/H$$

$$X_a = 100.0 - (X_p + X_n)$$

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

Pour la détermination de C/H, nous avons :

$$70 \leq M \leq 300 \text{ g}$$

$$C/H = 17.220 \text{ EXP}(8.25 \cdot 10^{-3} \text{ Teb} + 16.94 \text{ SG} - 6.94 \cdot 10^{-3} \text{ Teb SG}) \text{ Teb}^{-2.725} \text{ SG}^{-6.788}$$

$$300 \leq M \leq 600$$

$$C/H = 3.408 \cdot 10^{-22} \text{ EXP}(4.684 \cdot 10^{-3} \text{ Teb} + 103.12 \text{ I} - 0.0152 \text{ Teb I}) \text{ Teb}^{-9.786} \text{ I}^{-21.567}$$

avec :

$$n = ((1 + 2 I) / (1 - I))^{1/2}$$

En procédant de la même façon, nous avons établi des corrélations permettant le calcul de la composition globale (X_p , X_n , X_a) des fractions pétrolières prenant en considération d'autres paramètres facilement accessibles expérimentalement, dont deux sont nouveaux; le point de cyclohexane et le point de décane.

II) ETABLISSEMENT DES DIFFERENTES CORRELATIONS :**II.1 Présentation de deux nouveaux paramètres PC et PD :**

Le point d'aniline PA représente la plus basse température à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles. La rupture de cette miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble. [3]

Le point de cyclohexane PC et le point de décane PD, sont aussi des températures de miscibilité dans le cyclohexane et le décane.

II-2 Description de la méthode de mesure:

Pour déterminer les points d'aniline, de cyclohexane, et de décane d'un produit donné (corps pur, mélange de corps purs ou fraction pétrolière), nous avons utilisé un dispositif analogue à celui du point d'aniline qui fait l'objet d'une norme d'analyse.[4]

II-3 Résultats expérimentaux :

Nous avons mesuré les points d'aniline, de cyclohexane et de décane de quelques hydrocarbures purs de différentes familles, de certains mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS162. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Tableau 1 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des hydrocarbures purs .

Corps purs	Teb (°K)	d	PA (°C)	PC (°C)	PD (°C)
Paraffines					
n-hexane	341.72	0.6600	68.0	13.0	-12.7
n-heptane	371.40	0.6840	71.0	18.0	-10.0
n-octane	398.70	0.7070	72.0	21.7	-8.0
n-nonane	423.80	0.7220	75.0	26.0	-7.0
n-décane	447.00	0.7340	78.0	30.0	-
n-undécane	468.78	0.7440	81.0	33.3	-
n-dodécane	489.28	0.7530	84.0	36.5	-
n-tridécanne	509.50	0.7570	87.0	39.8	-
n-hexadécane	559.50	0.7730	94.0	-	-
n-heptadécane	578.80	0.7780	97.0	-	-
n-nonadécane	603.00	0.7860	104.0	-	-
n-docosane	651.00	0.7980	110.0	-	-
n-tétracosane	676.00	0.8100	114.0	-	-
n-octacosane	715.00	0.8120	122.0	-	-
Naphtènes					
cyclohexane	353.72	0.7840	35.0	-	26.0
méthylcyclohexane	373.90	0.7700	40.0	20.0	28.0
cyclooctane	422.50	0.8350	48.0	24.0	44.0
décaline	458.50	0.8900	55.0	42.7	46.0
Aromatiques					
benzène	353.10	0.8800	-19.0	42.7	14.0
toluène	383.60	0.8670	-	45.3	17.50
ethylbenzène	409.10	0.8600	-	48.0	35.0
m-xylène	412.20	0.8640	2.0	45.3	35.0
o-xylène	417.50	0.8800	-	48.0	36.0
p-xylène	411.40	0.8600	-2.5	45.3	36.0
propylbenzène	432.20	0.8620	-	50.0	42.0
naphthalène	491.00	1.0100	30.0	75.0	50.0
tétradécylbenzène	623.00	0.8560	25.0	-	-
octadécylbenzène	653.00	0.8560	50.0	-	-
5-phénylhexacosane	693.00	0.8530	75.0	-	-

Tableau 2 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des mélanges d'hydrocarbures.

Mélange	xp (%)	xn (%)	xa (%)	Teb (°K)	d	PA (°C)	PC (°C)	PD (°C)
1	10.0	30.0	60.0	352.15	0.8292	-40.0	35.4	36.8
2	20.0	30.0	50.0	387.32	0.8155	-18.0	36.0	35.0
3	30.0	30.0	40.0	349.87	0.7852	4.0	36.7	33.3
4	40.0	30.0	30.0	400.00	0.7889	26.0	37.3	31.5
5	50.0	30.0	20.0	406.34	0.7756	39.7	36.0	24.0
6	60.0	30.0	10.0	412.68	0.7623	38.0	35.3	20.0
7	05.0	40.0	55.0	350.88	0.7426	-11.0	-14.0	35.7
8	05.0	60.0	35.0	352.90	0.8114	14.8	-7.0	26.3
9	05.0	20.0	75.0	352.26	0.8498	-21.0	-14.0	36.3
10	50.0	50.0	0.0	347.72	0.7220	47.0	-20.0	36.0
11	30.0	70.0	0.0	350.12	0.7468	30.0	-17.0	40.7
12	70.0	30.0	0.0	345.32	0.6972	47.3	-23.0	26.0
13	50.0	0.0	50.0	347.41	0.7700	17.0	16.4	30.0
14	30.0	0.0	70.0	349.69	0.814	1.0	28.0	40.0
15	70.0	0.0	30.0	345.13	0.726	51.8	30.0	23.7
16	0.0	50.0	50.0	353.41	0.832	-6.0	-24.0	35.3
17	0.0	30.0	70.0	353.29	0.8512	-16.0	-4.0	36.0
18	0.0	70.0	30.0	353.53	0.8128	19.8	-17.0	23.0

Tableau 3 : Points d'aniline, de cyclohexane et de décane des fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

Fraction pétrolière	Tmax (°C)	Sp.Gr.	PA (°C)	PC (°C)	PD (°C)
9	82.0	0.7172	-	40.0	-
10	86.0	0.7166	-	45.3	-
11	90.0	0.7162	64.0	-	-
12	94.0	0.7188	70.3	-	-
13	98.0	0.7232	76.5	-	-
14	102.0	0.7279	76.5	-	-
15	106.0	0.7284	76.5	-	-
16	110.0	0.7286	82.8	-	-
17	114.0	0.7289	76.5	-	-
18	118.0	0.7297	71.7	-	-
19	122.0	0.7322	66.8	-	-
20	126.0	0.7369	63.3	28.0	12.0
21	130.0	0.7426	60.7	29.0	12.0
22	134.0	0.7468	67.0	30.0	12.0
23	138.0	0.7493	68.0	30.2	12.0
24	142.0	0.7502	68.0	34.5	10.7
25	146.0	0.7532	68.0	36.7	10.0
26	150.0	0.7558	66.7	38.0	7.3
27	154.0	0.7592	68.5	46.0	6.3
28	158.0	0.7618	68.0	26.7	3.7
29	162.0	0.7650	66.3	20.0	-0.3
30	166.0	0.7667	84.0	23.3	-2.0
31	170.0	0.7700	84.0	26.7	-2.7
32	174.0	0.7700	77.6	24.7	-4.3
33	178.0	0.7709	71.0	22.7	-4.3
34	182.0	0.7730	72.0	26.0	-9.3
35	186.0	0.7753	85.0	25.3	-9.3
36	190.0	0.7773	77.0	24.6	-9.3
37	194.0	0.7795	74.0	24.0	-12.0
38	198.0	0.7817	73.7	5.3	-12.3
39	202.0	0.7838	75.0	8.0	-13.0
40	206.0	0.7853	70.0	35.3	-12.7
41	210.0	0.7866	85.0	18.7	-12.7
42	216.0	0.7959	88.0	18.7	-19.3
43	225.0	0.7970	76.2	25.3	-17.7
44	235.0	0.8010	81.0	4.0	-18.0
45	245.0	0.8064	79.0	28.0	-20.0
46	255.0	0.8104	95.0	29.3	-24.5
47	265.0	0.8149	80.0	24.7	-29.0
48	275.0	0.8210	86.0	30.0	-32.0
49	285.0	0.8222	85.7	24.0	-21.3
50	295.0	0.8256	98.0	38.0	-19.0
51	305.0	0.8347	98.0	39.6	-16.5
52	315.0	0.8332	85.2	41.2	-14.0
53	325.0	0.8366	90.7	41.0	-6.3
54	335.0	0.8407	87.9	36.7	-8.3
55	345.0	0.8437	107.0	64.5	40.0
56	355.0	0.8470	101.7	31.3	-
57	365.0	0.8539	88.9	25.0	40.3
58	375.0	0.8512	110.0	-	-

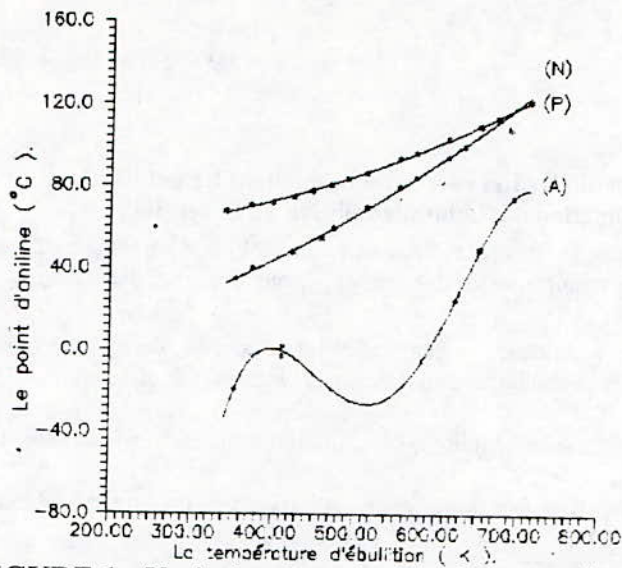


FIGURE 1 : Variation du point d'aniline avec la température d'ébullition pour les corps purs.

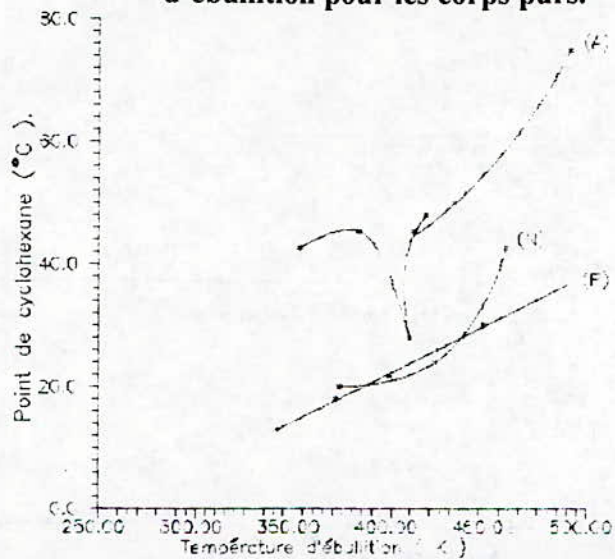


FIGURE 2 : Variation du point de cyclohexane avec la température d'ébullition pour les corps purs.

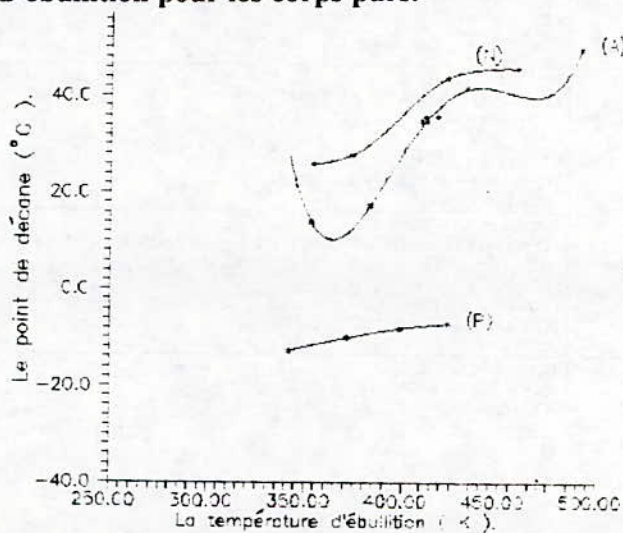


FIGURE 3 : Variation du point de décane avec la température d'ébullition pour les corps purs.

II-4 Etablissement de différentes corrélations donnant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane en fonction du point d'ébullition ou la densité :

• La méthode de travail a nécessité l'utilisation d'un microordinateur et différents logiciels (grapher, sgplus), ainsi que les données expérimentales citées ci dessus.

1. Corps purs :

Les courbes obtenues en traçant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane en fonction de la température d'ébullition données sur les figures 1,2 et 3, elles reflètent l'allure de la famille d'hydrocarbures.

Ces courbes sont représentées par les équations citées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Equations proposées donnant les points d'aniline, de cyclohexane et de décane pour les corps purs de différentes familles d'hydrocarbures .

Familles	Points	Equations	Ecart (%)
Paraffine	Point d'aniline en (°C)	$60 \leq \text{Teb} \leq 440 \text{ °C}$ PA = $4.28128 + 0.45083 \text{ Teb} - 0.0011985 \text{ Teb}^2 + 1.24809 \cdot 10^{-6} \text{ Teb}$ Cf = 1.00	8.44
		$0.6600 \leq d \leq 0.7860$ PA = $1276.14 - 3581.4 d + 2655.84 d^2$ Cf = 0.99	1.25
	Point de cyclohexane en (°C)	$69 \leq \text{Teb} \leq 174 \text{ °C}$ PC = $-41.5318 + 0.159566 \text{ Teb}$ Cf = 1.00	0.87
		$0.6600 \leq d \leq 0.7340$ PC = $-720868 + 4111680 d - 8788690 d^2 + 8343500 d^3 - 2968140 d^4$ Cf = 1.00	2.15
	Point de décane en (°C)	$69 \leq \text{Teb} \leq 174 \text{ °C}$ PD = $-102.977 + 0.420578 \text{ Teb} - 0.000457912 \text{ Teb}^2$ Cf = 1.00	0.55
		$0.6600 \leq d \leq 0.7220$ PD = $-334.066 + 848.136 d - 547.301 d^2$ Cf = 1.00	0.04
Naphène	Point d'aniline en (°C)	$81 \leq \text{Teb} \leq 360 \text{ °C}$ PA = $-30.1681 + 0.18567 \text{ Teb}$ Cf = 1.00	5.92
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ PA = $-79.1753 + 150.831 d$ Cf = 0.9	5.49
	Point de cyclohexane en (°C)	$81 \leq \text{Teb} \leq 186 \text{ °C}$ PC = $805.493 - 4.0328 \text{ Teb} + 0.005167 \text{ Teb}^2$ Cf = 1.00	0.00
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ PC = $1464.59 - 3662.88 d + 2320.51 d^2$ Cf = 1.00	0.00
	Point de décane en (°C)	$100 \leq \text{Teb} \leq 186 \text{ °C}$ PD = $3942.67 - 29.9476 \text{ Teb} + 0.0755752 \text{ Teb}^2 - 6.28018 \cdot 10^{-5} \text{ Teb}$ Cf = 1.00	0.04
		$0.7700 \leq d \leq 0.8900$ PD = $-1188.73 + 2787.52 d - 1572.69 d^2$ Cf = 0.92	1.70
	Point d'aniline en (°C)	$80.1 \leq \text{Teb} \leq 420.0 \text{ °C}$ PA = $-66.2885 - 0.0255131 \text{ Teb} + 0.000451 \text{ Teb}^2$ Cf = 0.99	

Aromatique		$0.8500 \leq d \leq 1.010$ $PA = 8133.3 - 17663.6 d + 9545.08 d^2$ $Cf = 1.00$	
	Point de cyclohexane en (°C)	$80.1 \leq Teb \leq 218.0 \text{ °C}$ $PC = -68867.2 + 674.842 Teb - 2.46515 Teb^2 + 0.0039797 Teb^3 - 2.3948 \cdot 10^{-6} Teb^4$ $Cf = 0.81$	6.48
		$0.8500 \leq d \leq 1.010$ $PC = 2759.07 - 5976.73 d + 3286.4 d^2$ $Cf = 0.92$	5.16
	Point de décane en (°C)	$80 \leq Teb \leq 218 \text{ °C}$ $PD = 51824.3 - 497.974 Teb + 1.78369 Teb^2 - 0.00282267 Teb^3 + 1.66619 \cdot 10^{-6} Teb^4$ $Cf = 1.00$	2.05
		$0.8600 \leq d \leq 1.010$ $PD = 4032.14 - 8670.83 d + 4681.33 d^2$ $Cf = 0.50$	29.22

d : densité à 20 °C;
 Teb : température d'ébullition en degrés C;
 Cf : facteur de corrélation .

Exemple de calcul :

L'application des équations proposées en fonction de la température d'ébullition pour les quelques corps purs , donne les résultats représentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Résultats obtenus par les corrélations proposées .

Corps	Point d'aniline (°C)			Point de cyclohexane (°C)			Point de décane (°C)		
	PA cal.	PA exp.	écart(%)	PC cal.	PC exp.	écart (%)	PD cal.	PD exp	écart(%)
n-hexane	68.19	68.0	0.28	13.0	13.0	0.00	-12.7	-12.7	0.00
n-nonane	75.09	75.0	0.12	26.1	26.0	0.35	- 7.0	- 7.0	0.39
méthylcyclohexane	39.25	40.0	1.88	20.0	30.0	0.00	28.0	28.0	0.04
cyclooctane	48.28	48.0	0.58	24.0	24.0	0.00	44.0	44.0	0.03
benzène	-19.07	-19.0	0.37	42.7	42.2	1.22	14.0	14.0	0.84
toluène	-	-	-	45.3	43.3	4.48	17.9	17.5	2.37
naphtalène	29.91	30.0	0.30	75.0	73.7	1.78	50.3	50.0	0.51

2. Fractions pétrolières :

La variation des points d'aniline et de décane vis à vis de la température et de la specific gravity est représentée par les équations données dans le tableau 6.

TABLEAU 6 : Corrélations empiriques donnant les points d'aniline et de décane pour les fractions pétrolières.

Points d'aniline et de décane	Equations
point d'aniline	$Teb \leq 375 \text{ °C}$ $PA(°C) = 32.7632 \exp(0.00178607 Teb (\text{°K}))$ Erreur max = 15.18 % Erreur min = 0.22 % Erreur moy = 5.97 %
	$Sp.Gr. \leq 0.8539$ $PA(°C) = 3.54184 \exp(3.93098 Sp.Gr.)$ Erreur max = 14.32 % Erreur min = 0.44 % Erreur moy = 5.94 %

point de décane	$T_{eb} \leq 375 \text{ } ^\circ\text{C}$ $PD (\text{ } ^\circ\text{C}) = -61.5281 + 1.70842 T_{eb}(\text{ } ^\circ\text{C}) - 0.01154 T_{eb}^2 + 2.11105$ $10^{-5} T_{eb}^3$ $Cf = 0.88$
	$Sp.Gr. \leq 0.8539$ $PD (\text{ } ^\circ\text{C}) = -121784 + 472576 Sp.Gr. - 610172 Sp.Gr. ^2 + 262125$ $Sp.Gr. ^3$ $Cf = 0.86$

T_{eb} : température d'ébullition moyenne (T_{mav});

Sp.Gr : specific gravity.

Ces corrélations sont proposées pour les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162, mais elles pourront être étendues à d'autres pétroles bruts.

L'obtention d'une corrélation donnant le point de cyclohexane en fonction de la température d'ébullition ou la specific gravity n'était pas possible, vue le nuage de points obtenu quand nous avons porté ce dernier en fonction de la température d'ébullition ou la specific gravity.

Exemple de calcul :

L'application des corrélations proposées aux fractions pétrolières 20, 35 et 40 donne les résultats du tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs du point de décane obtenus par les corrélations proposées .

Fraction pétrolère	Valeurs expérimentales(°C)	PD = F (T_{eb})		PD = F (Sp.Gr.)	
		PD cal..	écart (%)	PD cal.	écart (%)
20	12.0	12.8	6.25	10.7	11.0
35	-9.3	-7.2	23.01	-7.3	21.18
40	-12.7	-14.8	16.22	-15.86	24.88

D'après ces résultats, la corrélation donnant le point de décane en fonction de la température d'ébullition donne des résultats meilleurs à ceux obtenus à partir de la corrélation donnant le point de décane en fonction de la specific gravity .

Etant donné que la plupart des fractions pétrolières possèdent des points d'aniline élevés, des points de cyclohexane moyens et des points de décane faibles, leurs teneurs en paraffines, en naftènes et en aromatiques sont importantes, moyennes et faibles respectivement .

III) ETABLISSEMENT DES DIFFERENTES CORRELATIONS DONNANT LA COMPOSITION GLOBALE (X_p, X_n, X_a) D'UNE FRACTION PETROLIERE EN FONCTION DE QUELQUES PROPRIETES ACCESSIBLES EXPERIMENTALEMENT:

Pour la réalisation de cette étude, nous avons besoin des méthodes de raisonnement mathématiques et des données expérimentales (la connaissance de la composition globale et les propriétés accessibles expérimentalement).

III-1 Outil mathématique : [5], [6]

En pratique, il arrive souvent que l'on mette en évidence une relation entre deux ou plusieurs variables et que l'on souhaite exprimer cette relation sous forme mathématique en déterminant une équation qui relie ces variables.

Une première étape consiste à recueillir les données correspondantes aux différentes valeurs de la variable, supposons par exemple qu'il existe une relation linéaire entre une variable X

dépendante de m variables indépendantes ou dépendantes $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$, nous cherchons alors une équation de la forme :

$$X = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m \quad (1)$$

Cette équation représente une régression multilinéaire de X sur $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$;

Pour déterminer l'expression de l'équation (1), il faut trouver les valeurs des constantes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, en utilisant la méthode des moindres carrés qui conduit à la résolution du système d'équations suivant :

$$\left[\begin{array}{l} \sum X_i = a_0 + a_1 \sum X_{1i} + a_2 \sum X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{mi} \\ \sum X_{1i} = a_0 \sum X_{1i} + a_1 \sum X_{1i}^2 + a_2 \sum X_{1i} X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{1i} X_{mi} \\ \sum X_{2i} X_i = a_0 \sum X_{2i} X_i + a_1 \sum X_{2i} X_{1i} + a_2 \sum X_{2i}^2 + \dots + a_m \sum X_{2i} X_m \\ \dots \\ \sum X_{mi} X_i = a_0 \sum X_{mi} + a_1 \sum X_{mi} X_{1i} + a_2 \sum X_{mi} X_{2i} + \dots + a_m \sum X_{mi}^2 \end{array} \right]$$

où n désigne le nombre de points expérimentaux .

Pour déterminer la précision de l'équation (1), nous calculons en plus des constantes de la régression $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, les termes suivants :

- L'erreur absolue moyenne [2], défini par la formule :

$$E_a = (\sum X_e - X_t) / n$$

- L'erreur type d'estimation [7], défini par la formule :

$$E_t = ((\sum (X_e - X_t)^2) / (n - m - 1))^{0.5}$$

- Le facteur de corrélation [7], définie par la formule :

$$C_f = ((\sum (X_t - X)^2) / (\sum (X_e - X)^2))^{0.5}$$

où :

X_e : valeur expérimentale;

X_t : valeur estimée de X ;

X est donnée par la formule :

$$X = (\sum X_e) / n$$

La détermination de l'expression (1) nécessite l'utilisation d'un programme permettant de résoudre le système d'équations cité ci dessus.

La corrélation obtenue est acceptable si et seulement si les valeurs de E_a et E_t obtenues sont minimales et la valeur obtenue de C_f est proche de 1.

III-2 Données expérimentales :

III-2.1 Variables dépendantes :

Les variables dépendantes sont les compositions en paraffines, en naphènes et en aromatiques, ces dernières sont déterminées pour :

- Mélanges de corps purs :

Les mélanges de corps purs sont préparés selon les compositions voulues;

- Fraction pétrolières issues du pétrole brut HRS 162:

La détermination de la composition globale de la fraction pétrolière est faite par CPG.

III-2.2 Variables indépendantes :

Les variables indépendantes sont la densité ou la specific gravity, l'indice de réfraction et les points d'aniline, de cyclohexane et de décane. Les indices de réfraction sont déterminés en utilisant un réfractomètre d'ABBE . Les densités (ou Sp.Gr.) sont déterminées en utilisant un densimètre électronique ou un pycnomètre.

III-3 Résultats de la régression multilinéaire :

Par analogie à la méthode n.d.PA. de détermination de la composition, nous proposons deux autres méthodes à savoir : les méthodes n.d. PC et n.d.PD. Ces méthodes consistent à déterminer des relations liant la composition globale aux paramètres PC ou PD, n et d de la façon suivante :

$$X_i = a_0 + a_1 PC + a_2 d + a_3 n \quad \text{avec } i = p, n, a. \quad (2)$$

$$X_i = a_0 + a_1 PD + a_2 d + a_3 n \quad \text{avec } i = p, n, a. \quad (3)$$

III-3.1 Application de la régression aux mélanges de corps purs :

Cette régression est faite sur 18 mélanges binaires et ternaires (déjà cités dans le tableau 2).

Les résultats obtenus sont :

1. Corrélation en fonction du point de cyclohexane PC.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 8.

TABLEAU 8 : Valeurs des paramètres de la regression multilinéaire faite sur PC/ d et n (ndPC).

nature du mélange	X_i	a_0	a_1	a_2	a_3	Ea	Et	Cf
mélanges ternaires et binaires	Xp	1027.916	0.4221878	-124.9773	-626.5566	7.65	9.79	0.94
	Xn	447.82	-0.4685181	252.8396	-422.0666	14.2	18.8	0.62
	Xa	-1375.725	0.0463307	-127.8577	1048.612	7.71	10.2	0.93
mélanges binaires	Xp	-1789.60	0.0027450	-1716.166	2198.241	0.05	0.07	1.00
	Xn	5004.314	-0.0092683	2883.649	-5024.128	0.11	0.17	1.00
	Xa	-3113.381	0.0068169	-1166.733	2824.553	0.06	0.11	1.00
mélanges ternaires	Xp	1309.753	0.2650263	-13.50669	-881.0444	5.46	9.70	0.93
	Xn	546.2172	-0.3193273	16.53704	-357.8276	6.58	11.7	0.57
	Xa	-1755.754	0.0542381	-2.982198	1238.697	1.12	1.95	0.99

Exemple de calcul : l' application de ces corrélations sur des mélanges de corps purs dont la composition est connue à donné les résultats suivants (tableau 9)

TABLEAU 9 : Résultats de l'application des corrélations proposées sur des mélanges d'hydrocarbures.

mélanges	composition expérimentale (%)	composition calculée (%)
mélange binaire	50.00	49.91
	50.00	50.20
	0.00	-0.11
mélange ternaire	30.00	31.17
	30.00	28.58
	40.00	40.25

2. Corrélation en fonction du point de décane PD :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 10.

TABLEAU 10 : Valeurs des paramètres de la regression multilinéaire faite sur PD/ d et n (ndPD).

nature du mélange	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
mélanges ternaires et binaires	Xp	885.37	-0.6349673	-136.3419	505.2199	10.9	14.8	0.84
	Xn	552.2839	0.3381025	254.687	-505.596	15.4	22.4	0.28
	Xa	-1337.63	0.2968819	-118.3335	1010.79	7.6	10.1	0.93
mélanges binaires	Xp	-1799.385	0.0042464	-1721.786	-1721.77	0.05	0.08	1.00
	Xn	5036.404	-0.0093318	2901.9090	-5056.14	0.12	0.18	1.00
	Xa	3137.217	0.0051036	-1180.234	2848.337	0.07	0.10	1.00
mélanges ternaires	Xp	2339.597	1.44391	90.841	-1674.55	5.52	10.5	0.92
	Xn	-680.9322	-1.709697	-108.3744	587.7356	6.61	2.12	0.45
	Xa	-1558.124	0.266705	17.58858	1086.391	1.09	2.12	1.00

Exemple de calcul : l'application des corrélations proposées à certains mélanges d'hydrocarbures a donné les résultats représentés dans le tableau 11.

TABLEAU 11 : Résultats de l'application des corrélations proposées sur des mélanges d'hydrocarbures.

mélanges	composition expérimentale (%)	composition calculée (%)
mélange binaire	50.00	49.94
	50.00	50.13
	0.00	-0.06
mélange ternaire	10.00	11.09
	30.00	28.70
	60.00	60.21

III-3.2 Application de la regression linéaire aux fractions pétrolières :

Cette regression est faite sur les fractions pétrolières issues du pétrole brut HRS 162.

1. Corrélacion en fonction du point de cyclohexane :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12.

TABLEAU 12 : Valeurs des paramètres de la regression faite sur PC/ d et n (ndPC).

T _{mav} (° C)	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
126 ≤ T _{mav} ≤ 154	Xp	-5339.033	-0.634543	-3745.242	5784.973	5.01	7.85	0.73
	Xn	-799.4352	-0.288086	-34.0563	604.2126	1.58	3.41	0.41
	Xa	6225.559	0.924657	3769.667	-6375.067	3.67	6.00	0.75
154 < T _{mav} ≤ 202	Xp	334.7281	1.1108020	-240.9356	-78.71108	8.43	11.5	0.69
	Xn	708.8344	-7.542213	-78.26855	-428.803	4.31	6.36	0.64
	Xa	-997.5575	-3.562742	294.7836	558.3224	5.32	7.72	0.66
220 < T _{mav} ≤ 365	Xp	11078.48	0.2439067	5586.198	-10706.59	6.92	10.8	0.79
	Xn	-14556.32	0.1134076	-7371.363	14135.80	9.75	13.8	0.82
	Xa	-488.1732	-4.134969	-75.33826	405.6055	5.89	9.71	0.45

2. Corrélacion en fonction du point de décane :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13.

TABLEAU 13 : Valeurs des paramètres de la regression faite sur PD/ d et n (ndPD).

Tmav (° C)	Xi	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Ea	Et	Cf
126 ≤ Tmav ≤ 154	Xp	-5165.211	0.4528878	-4146.772	5855.856	5.14	8.16	0.72
	Xn	-727.6641	1.203694	169.7164	430.6859	1.49	3.00	0.60
	Xa	5979.512	-1.660637	3967.416	-6272.029	4.17	6.42	0.75
154 < Tmav ≤ 202	Xp	1971.135	-3.609287	-4212.093	921.3679	7.84	12.4	0.61
	Xn	-833.665	3.644459	3652.427	-1359.279	3.55	5.76	0.69
	Xa	-1091.579	-0.0292008	541.0919	485.6797	5.28	8.06	0.62
220 < Tmav ≤ 365	Xp	10783.36	0.0237780	5488.564	-10443.61	7.37	11.1	0.79
	Xn	-9898.057	-0.06698334	-4841.495	9520.386	8.29	12.0	0.56
	Xa	-3464.88	-0.0712838	-1717.276	3360.734	8.25	11.5	0.19

Exemple de calcul : l'application de cette corrélation à la fraction 20 issue du pétrole brut HRS 162 ayant pour température d'ébullition moyenne 126 ° C , pour Sp.Gr. 0.7369 et pour composition globale (73.00, 21.50, 5.50), nous a donné le résultats suivant :

Xp = 70.50, Xn = 21.26, Xa = 8.25 .

Commentaire :

Les regressions multilinéaires sur les mélanges binaires donnent des résultats meilleurs que celle faites sur les mélanges ternaires . La regression faite sur tous les mélanges donne généralement un résultat intermédiaire . Pour les fractions pétrolières, les corrélations proposées sont acceptables sauf celle nd PD pour les fractions pétrolières dont le point d'ébullition moyen est compris entre 220 et 365 ° C .

IV) CONCLUSION :

Nous avons proposé des corrélations empiriques donnant la composition globale des mélanges de corps purs ainsi que les fractions pétrolières. Ces corrélations sont basées sur la connaissance du point d'aniline et de deux nouveaux paramètres , le point de cyclohexane et le point de décane.

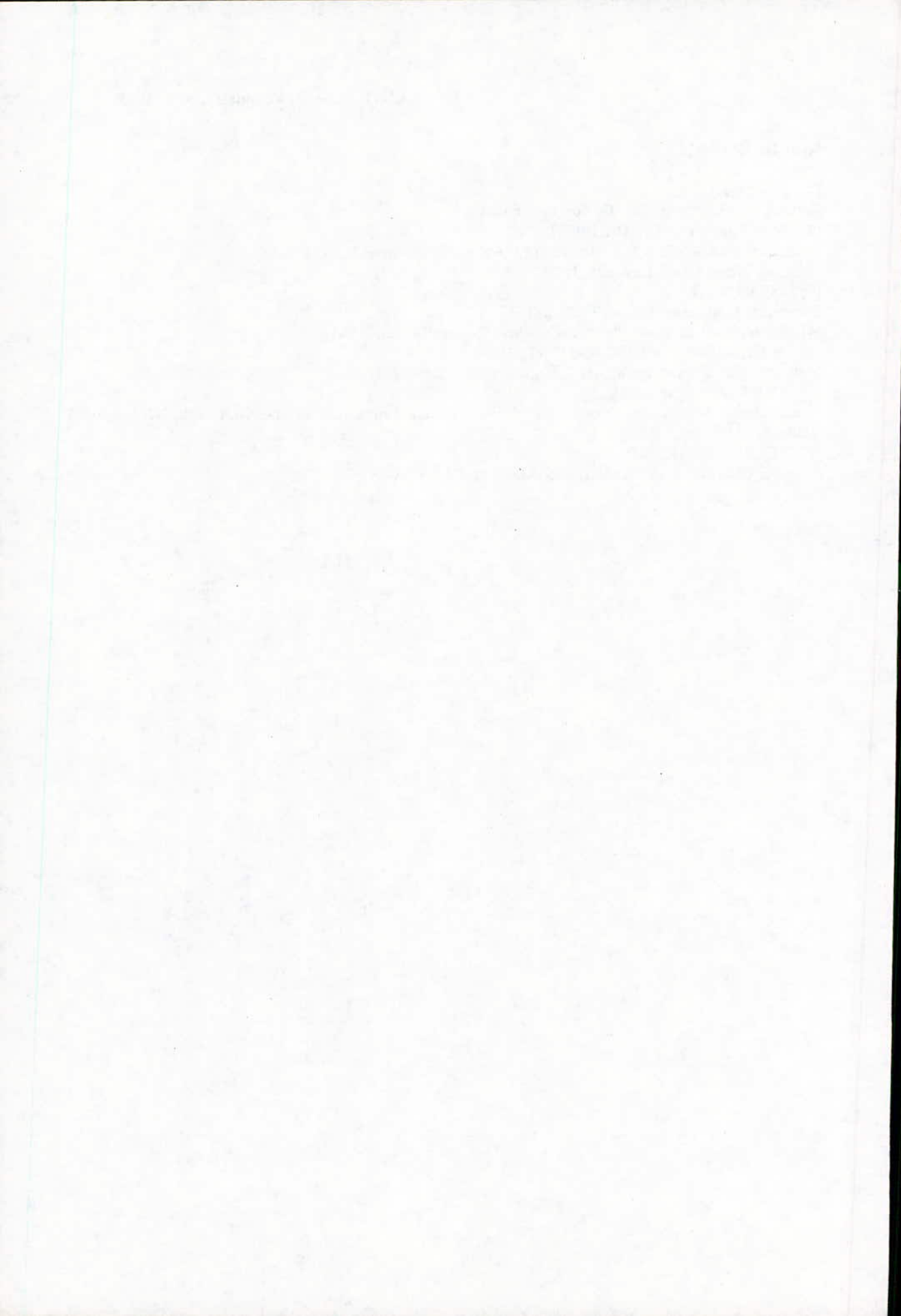
Dont le but d'éviter le maximum possible de l'expérience, nous avons essayé de trouver des relations liant les points d'aniline, de cyclohexane et du décane à la température d'ébullition ou à la specific gravity pour les corps purs et les fractions pétrolières.

NOTATION :

- Cf : coefficient de corrélation;
- d : densité (d₄²⁰);
- M : masse molaire;
- PA : point d'aniline;
- PC : point de cyclohexane;
- PD : point de décane;
- Sp.Gr. : specific gravity 60/ 60°F;
- Teb : température d'ébullition moyenne;
- Xp : composition en paraffine;
- Xn : composition en naphène;
- Xa : composition en aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] : P. WUITHIER,
Raffinage et Génie chimique, Edition Technip (1972).
- [2] : M.R. RIAZI and T.E. DAUBERT,
Prediction of Molecular - Type Analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids,
Ind. Eng. Process. Des. Dev. , 25, 1009-1015 (1986).
- [3] : J.C. GUIBET,
Carburants et Moteurs, Edition Technip (1987).
- [4] : Méthodes D'essais des Produits Pétroliers, Edition Technip (1964).
- [5] : A. GOURDIN et M. BOUMAH RAT,
Méthodes Numériques Appliquées, 2^{ième} Edition Lavoisier (1989).
- [6] : MURRAYR, SPIEGEL,
Probabilités et Statistiques : Cours et Problèmes, Série Schaum, Edition Mac Graw Hill, NEW-YORK (1983).
- [7] : PERRY and CHILTON,
Chemical Engineers Hand Book, Edition Mac Graw Hill, NEW-YORK (1984).



APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT POUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE FRACTIONS PETROLIERES D'UN PETROLE BRUT ALGERIEN

S. SATOR, F. BOUAMRA et C. E. CHITOUR

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département Génie Chimique, Ecole Nationale
Polytechnique, 10 Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger, Algérie.

ملخص:

عملنا هذا يمثل أولاً في بحث مرجعي لبعض المعادلات العالته التي صدرت
منذ مائة سنة (1873) VAN DER WAALS. يتبع ذلك اختياراً مفضلاً العالته
المطابقت مع المحررة العالته.
مما فائدة العالته طبقت لكسور بتروية المتحصل عليها عن التقطير الموائى لبترو
جزائري (HRS 162). هذه العالته أء كمتنا حسب عدد كبير من الخصيات الفزيائية
كالغلاش ثم بت العالته، التظالمية ومعامل تصحيح الفخط.
الكلمات الأساسية: المعادلات العالته كسور بتروية، غلاش ثم بت العالته.

Résumé:

Ce travail commence par une étude monographique sur les différentes équations d'état qui ont vu le jour depuis l'établissement de l'équation de VAN DER WAALS (1873). Il est suivi par le choix d'une équation adaptée au traitement des hydrocarbures.

Cette équation a été alors appliquée à des fractions pétrolières issues de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut Algérien (HRS 162), les grandeurs calculées étant les enthalpies d'excès et les coefficients de fugacité.

Cette étude nous a permis de reproduire un nombre important de propriétés physiques, ainsi que le flash isotherme; évitant ainsi les mesures expérimentales difficiles à réaliser.

Mots clés: Equation d'état, Fractions pétrolières, Flash isotherme, Enthalpie d'excès, Coefficient de fugacité.

Abstract:

This work begins by a monographic study of the different equations of state appeared after the equation of VAN DER WAALS (1873). A choice of the equation that suites the best the hydrocarbon treatment is then made.

This equation has been applied to petroleum fraction resulted from the atmospheric distillation of an Algerian crude oil (HRS 162). The calculated properties are the enthalpy departures function and the fugacity coefficient.

This study has allowed us to forecast an important number of physical properties, as well as the isothermal flash calculation, avoiding difficult experimental measurements.

Keywords: Equation of state, Petroleum fractions, Isothermal flash, Enthalpy departures, Fugacity coefficient.

I-Introduction:

Les fractions pétrolières sont des mélanges complexes dont les propriétés physiques peuvent être déterminées par différentes méthodes expérimentales. Toutefois, l'accès à ces méthodes est souvent onéreux. Pour palier à cette limitation, plusieurs équations empiriques sont proposées. La majorité de ces équations utilisent deux grandeurs facilement mesurables, la densité (specific gravity) et la température d'ébullition (boiling point). Ces méthodes donnent des résultats fiables dans la limite de leur validité. Cependant, une nouvelle approche a vu le jour, par l'utilisation d'une équation d'état pour calculer certaines propriétés. Cette méthode permet aussi de prévoir les équilibres de phases (équilibre liquide-vapeur). Ces équilibres sont d'une grande importance dans le cas d'opérations physiques de séparation telles que la distillation ou l'absorption, mais aussi de pouvoir simuler les conditions régnant au sein de la roche réservoir.

II-Etude monographique:

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherches par les thermodynamiciens depuis près d'un siècle. En effet, depuis que van der Waals (1873) [1] a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision.

II.1-Equations d'état cubiques:

Le terme *équation d'état cubique* sous entend que l'équation est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux et trois, La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par [2]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + wV^2} \quad (1)$$

Une forme équivalente de l'équation (1) est:

$$Z^3 - (1-B-uB)Z^2 + (A+wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (2)$$

avec

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4)$$

Nous pouvons citer les équations de van der Waals (VDW) [1], Redlich-Kwong (RK) [3], Soave-Redlich-Kwong (SRK) [4], Peng-Robinson (PR) [5], Adachi-Lu-Sugie [6], Soave-van der

Waals (SVDW) [7], Valderrama-Cisternas (VC) [8], Stryjek-Vera-Peng-Robinson (PRSV) [9], Jan-Tsai (JT) [10]. Les expressions de ces différentes équations sont données en annexe 1. La majorité des ces équations donnent des résultats satisfaisants dans le cas des hydrocarbures, cependant les équations SRK et PR ont connu le plus grand succès.

II.2- Equations d'état non-cubiques:

Parmi les équations d'état non-cubiques, nous pouvons citer les équations de Starling-Han (SH) [11], Lee-Kesler (LK) [12]. Ces deux équations sont données en annexe 2. Dans le cas des hydrocarbures, ces équations sont d'une précision plus grande que les équations cubiques. Toutefois, leur forme complexe ne facilite pas leur maniement.

III- Données:

Les équations d'état que nous avons donné précédemment ont été développées pour le calcul des propriétés physiques des corps purs ou des mélanges connus. Cependant, les fractions pétrolières sont des mélanges complexes dont la composition est difficilement accessible. Pour lever cette barrière, la méthode la plus souvent utilisée est la décomposition de la fractions pétrolière en un certain nombre de pseudo-composés fictifs, mais qui possèdent les propriétés moyennes de chaque fraction qu'ils représentent.

III.1-Décomposition de la fraction pétrolière en pseudo-composés:

La fraction pétrolière utilisée dans cette étude est issue de la distillation du pétrole brut HRS 162 [13]. Elle est caractérisée par la température d'ébullition et la densité en fonction du pourcentage distillé. Ces valeurs sont donnés dans le tableau I.

A partir de ces valeurs et en suivant la procédure donnée par Edmister [14], nous avons subdivisé la fraction pétrolière en 19 pseudo-composés, pour lesquels nous avons déterminé la température d'ébullition et la densité par interpolation à partir des valeurs du tableau I. Les résultats de ce fractionnement sont donnés dans le tableau II.

III.2- Calcul des propriétés des pseudo-composés:

Pour pouvoir appliquer l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong aux 19 pseudo-composés, il nous faut calculer les propriétés critiques (température et pression), ainsi que le facteur acentrique. Pedersen et coll. [15] ont fait une étude comparative des différentes corrélations empiriques, il en ressort que les corrélations de Lee-Kesler [16] donnent de bons résultats, pour cela elles ont été retenues pour le calcul de la température critique, de la pression critique, et du facteur acentrique.

% poids distillé	Tb(°C)	d	% poids distillé	Tb(°C)	d
1.0	84.0	0.7166	42.24	214.0	0.7959
4.6	100.0	0.7279	49.16	235.0	0.8010
8.42	116.0	0.7297	56.32	255.0	0.8104
12.86	132.0	0.7468	63.30	275.0	0.8210
18.62	148.0	0.7558	77.52	315.0	0.8332
25.24	164.0	0.7667	85.30	335.0	0.8407
28.76	180.0	0.7730	92.66	355.0	0.847
34.14	196.0	0.7818	99.52	375.0	0.8512

Tableau I: Température d'ébullition et densité en fonction du pourcentage massique distillé pour une fraction large issue du HRS 162.

N°	Fraction molaire	Tb(°C)	d	N°	Fraction molaire)	Tb(°C)	d
1	8.478E-02	101.97	0.7287	11	4.757E-02	251.87	0.8091
2	7.819E-02	121.67	0.7335	12	4.519E-02	265.29	0.8148
3	7.336E-02	138.86	0.7499	13	4.293E-02	279.08	0.8223
4	6.962E-02	152.63	0.7595	14	4.086E-02	291.08	0.8226
5	6.676E-02	163.62	0.7663	15	3.877E-02	306.21	0.8348
6	6.164E-02	184.04	0.7753	16	3.637E-02	321.61	0.8343
7	5.813E-02	199.28	0.7831	17	3.465E-02	334.59	0.8404
8	5.595E-02	209.47	0.7893	18	3.285E-02	348.38	0.8446
9	5.280E-02	224.65	0.7970	19	2.935E-02	377.24	0.8514
10	5.023E-02	237.59	0.802				

Tableau II: Température d'ébullition et densité des pseudo-composés.

N°	Tc(K)	Pc(atm)	ω	N°	Tc(K)	Pc(atm)	ω
1	5.523E+02	2.96E+01	3.29E-01	11	6.993E+02	1.77E+01	6.35E-01
2	5.713E+02	2.69E+01	3.68E-01	12	7.117E+02	1.69E+01	6.66E-01
3	5.905E+02	2.59E+01	3.97E-01	13	7.242E+02	1.63E+01	6.97E-01
4	6.049E+02	2.48E+01	4.22E-01	14	7.332E+02	1.53E+01	7.32E-01
5	6.161E+02	2.40E+01	4.43E-01	15	7.484E+02	1.49E+01	7.62E-01
6	6.356E+02	2.22E+01	4.86E-01	16	7.594E+02	1.38E+01	8.09E-01
7	6.502E+02	2.11E+01	5.18E-01	17	7.708E+02	1.33E+01	8.41E-01
8	6.602E+02	2.05E+01	5.39E-01	18	7.821E+02	1.26E+01	8.79E-01
9	6.745E+02	1.95E+01	5.72E-01	19	8.048E+02	1.12E+01	9.60E-01
10	6.862E+02	1.86E+01	6.02E-01				

Tableau III: Coordonnées critiques et facteur acentrique des pseudo-composés.

Flash isotherme à $T = 475.15$ K et $P = 1.00$ atm
 Taux de vaporisation = $3.85E-01$
 Facteur de compressibilité liquide $ZL = 9.31E-03$
 Facteur de compressibilité vapeur $ZV = 9.65E-01$
 Enthalpie d'excès de la phase liquide = $-2.25E+01$
 Enthalpie d'excès de la phase vapeur = $-1.56E-01$
 Enthalpie de vaporisation = $8.84E+04$ J/g-mole

N°	Yi	Xi	N°	Yi	Xi
1	1.824E-01	2.37E-02	11	1.886E-02	6.55E-02
2	1.565E-01	2.92E-02	12	1.304E-02	6.53E-02
3	1.348E-01	3.50E-02	13	8.701E-03	6.43E-02
4	1.170E-01	4.00E-02	14	5.959E-03	6.27E-02
5	1.030E-01	4.41E-02	15	3.647E-03	6.07E-02
6	7.762E-02	5.16E-02	16	2.125E-03	5.78E-02
7	6.040E-02	5.67E-02	17	1.330E-03	5.55E-02
8	5.003E-02	5.96E-02	18	7.914E-04	5.29E-02
9	3.654E-02	6.30E-02	19	2.526E-04	4.75E-02
10	2.708E-02	6.47E-02			

Tableau IV- Calcul du flash isotherme pour $T=475.15$ K et $P = 1.00$ atm.

Flash isotherme à $T = 635.15$ K et $P = 15.00$ atm
 Taux de vaporisation $V/F = 2.596E-01$
 Facteur de compressibilité liquide = $1.41E-01$
 Facteur de compressibilité vapeur = $7.02E-01$
 Enthalpie d'excès de la phase liquide = $-1.069E+01$
 Enthalpie d'excès de la phase vapeur = $-1.86E+00$
 Enthalpie de vaporisation = $4.661E+04$ J/g-mole

N°	Yi	Xi	N°	Yi	Xi
1	1.411E-01	6.505E-02	11	3.549E-02	5.181E-02
2	1.208E-01	6.325E-02	12	3.037E-02	5.039E-02
3	1.055E-01	6.209E-02	13	2.574E-02	4.896E-02
4	9.413E-02	6.103E-02	14	2.208E-02	4.745E-02
5	8.565E-02	6.014E-02	15	1.819E-02	4.598E-02
6	7.117E-02	5.829E-02	16	1.467E-02	4.397E-02
7	6.160E-02	5.692E-02	17	1.220E-02	4.252E-02
8	5.575E-02	5.601E-02	18	9.938E-03	4.088E-02
9	4.775E-02	5.457E-02	19	6.307E-03	3.742E-02
10	4.158E-02	5.326E-02			

Tableau V- Calcul du flash isotherme pour $T=635.15$ K et $P = 15.00$ atm.

$$T_c = 341.7 + 811.0SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b + (0.4669 - 3.2623SG)10^1 / T_b \quad (5)$$

$$\ln P_c = 8363400566SG - (0.242442289SG + 0.11857SG)10^3 T_b + (146853648SG + 0.47222SG)10^3 T_b^2 - (0.4201416977SG)10^3 T_b^3 \quad (6)$$

$$\omega = \frac{\ln P_a - 5.92714 + 6.09648 / T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^4}{15.2518 - 15.6875 / T_{br} + 13.4720 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^4}$$

$$(T_{br} \leq 0.8)$$

$$(7)$$

$$\omega = -7904 + 0.135 K_{top} - 0.00746 K_{top}^2 + 8359 T_{br} + (1408 - 0.0106 K_{top}) / T_{br}$$

$$(T_{br} \geq 0.8)$$

$$(8)$$

La température d'ébullition, T_b , et la température critique T_c , sont en degrés Rankine et SG est la spécifique gravity 60°F/60°F. La pression critique, P_c , est en psia. $T_{br} = T_b/T_c$ et $P_{br} = P_b/P_c$, avec P_b la pression à laquelle est mesurée T_b . Kuop est le facteur de caractérisation de Watson, il est égal à $T_b^{1/3}/SG$. ω est le facteur acentrique de Pitzer.

A partir de ces corrélations, nous avons calculé T_c , P_c et ω pour chaque pseudo-composé. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau III.

VI-Calcul du flash isotherme par une équation d'état:

VI.1- Modèle thermodynamique:

Pour calculer les propriétés thermodynamiques, nous avons adopté la méthode proposée par Pedersen et coll [15]. La règle de mélange utilisée pour le calcul des propriétés des mélanges est la règle classique de van der Waals, toutefois les coefficients d'interactions binaires sont considérés comme nuls (la règle de mélange est donnée en annexe 3). Nous utilisons l'équation d'état SRK pour le calcul des coefficients de fugacité, de l'enthalpie d'excès et de l'enthalpie de vaporisation (les expressions de ces différents termes sont données en annexe 4). L'utilisation des autres équations d'état est en cours.

VI.2- Calcul du flash isotherme:

Afin d'éviter tout problème de convergence lors du calcul du flash isotherme, nous avons adopté la méthode proposée par Rachford et Rice [17]. La méthode consiste à la résolution d'une équation non-linéaire en fonction du taux de vaporisation. L'algorithme de résolution est du type Newton-Raphson [18]. La méthode de Rachford-Rice est décrite en annexe 5.

Les calculs ont été menés pour différentes températures et pressions, afin de déterminer la composition de la phase liquide et gazeuse, le taux de vaporisation, ainsi que le facteur de

compressibilité de la phase liquide et vapeur, les enthalpies d'excès liquide et vapeur, ainsi que l'enthalpie de vaporisation.

Les résultats des calculs sont donnés dans les tableaux IV et V.

V- Conclusion:

Notre étude porte des fractions pétrolières, issues de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut Algérien (HRS 162). Elle consiste, en premier, à exploiter les propriétés physiques accessibles expérimentalement. Ces propriétés sont la température d'ébullition, issue de la courbe True Boiling Point (TBP), ainsi que la densité de chaque fraction. Nous avons subdiviser une fraction pétrolière large, en plusieurs pseudo-composés.

La deuxième étape, consiste à calculer les propriétés critiques, ainsi que le facteur acentrique de chaque pseudo-composé. Ce calcul se fait par l'intermédiaire de corrélations empiriques.

Nous avons utilisé l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK), comme modèle thermodynamique pour le calcul du coefficient d'équilibre liquide-vapeur. Cette démarche est nécessaire pour le calcul du flash isotherme par une méthode hybride.

Les résultats de cette étude nous ont permis de prévoir le flash isotherme en évitant les mesures expérimentales difficiles à réaliser.

Annexe 1: Equations d'état cubiques

● Equation de van der Waals (VDW):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Omega_a = 27/64$$

$$\Omega_b = 1/8.$$

● Equation de Redlich-Kwong (RK):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}$$

$$\Omega_a = 0.42748$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

● Equation de Soave-Redlich-Kwong (SRK):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$$

$$\Omega_a = 0.42748 \left(1 + m \left(1 - Tr^{1/2} \right) \right)^2$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^3$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

● Equation de Peng-Robinson (PR):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

$$\Omega_a = 0.45724(1+m(1-Tr^{1/2}))^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$\Omega_b = 0.07780$$

● Equation de Adachi-Lu-Sugie (ALS):

$$P = \frac{RT}{V-b_1} - \frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$$

$$\Omega_a = \Omega_{ac}(1+m(1-Tr^{1/2}))^2$$

$$m = 0.4070 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2$$

$$\Omega_{ac} = 0.44869 + 0.04024\omega + 0.01111\omega^2 - 0.0576\omega^3$$

$$\Omega_{b1} = 0.08974 - 0.03452\omega + 0.00330\omega^2$$

$$\Omega_{b2} = 0.03686 + 0.00405\omega - 0.01073\omega^2 + 0.00157\omega^3$$

$$\Omega_{b3} = 0.15400 + 0.14122\omega - 0.00272\omega^2 - 0.00484\omega^3$$

● Equation de Soave-van der Waals (SVDW):

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

$$\Omega_a = 27/64(1+m(1-Tr^{1/2}))^2$$

$$m = 0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3$$

$$\Omega_b = 1/8$$

● Equation de Valderrama-Ciesteras (VC):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-c)}$$

$$\Omega_a = \Omega_{ac}(1+F(1-Tr^{1/2}))^2$$

$$\Omega_{ac} = 0.69368 - 1.06344Zc + 0.68290Zc^2$$

$$- 0.21044Zc^3 + 0.003753Zc^4$$

$$F = 6.608 + 70.43Zc - 159.0Zc^2$$

$$\Omega_b = 0.025987 + 0.180755Zc + 0.061259Zc^2$$

$$\Omega_c = 0.57750 - 1.89841Zc$$

● Equation de Stryjek-Vera-Peng-Robinson (PRSV):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

$$\Omega_a = 0.45724(1+m(1-Tr^{1/2}))^2$$

$$m = m_0 + m_1(1+Tr^{1/2})(0.7-Tr)$$

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2$$

$$+ 0.0196554\omega^3$$

$$\Omega_b = 0.07796$$

● Equation de Jan-Tsai (JT):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2}$$

$$\Omega_a = \Omega_{ac}(1+m \ln Tr)^2$$

$$\Omega_{ac} = 3\zeta_c^2 + (u-w)\Omega_b^2 + u\Omega_b$$

$$\Omega_b = (1-3\zeta_c)/(u-1)$$

$$w = -u(\Omega_b + 1) - \zeta_c^2(3-\zeta_c/\Omega_b)/\Omega_b$$

$$u = (2.277/Zc) - 5.975$$

$$\zeta_c = 0.0889 + 0.750Zc$$

$$m = -0.3936 - 0.6353\omega + 0.11321\omega^2 + 0.07673/Zc$$

Annexe 2: Equations d'état non-cubiques

● Equation d'état de Starling-Han (SH):

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3$$

$$+ \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1+\gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$$

$$\rho = 1/V$$

$$B_0 = (0.44369 + 0.115449\omega) V_c$$

$$A_0 = (1.28438 - 0.920731\omega) RTcVc$$

$$C_0 = (0.356306 + 1.70871\omega) RTc^3Vc$$

$$D_0 = (0.0307452 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega)) RTc^5Vc$$

$$a = (0.484011 + 0.754130\omega) RTcVc^2$$

$$b = (0.528629 + 0.349261\omega) Vc^2$$

$$d = (0.0732828 - 0.4634292\omega) RTcVc$$

$$\alpha = (0.0705233 - 0.044448\omega) Vc^2$$

$$c = (0.504087 + 1.32245\omega) RTc^3Vc^2$$

$$\gamma = (0.544979 - 0.270896\omega) Vc^2$$

$$E_0 = (0.00645 - 0.022143\omega) Vc^2$$

● Equation d'état de Lee-Kesler (LK):

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)})$$

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$$

$$C = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^2}$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r}$$

$$Z^{(R)} = \frac{P_r V_r^{(R)}}{T_r}$$

Constante	Fluide simple	Fluide référence
b ₁	0.1181193	0.2026579
b ₂	0.265728	0.331511
b ₃	0.154790	0.027655
b ₄	0.030323	0.203488
c ₁	0.0236744	0.0313385
c ₂	0.0186984	0.0503618
c ₃	0.0	0.016901
c ₄	0.042724	0.041577
d ₁ × 10 ⁴	0.155488	0.48736
d ₂ × 10 ⁴	0.623689	0.0740336
β	0.65392	1.226
γ	0.060167	0.03754
ω	0.0	0.3978

Annexe 3: Règle de mélange de van der Waals

la règle de mélange de van der Waals permet de calculer les paramètres a et b du mélange:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

k_{ij} est le coefficient d'interaction binaire.

Annexe 4: Expressions des enthalpie d'excès, des entropies d'excès et des coefficients de fugacité pour l'équations SRK:

$$\frac{H-H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{B} \left[1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

$$\frac{S-S^*}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

$$T \left(\frac{da}{dT} \right) = - \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j m_j (a_i a_j T r_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$\ln \phi_i = - \ln(Z-B) + (Z-1) B_i' - \frac{A}{B} (A_i' - B_i') \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

$$A_i' = \frac{1}{a} \left[2 a_i^{1/2} \sum_j^n x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right]$$

$$B_i' = \frac{b_i}{b}$$

Annexe 5: Calcul du flash isotherme, méthode de Rachford-Rice:

Pour un système de n constituants, les constantes d'équilibre sont:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (i = 1, \dots, n)$$

La méthode de Rachford-Rice consiste en la résolution de l'équation suivante:

$$\sum_i^n y_i - \sum_i^n x_i = \sum_i^n \frac{z_i (1 - K_i)}{1 + (V/F)(K_i - 1)}$$

L'algorithme de résolution du calcul flash par la méthode de RACHFORD-RICE est le suivant:

I-Initialisation des K_i et V/F:

(II) Résolution de l'équation précédente par rapport à V/F par une méthode numérique telle que la méthode de NEWTON-RAPHSON;

(III) Calcul des xi et yi (i = 1, ..., n):

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (V/F)(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (V/F)(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

(IV) Critère d'arrêt:

$$\sum_i^n (y_i - K_i x_i)^2 \leq \text{Tolérance}$$

- Si le test de convergence est vérifié aller à l'étape (VI);

- Sinon, aller à l'étape (V).

(V) Calcul Ki(T,P,xi,yi), aller à l'étape (II).

(VI) fin.

Bibliographie:

- [1] VAN DER WAALS, J. D., *Thèse de Doctorat*, Leiden, Holland, 1873.
- [2] SCHMIDT, G., et H. WENZEL, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1503 (1980).
- [3] REDLICH, O., et J. N. S. KWONG, *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).
- [4] SOAVE, G., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197(1972).
- [5] PENG, D.Y., et D.B. ROBINSON, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59(1976).
- [6] ADACHI, Y., B.C.-Y. LU et H. SUGIE, *Fluid Phase Equilibria*, 11, 29 (1983).
- [7] SOAVE, G., *Chem. Eng. Sci.*, 39, 357 (1984).
- [8] VALDERRAMA, J.O., et L.A. CISTERNAS, *Fluid Phase Equilibria*, 29, 431 (1986).
- [9] STRYJEK, R., et J.H. VERA, *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 323 (1986).
- [10] JAN, D-S, et F-N TSAI, *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 992 (1991).
- [11] STARLING, K.E., et M.S. HAN, *Hydrocarbon Process.*, 51(5), 129 (1972).
- [12] LEE, B.I., et M.G. KESLER, *AIChE J.*, 21, 510 (1975)
- [13] GOUAL, L., et N. SKANDER , *Projet de Fin d'études*, Ecole Nationale Polytechnique, 1993.
- [14] EDMISTER, W. C., *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Vol. 2, Gulf Publishing Company, Houston, 1988.
- [15] PEDERSEN, K. S., P. THOMASSEN, et Aa. FREDENSLUND, *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, 23, 163 (1984).
- [16] KESLER, M. G., et B. I. LEE, *Hydrocarbon Process.*, 55(3), 153 (1976).
- [17] RACHFORD, H.H.,Jr. et J.D. RICE, *J. Petro. Technol.*, 4, 10, sec. 1, 19; sec. 2, 3(1952).
- [18] BOUMAH RAT, M., et A. GOURDIN, *Méthodes Numériques Appliquées*, Office des Publications Universitaires, Alger, 1993.

ESSAIS DE NORMALISATION DES CONTRIBUTIONS DE GROUPES POUR LA
DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES
D'HYDROCARBURES ET DES FRACTONS PETROLIERES

M.AIT AOUDIA, N.SKANDER**, C.E.CHITOUR*

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur, Belfort, ALGER.

** Centre de Recherche et Développement / SONATRACH.

Mots clés: Normalisation, contribution de groupes, propriétés physiques, hydrocarbures, fractions pétrolières.

ملخص

اقترحت معادلات رياضية قائمة على أساس مساهمة المجموعات
لحساب الخواص الفيزيائية للمزاد الهيدروكربونية المتكونة من 6
إلى 30 ذرة من الكربون وتنتمي إلى العائلات الكيميائية المختلفة التي تدخل
في تركيب البترول. وقد استعملت هذه المعادلات أيضا لحساب الخواص الفيزيائية
للخليط والكسور البترولية. وقد حصل على غير تجارب المحاولات التجريبية.

Résumé:

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

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

Abstract:

Correlations based on the group contribution methods are proposed for the prediction of physical properties of 6 to 30 carbon atoms hydrocarbons wich belong to the folowing chemical families: normal alkanes, iso-alkanes, alkenes, naphtenics and aromatics. These correlations are applied to estimate the physical properties of hydrocarbon mixtures and petroleum fractions. In general, calculated properties compared favorably with experimental data.

ESSAIS DE NORMALISATION DES CONTRIBUTIONS DE GROUPES POUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES D'HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES

M.AIT AOUDIA, N.SKANDER**, C.E.CHITOUR*

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département de Génie Chimique. Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur, Belfort, ALGER.

* Auteur responsable de l'étude.

** Centre de Recherche et Développement/SONATRACH.

Mots clés: Normalisation, contribution de groupes, propriétés physiques, hydrocarbures, fractions pétrolières.

I-INTRODUCTION:

la connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures est généralement accessible, notamment par les différentes compilations données par l'API (projet 44), le DIPPR, les tables de ROSSINI, VARGAFLICK, etc...

S'agissant des mélanges complexes d'hydrocarbures et des fractions pétrolières, la détermination expérimentale est souvent difficile voire impossible. Notre étude consiste en une approche de la connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures, corrélées avec la structure chimique. En reliant les propriétés physiques avec le nombre d'atomes de carbone, nous avons pu mettre en évidence la valeur de la contribution du groupement $-CH_2-$ dans une propriété physique donnée, et ce pour chaque famille d'hydrocarbures. Nous avons par la suite appliqué les corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières en se basant sur l'additivité des propriétés.

Les résultats obtenus donnent des écarts tout à fait recevables avec ceux prévus par l'expérience ou d'autres méthodes de calcul.

II- PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE:

Les propriétés d'une substance étant directement liées à la nature des atomes constituant la molécule, de nombreuses études ont été menées depuis plusieurs années pour tenter d'estimer ces paramètres à partir de leur structure moléculaire. Les corrélations proposées portent le nom de méthodes de contributions de groupes. Elles sont basées sur un principe simple selon lequel chaque atome ou groupement d'atomes constitutif de la molécule apporte sa contribution à la propriété étudiée. La valeur de la propriété est ensuite calculée en utilisant une relation algébrique simple, dans laquelle les contributions de groupes sont souvent additives. Certains auteurs ont introduit des termes supplémentaires qui tiennent compte de l'environnement du groupe d'atomes ou de l'atome dont on évalue la contribution. La précision de ces méthodes dépend non seulement du choix des motifs structuraux, mais également de l'exactitude des données expérimentales utilisés pour chiffrer les contributions des divers groupements.

Sur la base de ce principe, plusieurs corrélations ont été proposées par divers auteurs, et ont concerné différentes propriétés. Nous citerons dans ce qui suit quelques méthodes, les plus importantes, qui permettent d'estimer les propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs connaissant simplement leur structure moléculaire.

1- Propriétés critiques:
Equation générale:

$$Q = a + \sum n_i \Delta_i + b[\sum n_i \Delta_i]^2 + c.M + d. T_b$$

Auteurs	Q	a	b	c	d
a- Température critique:					
REIDEL (1952) [1]	T_b/T_c	0.574	0	0	0
EDULJEE (GAMBILL, 1959) [2]	T_b/T_c	0	0	0	0
FEDORS (1982) [3]	$10^{T_c/535}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [4]	T_b/T_c	0.567	-1	0	0
AMBROSE (1980b) [5]	T_b/T_c	1.242	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984) [6]	$T_b/(T_c - T_b)$	45.4	1	-0.77	1.55
b- Pression critique:					
REIDEL (1949) [7]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.32	0	0	0
EDULJEE (GAMBILL, 1959) [2]	$(M/P_c)^{1/2}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [4]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.33	0	0	0
AMBROSE (1980) [5]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.339	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984) [6]	$(M/P_c)^{1/2}$	0.335	1	0.01	0
c- Volume critique:					
FEDORS (1979) [8]	V_c	26.6	0	0	0
VETERE (1976) [9]	$(V_{c,3})^{0.9728}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [4]	V_c	40	0	0	0
AMBROSE (1979) [10]	V_c	40	0	0	0
KLINCEWICZ-REID (1984) [6]	V_c	25.2	1	2.8	0

2- Volume molaire:

Auteurs	Type d'équation
LEBAS (1915) [11]	$V_M = \sum n_i \cdot \Delta_i$
SCHROEDER (1949) [12]	..
SCHOTTE (1992) [13]	$V_M = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{terme correctif}$

3- Viscosité dynamique:

Auteurs	Type d'équation	A	B	C
THOMAS (1946) [14]	$\log(A \cdot \eta_T) = B/T + C$	$8.569/\rho_T$	$T_c \cdot (\sum n_i \Delta_i)$	$-\sum n_i \Delta_i$
MORRIS (1964) [15]	..	a	$T_c \cdot (\sum n_i \Delta_i + 0.0577)^{1/2}$	$-[0.0577 + \sum n_i \Delta_i]^{1/2}$
VAN VELZEN et coll (1972) [16]	..	1	$\sum n_i \Delta_i + b$	$-\sum n_i \Delta_i / c$
ORRICK et ERBAR (1974) [17]	$\ln(A \cdot \eta_T) = B/T + C$	$1/(\rho_T \cdot M)$	$\sum n_i \Delta_i$	$\sum n_i \Delta_i$
SASTRI et RAO (1992) [18]	$\eta_T = A \cdot P^B$	$\sum n_i \Delta_i + \text{termes correctifs}$	$\sum n_i \Delta_i + \text{termes correctifs}$	0
ZIDELKHEIR-CHITOUR (1993) [19]	$\eta = \eta(6) + (N-6) \cdot [A + (N-5)B/2 + (N-5)(2N-9)C/6]$	constante dépendant de la famille	constante dépendant de la famille	constante dépendant de la famille

4 - Tension superficielle:

Auteurs	Type d'équation	A	B
MACLEOD-SUGDEN(1930) [20] MEISSNER&MICHAELS(1949) [21] ZIDELKHEIR-CHITOUR(1993) [19]	$TS = (P]^*A/B)^4$ $T_f = TS(7) + A^*$ [1-B(N-7)]	Rm $\rho_l - \rho_v$ constante dépendant de la famille	$(n^2-1)/(n^2+2)$ M constante dépendant de la famille

5- Tension de vapeur et chaleur latente de vaporisation:

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

6- Chaleur spécifique:

Auteurs	Type d'équation	A,B,C,D
SHAW (1969) [23] MISSENARD (1965) [24] CHUEH - SWANSON (1973) [25] LAURIA - BENSON (1976) [26]	$C_p = \sum n_i \cdot \Delta_i$ $C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$	A,B,C,D = $\sum n_i \cdot \Delta_i$

7- Propriétés thermodynamiques:

Auteurs	Type d'équation
a- Chaleur et entropie standards de formation:	
BENSON et coll (1969) [27] TRAN PHUC THINK et coll (1976) [28]	$\Delta H_f^\circ = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{termes correctifs}$ $\Delta S_f^\circ = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{termes correctifs}$
b- Energie libre standard de formation:	
TRAN PHUC THINK et coll (1976) [28]	$\Delta F_f^\circ = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{termes correctifs}$
c- Entropie absolue standard:	
TRAN PHUC THINK et coll (1976) [28]	$S_T^\circ = \sum n_i \cdot \Delta_i + \text{termes correctifs}$

III - PARTIE CALCUL:

L'accomplissement de cette étude a nécessité le recueil de données expérimentales concernant une dizaine de propriétés physiques considérées comme les plus importantes : température d'ébullition(°C), densité, indice de réfraction, chaleur latente de vaporisation(Kcal/mol), conductivité thermique(10^{-3} .Kcal/hr.m²(°C/m)), température critique(°K), pression critique(atm), volume critique(l/mol) et volume molaire(cm³/mol); et ceci pour les hydrocarbures de 6 à 30 atomes de carbones et appartenant aux familles chimiques suivantes: normales paraffines, iso-paraffines, 1-oléfines, naphènes (alkylcyclohexanes) et aromatiques (alkylbenzènes). Ces données sont recueillies de l'API Technical Data Book [29] et de la compilation donnée par PRAUSNITZ, REID et SHERWOOD [12].

Nous avons dans un premier temps corrélié chaque propriété physique avec le nombre d'atomes de carbone, puis dans un deuxième temps, nous avons déduit la contribution du groupement -CH₂- pour certaines propriétés que nous avons corrélié avec la contribution à la température d'ébullition.

1 - Corrélations liant les propriétés au nombre d'atomes de carbone:

Les corrélations élaborées sont de deux types:

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

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

où Y est la propriété physique et X le nombre d'atomes de carbone.

Les constantes a,b,c,d,e f sont des paramètres dépendant de la propriété d'une part et de la famille chimique de l'hydrocarbure d'autre part. Les valeurs de ces constantes sont données dans les tableaux 1-5.

* n-paraffines:

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-255.0235	1272.5347	25.901543	-0.8227877	-	-	0.01
d à 20°C	0.0695654	0.7778898	2.1733177	-1.129301	-	-	0.04
n à 20°C	1.0414599	0.4320911	2.0033562	-1.11309	-	-	0.02
Hv	-0.398128	81.44387	231.30667	-0.635116	-	-	1.1
λ	47.134973	88.460708	25.683988	0.8280965	-	-	0.003
Tc	319.65829	634.03354	10.908607	-1.4319788	-	-	0.3
Pc	-14.809434	102.03303	4.1294949	0.69617483	-	-	2.6
Vc	-	-	-	-	0.062021692	0.053705462	0.4
V _M	-	-	-	-	31.61095	16.34356	0.8

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

*** iso-paraffines:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-202.08358	1119.5151	21.479457	-0.92838334	-	-	0.05
d à 20°C	0.12105866	0.71899836	2.5318907	-1.2160468	-	-	0.06
n à 20°C	1.0583257	0.41156568	2.25355995	-1.1848106	-	-	0.02
Hv	-0.398128	81.44387	231.30667	-0.635116	-	-	1.1
λ	55.029222	80.383117	21.216625	0.89726091	-	-	0.05
Tc	24.88357	1389.7317	16.183979	-0.66257056	-	-	0.1
Pc	-0.18324468	79.573089	3.6635546	1.0101797	-	-	0.6
Vc	-	-	-	-	0.040184615	0.054823077	0.7
V _M	-	-	-	-	32.51177	16.35357	1.0

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

***1-oléfines:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-219.47028	1206.3327	23.418438	-0.86818815	-	-	0.2
d à 20°C	0.7123	0.11082374	13.028284	-2.7083194	-	-	0.3
n à 20°C	1.1016558	0.37075206	2.0149443	-1.1825297	-	-	0.001
Hv	-1.6810202	49.774121	77.14437	-0.6209228	-	-	2.1
λ	50.293407	85.186664	23.75121	0.86189788	-	-	0.002
Tc	238.72604	728.04497	9.4277129	-1.2322941	-	-	0.5
Pc	-1.8574474	48.37834	9.5958673	1.5729907	-	-	3.8
Vc	-	-	-	-	-0.044352769	0.069311154	0.4
V _M	-	-	-	-	25.922181	16.355907	0.7

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

***Naphènes:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-55.246825	776.06769	18.504416	-1.384731	-	-	4.0
d à 20°C	0.6569943	0.19012691	4.5757442	-1.2977411	-	-	0.1
n à 20°C	1.4075848	0.06221951	9.400957	-1.9369075	-	-	0.4
Hv	-	-	-	-	1.3748926	1.1779015	0.3
λ	71.144556	52.086374	17.986081	1.44863103	-	-	0.4
Tc	159.77932	945.21648	8.9262031	-0.88686012	-	-	1.6
Pc	-15.895879	199.91644	1.677111	0.75890122	-	-	9.8
Vc	-	-	-	-	-0.016276923	0.054895385	1.6
V _M	-	-	-	-	10.699751	16.456354	1.2

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

***Aromatiques:**

Propriété	a	b	c	d	e	f	écart max%
Tb	-115.76693	894.46269	18.286336	-1.1364368	-	-	1.8
d à 20°C	0.75571773	0.086151483	9.992619	-2.1110596	-	-	0.3
n à 20°C	1.4786883	0.095152109	3.5683176	1.9813498	-	-	0.01
Hv	-	-	-	-	4.8566268	0.4509013	3.0
λ	68.939678	57.106529	17.587228	1.258088	-	-	0.1
Tc	356.59984	619.10935	10.27372	-1.2974958	-	-	0.2
Pc	1.2228648	368.51437	1.1490532	1.1686045	-	-	2.9
Vc	-	-	-	-	-0.10158954	0.059592308	1.9
V _M	-	-	-	-	-9.6127923	16.521876	1.9

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

Commentaire:

La plupart des propriétés physiques répondent à des équations du type (1) et ce pour chaque famille. Les volumes molaire et critique obéissent quand à eux à des équations du type (2).

Exemple:

Soit à calculer les propriétés physiques du n-heptadécane en utilisant les corrélations précédentes.

Propriété	T _b	d	n	H _v	λ	T _c	P _c	V _c	V _M
valeur calculée	302.2	0.7780	1.4369	12.6	98.8	734.1	12.9	0.975	309.4
valeur expérimentale	302.1	0.7779	1.4368	12.5	98.8	733.2	13.0	0.980	309.1
% d'écart	0.03	0.01	0.007	0.008	0.0	0.1	0.8	0.5	0.1

Tableau 6- Calcul des propriétés physiques de l'heptadécane.

2 - Corrélations liant les contributions du groupement -CH₂-:

Dans cette partie, nous avons corrélié les contributions du groupement -CH₂-cumulés des propriétés critiques et du volume molaire en fonction de ceux de la température d'ébullition. Les corrélations établies nous permettent de déduire la valeur de la propriété d'un hydrocarbure connaissant sa température d'ébullition ainsi que les propriétés de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone .

Elles sont de la forme: $Y = f(X)$

avec

$Y = P_{Nc} - P_{c6}$; P étant la propriété considérée.

$X = T_{bNc} - T_{b6}$

* Température critique:

la corrélation est du type (1)

	a	b	c	d	écart max %
n-paraffines	13.180016	656.46869	408.69076	-1.2992867	0.8
i-paraffines	6.1605566	1594.3833	1259.7473	-1.0752584	0.3
1-oléfines	6.8050256	738.59828	494.72573	-1.1735508	0.6
Naphtènes	-4.0522415	2331.5675	3049.9453	-0.88886923	1.6
Aromatiques	2.354952	830.73407	668.91657	-1.0893301	0.1

Tableau 7- Valeurs des paramètres a,b,c et d pour le calcul de la température critique.

* Pession critique:

Pour la pression critique, deux types de corrélations ont été établies:

1^{er} type: $Y = 1/(g + h/X)$ (3)

2^{ème} type: $Y = i + j\sqrt{X}$ (4)

	g	h	i	j	écart max %
n-paraffines	-0.014750712	-10.37195	-	-	3.1
i-paraffines	-0.020029845	-9.9480994	-	-	5.9
1-oléfines	-0.012378647	-9.8853798	-	-	5.6
Naphtènes	-	-	5.2103521	-2.1017023	11.1
Aromatiques	-0.016586738	-3.4305481	-	-	7.0

Tableau 8- Valeurs des paramètres g,h,i et j pour le calcul de la pression critique.

* Volume critique:

La corrélation établie est du type:

$$Y = (k + l X)^2 \quad (5)$$

	k	l	écart max %
n-paraffines	0.2153361	0.0024158292	4.6
i-paraffines	0.20577898	0.002399651	6.5
1-oléfines	0.21871176	0.0027678685	4.7
Naphtènes	0.21113224	0.002463554	9.3
Aromatiques	0.19607935	0.0026382171	6.0

Tableau 9- Valeurs des paramètres k et l pour le calcul du volume critique.

* Volume molaire:

La corrélation obtenue est du type (5).

	k	l	écart max %
n-paraffines	3.2697646	0.043187501	3.6
i-paraffines	3.3674018	0.041849412	3.8
1-oléfines	3.2460245	0.042748314	3.4
Naphtènes	3.7431313	0.042314293	2.9
Aromatiques	3.474456	0.04350933	5.5

Tableau10- Valeurs des paramètres k et l pour le calcul du volume molaire.

Exemple:

Soit à calculer les propriétés critiques et le volume molaire de l'heptadécane par les corrélations précédentes.

Propriété	Tc	Pc	Vc	V _M
valeur calculée	734.2	13.2	0.953	306.1
valeur expérimentale	733.2	13.0	0.980	309.0
% d'écart	0.1	1.5	2.7	2.3

Tableau 11- Calcul des propriétés physiques de l'heptadécane.

3 - Application des corrélations aux mélanges de corps purs:

En utilisant l'additivité des propriétés, nous avons appliqué les corrélations liant les propriétés physiques au nombre d'atomes de carbone à des mélanges binaires et ternaires constitués d'hydrocarbures de mêmes familles et de familles différentes. Les écarts obtenus par rapport aux valeurs calculées en appliquant l'additivité des propriétés aux données expérimentales sont acceptables.

Exemple:

Soit à calculer les propriétés des dix mélanges ternaires suivants:

N° mélange	1	2	3	4	5
C ₆ (X=0.3)	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
C ₁₆ (X=0.3)	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
C ₂₆ (X=0.4)	n-paraffine	i-paraffine	1-oléfine	Naphtène	Aromatique
N° mélange	6	7	8	9	10
C ₁₆ (n-paraffine)	0.3	0.4	0.3	0.6	0.1
C ₁₆ (naphtène)	0.3	0.2	0.6	0.1	0.3
C ₁₆ (aromatique)	0.4	0.4	0.1	0.3	0.6

Tableau 12- Composition des mélanges ternaires.

Les résultats sont donnés dans le tableau 13.

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

Tableau 13- Calcul des propriétés physiques des mélanges ternaires.

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

Tableau 13- Calcul des propriétés physiques des mélanges ternaires.

(suite)

4 - Application des corrélations aux fractions pétrolières:

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

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

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

Dans ce cas la connaissance de la composition est nécessaire. Trois exemples de calcul sont donnés dans le tableau 14 .

Fraction pétrolière	Hassi-Messaoud			HRS 162			Guellala		
	exp	cal	%	exp	cal	%	exp	cal	%
T _{mav} (°C)	115			82			202.5		
SpGr	0.7400			0.7172			0.8005		
MM	110			93			159		
X _P	54.7			88.5			52.5		
X _N	42.1			8.5			14.0		
X _A	3.3			3.0			34.0		
Propriété	exp	cal	%	exp	cal	%	exp	cal	%
T _{mav}	115	113.3	1.5	82	84.7	3.3	202.5	192.2	5.1
d	0.7400	0.7370	0.4	0.7172	0.7229	0.8	0.8005	0.7718	3.6
n	1.4110	1.4155	0.3	1.4058	1.4088	0.2	1.4490	1.4449	0.3
H _v	8.3	9.1	9.6	7.4	6.7	9.4	9.4	9.2	2.1
λ	118	112	5.1	118	116	1.7	118	116	1.7
T _c	572.4	581.2	1.5	529.0	529.0	0.0	658	665	1.0
P _c	28.0	28.2	0.7	30.5	29.5	3.3	22.5	21.2	5.8
V _c	-	0.333	-	-	0.4005	-	-	0.634	-
V _M	148.6	149.1	0.3	129.7	134.7	3.8	198.6	202.1	1.7

Tableau 14- Calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières de Hassi-Messaoud, Hassi R'mel et Guellala.

NB: Les valeurs expérimentales sont en fait des valeurs estimées par des corrélations ou abaques donnés dans la littérature.

IV - CONCLUSION:

Les corrélations élaborées mettent en évidence la contribution du groupement -CH₂- dans une propriété physique donnée et permettent d'estimer cette dernière avec une assez bonne précision. Ces corrélations s'appliquent aux hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 6 et 30 atomes et ce pour différentes familles chimiques.

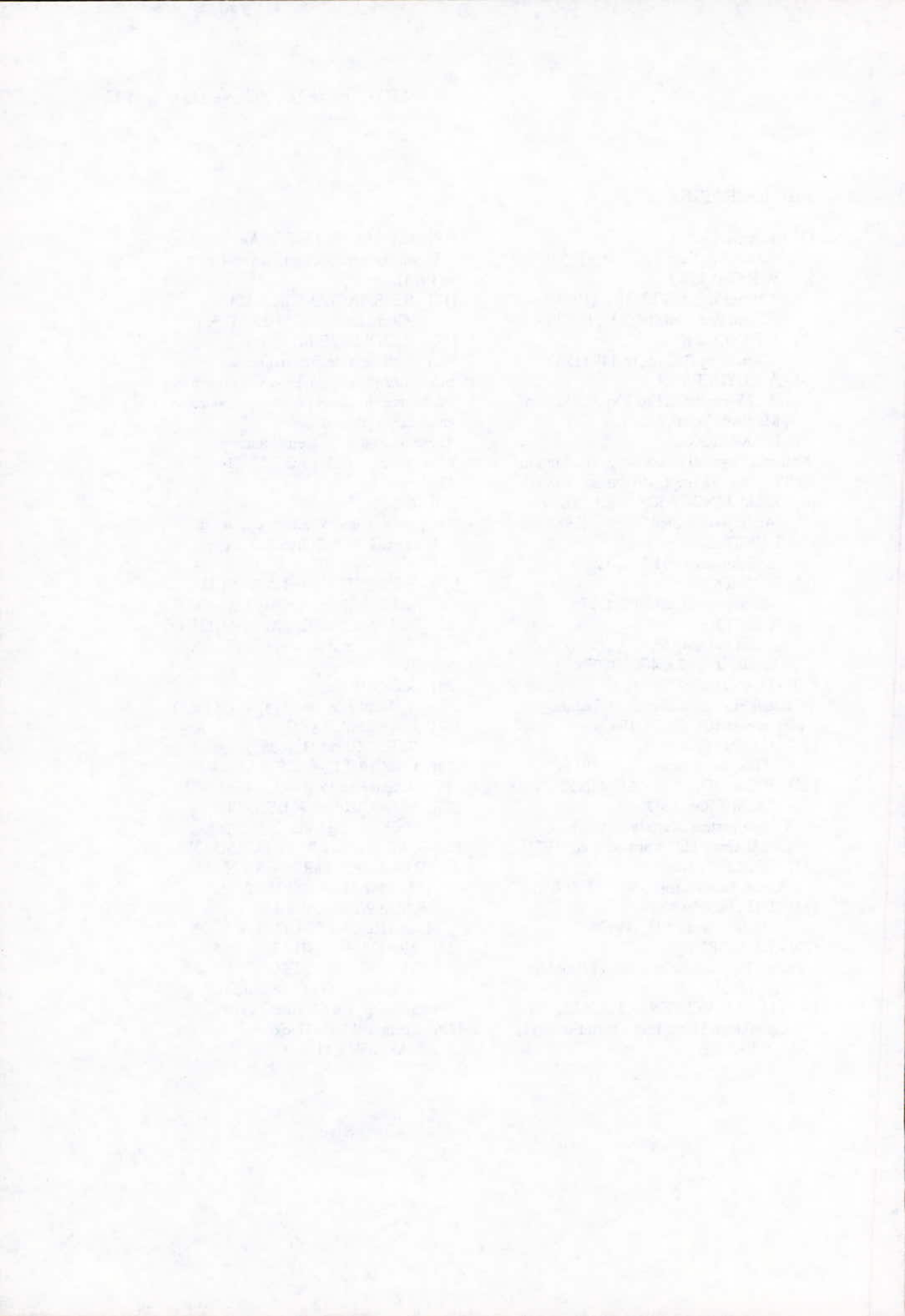
L'application de ces méthodes aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières fournit des écarts acceptables par rapport à l'expérience ou à d'autres méthodes de calcul.

NOTATIONS:

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - L.REIDEL
Chem.Eng.Tech., 24, 353, (1952).
- [2] - W.R.GAMBILL
Chem.Eng., 66,(12),181, (1959).
Chem.Eng., 66,(14),157, (1959).
- [3] - R.F.FEDORS
Chem.Eng. Comm.,16,149 (1982).
- [4] - A.L.LYDERSEN
Univ.of Wisconsin, Eng.Exp.Sta.Report
3, Madison (April, 1955).
- [5] - D.AMBROSE
National Physical Laboratory, Teddington,
NPL report 92 (sept, 1978/mars, 1980b).
- [6] - K.M.KLINCEWICZ et R.C.REID
Aiche journal, vol 30, n°1, (1984).
- [7] - L.REIDEL
Z.Electrochem.53,222,(1949).
- [8] - R.F.FEDORS
Aiche journal, 25, 202, (1979).
- [9] - A.VETERE
Aiche journal, 22, 950, (1976)
Errata, ibid., 23, 406, (1977).
- [10] - D.AMBROSE
National Physical Laboratory, Teddington,
NPL report 107, (1979; 1980a).
- [11] - G.LEBAS
Longmans, Green.N.T. (1915).
- [12] - R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ,
T.K.SHERWOOD
The properties of gases and liquids
Ed Mc Graw Hill, third edition, (1977).
- [13] - W.SCHOTTE
Chem.Eng. Journal., 48, 167, (1992).
- [14] - L.H.THOMAS
J.Chem.Soc., 573, (1973).
- [15] - P.S.MORRIS
Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn,
N.Y, (1964).
- [16] - D.VAN VELZEN, R.L.CARDOZO
Langenkamp H.Ind.Eng.Chem.Fund.,11,
30, (1972).
- [17] - C.ORRICK, J.HERBAR
Private communication, december
(1974).
- [18] - S.R.S.SASTRI, K.K.RAO
Chem.Eng.J., 50, 9-25, (1992).
- [19] - B.ZIDELKHEIR
Approche à la détermination des
propriétés physiques des corps purs et des
fractions pétrolières par des méthodes de
contribution de groupes.
Thèse de Magister, Génie chimique,
sous la direction de Pr C.E.CHITOUR,
ENP, (1993).
- [20] - S.SUGDEN
The parachor and Valency, GEORGE
RUTLEDGE & SONS, L.T.D,
LONDON (1930).
- [21] - H.P.MEISSNER et A.S.MICHAELS
Ind.Eng.Chem, vol 41, 2782, (1949).
- [22] - A.B.MACNICK, J.M.PRAUSNITZ
Ind.Eng.Chem.Fundam, vol 18, n°4,
(1979).
- [23] - R.SHAW
J.Chem.Eng.Data, 14, 461, (1969).
- [24] - F.A.MISSENARD
C.R., 260, 5521, (1965).
- [25] - C.F.CHUEH, A.C.SWANSON
Chem.Eng.Prog, 69, 7, 83, (1973).
- [26] - M.LAURIA, S.W.BENSON
J.Chem.Eng.Data, 21, (1976).
- [27] - S.W.BENSON, R.CRUICKSHANK,
D.GOLDEN, G.R.HAUGEN,
H.E.O'NEAL, A.S.RODGERS,
R.SHAW, R.WALSH
Chem.Rev, 69, 279, (1969).
- [28] - TRAN PHUC THINK,
TRUOG KHAC TRONG
The canadian journal of chemical
engineering, vol 54, Août (1976).
- [29] - Technical Data Book
API RP44, (1983).



Approche à la détermination des propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contributions de groupes.

B. ZIDELKHEIR , F. SOUAILI, C. CHEIKHOUR

* Centre Universitaire de M'sila (ALGERIE) .

** Laboratoire de valorisation des énergies fossiles ; Département de Génie Chimique ;
Ecole Nationale Polytechnique 10 , Avenue Pasteur Belfort - Alger - (ALGERIE) .

ملخص :

هناك كثير من الأبحاث حول الخواص الفيزيائية للأجسام النقية الهيدروكربونية و الكسور البترولية فكانت هذه الدراسات تتمحور حول إيجاد معادلات رياضية تربط بين هذه الخواص في هذا السياق تكمل مساهمتنا في إيجاد معادلات بسيطة تربط بين خاصية يصعب قياسها تجريبيا مع عدد ذرات الكربون التي تكوّن الجسم الهيدروكربوني ؛ كما تبرز هذه المعادلات مساهمة المجموعة CH_2 .

RESUME :

Les propriétés physiques des hydrocarbures purs et des mélanges de corps font l'objet de nombreuses études notamment par des corrélations empiriques .

Le travail que nous proposons consiste à corréler des propriétés physiques peu ou pas accessible expérimentalement avec le nombre d'atomes de carbone qui constituent ces hydrocarbures en mettant en évidence la contribution du groupement CH_2 .

L'application de ces corrélations aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières a donné des résultats acceptables, comparé aux autres méthodes décrites dans la littérature.

SUMMARY :

Many investigations were dealing with empirical correlations to predict the physical properties of hydrocarbons and mixtures .

In this context our contribution consists on proposing empirical correlations relating the physical properties that are not experimentally accessible and the number of carbon atoms of pure hydrocarbons .

Prediction of CH_2 group contribution can be obtained by our correlations .

The application of these correlations to mixtures and undefined petroleum fractions gives at least equivalent to the existing correlations .

Keywords : Corelation , group contribution , physical properties , hydrocabon mixtures , petroleum fractions .

I. INTRODUCTION

L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de matière première comme vecteur d'énergie et pour la production des grands intermédiaires de la chimie est à l'origine d'études approfondies de sa composition et de ses propriétés physiques, thermodynamiques

Le pétrochimiste ou le raffineur doit connaître, d'une façon aussi complète que possible les données relatives aux principales propriétés et caractéristiques du pétrole brut et des fractions pétrolières, dont il doit effectuer le traitement, et ceci non seulement par la détermination des propriétés expérimentales les plus accessibles, mais aussi par la déduction à partir de corrélations des propriétés physiques qui sont difficilement mesurables.

Dans ce contexte, le travail présenté consiste à l'aide des méthodes numériques à proposer des corrélations simples et maniables reliant une propriété physique avec le nombre d'atomes de carbone qui constituent le corps simple et mettre en évidence la contribution des groupes $-CH_2$ dans chaque propriété. Les calculs ont été effectués pour les dix propriétés que nous avons jugé les plus importantes. Quatre familles d'hydrocarbures : les paraffines, les naphtènes, les oléfines et les aromatiques ont été utilisées. Vingt quatre corps purs appartenant à chacune de ces différentes familles ont été choisis.

II-RAPPEL THÉORIQUE:

II.1 Introduction

Nous avons voulu donner un aperçu sur les principales propriétés que l'on peut prévoir par des méthodes de contribution de groupes constitutifs de la molécule, l'idée de base est qu'une propriété donnée, peut être reconstituée par une contribution des atomes ou groupes d'atomes constituant la molécule. L'un des premiers travaux réalisés est celui de LYDERSEN [1] en 1955, concernant les propriétés critiques. Depuis, plusieurs travaux ont été réalisés et ont concerné différentes propriétés.

II.1.2 Estimation des propriétés critiques.

LYDERSEN [1] a proposé pour les hydrocarbures de C_1 à C_{13} trois corrélations pour les propriétés critiques qui sont déjà présentés dans la première partie. NOKAY [2] , propose une corrélation pour la température critique basée sur la contribution non pas des groupements constitutifs de la molécule , mais de la nature chimique de la molécule elle même , cette corrélation n'est pas valable pour les molécules à poids moléculaires élevés. Une autre estimation des propriétés basée sur la même méthode a été publiée par AMBROSE [3] en 1980 , qui propose une corrélation générale de la forme :

$$\phi = a + \sum_{j=1}^M n_j \Delta_j + \left[\sum_{j=1}^M n_j \Delta_j \right]^2 \quad (1)$$

Δ_j est la contribution du groupe j , n est le nombre de groupements, M est le nombre total de différents types de groupements. Les différentes valeurs de Δ_j sont données dans les tables calculées par AMBROSE.

Nous résumons dans le tableau (1), les principaux auteurs qui ont publié des corrélations sur la base de l'équation (1) et donnant les valeurs des coefficients a et b , selon la propriété considérée.

Auteur	Fonction ϕ	a	b	MW	T_b
<u>1. Température critique:</u>					
RIEDEL(1952) [5]	T_b/T_c	0.574	0	0	0
EDULFEE GAMBILL (1959) [6]	T_b/T_c	0	0	0	0
FEDORS (1982) [7]	$10^{T_c/0.535}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [1]	T_b/T_c	0.567	-1	0	0
AMBROSE (1980) [3]	$T_b(T_c - T_b)$	1.242	0	0	0
KLINCEWICK (1984) [4]	T_c	45.40	1	-0.77	1.55
<u>2. Pression critique:</u>					
RIEDEL (1949) [5]	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.32	0	0	0
EDULFEE, GAMBILL (1959) [6]	$(MW/P_c)^{1/2}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [1]	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.33	0	0	0
AMBROSE (1980) [3]	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.339	0	0	0
KLINCEWICK (1984) [4]	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.335	1	0.010	
<u>2. Volume critique:</u>					
FEDORS (1979) [8]	V_c	26.6	0	0	0
VETERE (1976) [9]	$(V_c - 0.33)^{0.9728}$	0	0	0	0
LYDERSEN (1955) [1]	V_c	40	0	0	0
AMBROSE (1979) [10]	V_c	40	0	0	0
KLINCWICZ (1984) [4]	V_c	25.2	1	2.8	0

TABLEAU1:PREVISION DES COEFFICIENTS DES DIFFERENTS GROUPEMENTS POUR LES PROPRIÉTÉS CRITIQUES, RAPPORTÉS PAR KLINCEWICZ [4].

II.1.3 Estimation du volume molaire et de la densité.

La première corrélation basée sur la méthode de contribution de groupe a été proposée par LEBAS [11] en 1915. REID et collaborateurs [12] ont par la suite amélioré la méthode de LEBAS. SLADKOV [13] a proposé des corrélations basées sur le même principe pour les composés inorganiques. ROGARSKI et NEAU [14] ont développé une corrélation pour les aromatiques, alcanes et alcènes, cette corrélation présente cependant des limites. SCHOTTE [15] a présenté en 1972, une corrélation de la forme:

$$V = 0.32L(L-1) + \sum_j A_j G_j \quad (2)$$

Où: * V est le volume molaire en cm³/mol à la température normale d'ébullition.

* L représente l'effet de la longueur de la chaîne. Quand le nombre de carbone est inférieur à 3, L est égal à 0. L est égal à 1 quand la chaîne est supérieure ou égale à 4.

* A représente le nombre de groupements.

* G représente la contribution de chaque groupe.

Cette équation est aussi valable pour les substances minérales et organominérales. Les valeurs de G_j sont données pour les différents groupements par l'auteur.

La connaissance du volume molaire permet d'atteindre la densité. C'est ainsi que SPENCER et DANNER en modifiant l'équation de RACKETT [17] ont pu à partir de la connaissance d'une valeur expérimentale de la densité, calculer toutes les densités partant d'un point triple jusqu'au point critique.

II.1.4 Estimation de la viscosité.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'estimation de la viscosité, et ceci en dessous de la température d'ébullition pour des liquides non associés [18][19].

Les méthodes proposées par VELZEN et coll [20], ainsi que par LETSOU et STIEL [21] sont recommandées pour l'étude des viscosités dans le domaine des hautes températures .

SASTRI et RAO [22], ont proposé une corrélation basée sur la relation entre la viscosité et la pression de vapeur de la forme :

$$\mu_T = \mu_B \cdot P^{-N} \quad (3)$$

Où: μ_B et μ_T sont les viscosités à la température d'ébullition normale et à la température T en (mPa/s).

P est la pression de vapeur en atmosphère.

N valeur différente selon les groupes.

On donne:

$$\ln P = \left[4.5398 + 1.0309 \ln \frac{T}{T_{eb}} \right] \left[1 - \frac{(3 - 2T/T_{eb})^{0.19}}{T/T_{eb}} - 0.38(3 - 2T/T_{eb})^{-0.81} \ln \frac{T}{T_{eb}} \right] \quad (4)$$

$$\mu_B = \sum \Delta \mu_B + \Delta \mu_{B(\text{corr})} \quad (5)$$

$$N = 0.2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{(\text{corr})} \quad (6)$$

$\Delta \mu_{B(\text{corr})}$ et $\Delta N_{(\text{corr})}$ sont des paramètres de correction pour des structures particulières.

Les contributions des différents groupements fonctionnels sont donnés dans des tables par les auteurs [22].

II.1.5 Estimation de la tension de vapeur et de l'enthalpie de vaporisation.

Il existe une abondante littérature pour les valeurs expérimentales concernant les hydrocarbures à bas poids moléculaire ; exception faite des n paraffines, les données pour les hydrocarbures à une température d'ébullition supérieure à 200°C sont beaucoup moins disponibles.

Plusieurs équations utilisent les données critiques , pour développer les relations des états correspondants , surtout pour les hydrocarbures légers.

ABRAMS et coll [23] ont proposé une relation de la forme :

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (7)$$

A,B,C,D,E étant des paramètres définies par l'auteur [23].

MACKNICK et PRAUSNITZ [24] reprenant l'équation d'ABRAMS ont proposé de définir les paramètres rencontrés dans l'équation précédente par des méthodes de contribution de groupes en écrivant :

$$S = \sum_i \nu_i S_i \quad (8)$$

$$E_o/R = \sum_i \nu_i (e_{oi}/R) \quad (9)$$

$$V_w = \sum_i \nu_i V_{wi} \quad (10)$$

S_i , e_{oi} , V_{wi} sont les contributions des différents groupements de type i , ν_i est le nombre d'atomes de carbone de type i dans la molécule. Les valeurs de ces paramètres, sont données par les auteurs [24].

La valeur de V_{wi} utilisée dans ces équations est donnée à partir des corrélations de groupes données par BONDI [25]. Les calculs de l'enthalpie de vaporisation peuvent se calculer à partir de l'équation $\ln P$, et celle de CLAPEYRON.

II.1.6 Estimation des propriétés thermiques.

Les propriétés qui ont été calculées à partir des méthodes

de contribution de groupe sont:

- * l'enthalpie de formation du composé: ΔH_{j298}° à 298°K en kj/kg.°k.
- * l'entropie de gaz idéal à 298°k: S_{298}° à 101.3 kPa en kj/kg.°k.
- * la capacité calorifique isobarique du gaz idéal: C_p en kj/kg.°k.

Les équations proposées sont alors les suivantes [26][27].

$$\Delta H_{j298}^{\circ} = 1000.0 \left[\sum \Delta H_{j298}^{\circ} \right] / M \quad (11)$$

$$S_{298}^{\circ} = \left[\sum S_{298}^{\circ} + R \ln(n) - R \ln(\alpha) \right] / M \quad (12)$$

$$C_p = \sum \Delta C_p^{\circ} / M \quad (13)$$

$\sum \Delta H_{j298}^{\circ}$ est la somme des groupements individuels contribuant à l'enthalpie de formation des composés à 298°K, en kj/gmol

$\sum S_{298}^{\circ}$ est la somme des groupements individuels contribuant à l'entropie de gaz idéal en j/gmol.°k.

$\sum C_p^{\circ}$ est la somme des groupements individuels contribuant à la capacité calorifique à pression constante du gaz idéal en j/gmol.°k.

n nombre d'especes d'isomeres optiques dans le composé

α nombre de symetries du composé.

Les valeurs des increments sont données par BENSON et Coll [28]

II.2 Correlation [5] de Riazi, Daubert.

Autre que la méthode de contribution de groupes, M.Riazi et T.Daubert ont proposé en 1987 une correlation de la forme:

$$\Theta = a \cdot \exp[b\Theta_1 + c\Theta_2 + d\Theta_1 \Theta_2] \Theta_1 \Theta_2 \quad (14)$$

Où: a-f sont des constantes caracteristiques pour chaque couple (Θ_1, Θ_2) . Θ_1 et Θ_2 sont des propriétés supposées connues.

III. PARTIE CALCUL

III.1 Methodologie

Les propriétés physiques étudiées dans ce travail, sont celles considérées comme les plus utilisées, il s'agit de : la densité (d), l'indice de réfraction (n), la température d'ébullition (T_{eb}), la viscosité absolue (Va), l'enthalpie de vaporisation (ΔH_v), les propriétés critiques (T_c, P_c, V_c), la température de congélation (C_g) et la tension superficielle (T_s).

Le type d'équations demandées a pour but, la mise en évidence de la contribution des groupes ($-CH_2$) dans une propriété physique donnée.

Ces équations touchent essentiellement les corps purs de C_6 à C_{30} des familles suivantes: Paraffines, naphtenes, olefines et aromatiques. Ces équations sont ensuite vérifiées pour des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières.

III.2 Etablissement de la corrélation (1).

Pour une propriété donnée V , recueillie sur l'API project 44, la courbe incrément $V(i+1)-V(i)$ en fonction du poids moléculaire M est tracée. La courbe de lissage ou d'approximation choisie est de la forme:

$$V(i+1)-V(i)=Ae^{BM^{i+1}} \quad (15)$$

Où A et B sont des constantes caractéristiques d'une famille d'hydrocarbure.

M_{i+1} est la masse moléculaire de l'hydrocarbure ayant $i+1$ atomes de carbone.

D'autre part, l'incrément en masse moléculaire est constante

$$M_N - M_6 = (N-6)U \quad (16)$$

Avec: $U = M(i+1) - M(i) = 14.02 \quad (17)$

L'équation (15) devient :

$$V_N = V_6 + P \left[1 - K^{N-6} \right] \quad (18)$$

Où: P et K sont des constantes caractéristiques d'une famille d'hydrocarbure, elles sont données pour les sept propriétés dans le tableau 2.

N est le nombre d'atomes de carbone.

La forme de l'équation (18) fait apparaître la contribution de (N-6) groupes CH_2 dans une propriété donnée.

III.3 Etablissement de la corrélation 2

Nous avons tenté d'améliorer la précision pour la viscosité et l'enthalpie de vaporisation en proposant une autre corrélation. La méthode de démonstration est la même que précédemment, seulement l'incrément est formulé différemment.

$$V(i+1)-V(i)=A+B*M_{i+1}+C*M_{i+1}^2 \quad (19)$$

La corrélation (2) s'écrit alors:

$$V_N=V_6+(N-6) \left[X+(N-5) \frac{Y}{2} +(N-5)(2N-9) \frac{Z}{6} \right] \quad (20)$$

Où X,Y,Z sont des constantes caractéristiques de chaque famille d'hydrocarbure. Nous donnons dans le tableau 3 les valeurs des coefficients X,Y,Z pour les différentes familles et pour les deux propriétés.

III.4 Etablissement de la corrélation 3

Pour le volume critique, on constate que l'incrément $V(i+1)-V(i)$ est constant. Donc, l'équation qui lie le volume critique et le nombre d'atomes de carbone est linéaire et s'écrit:

$$V_N=V_6+(N-6)W \quad (21)$$

	d	n	T _{ab}	C _g	T _C	P _C	T _S
P A R A F F I N E	K 0.8863439	0.8861773	0.9489519	0.9306591	0.9138118	0.91782	0.89989
	P 0.1592621	8.333165E-2	535.3766	126.8337	336.1488	28.6149	11.7997
N A P H T E N E	K 0.8850361	0.8872498	0.945127	0.9053551	0.9330062	0.89318	0.83597
	P 0.0844739	5.421422E-2	523.1084	162.1996	362.7049	34.4117	4.53804
O L E F I N E	K 0.8835967	0.8828112	0.9475209	0.9053551	0.9176653	0.90192	0.88834
	P 0.1486912	7.336468E-2	533.0441	162.4759	332.2955	29.4790	11.6254
A R O M A T I Q U E	K 0.6781542	0.8516561	0.9462879	0.9180939	0.9216416	0.88584	0.91518
	P 1.962051E-2	0.017909	508.363	187.0697	310.391	33.7374	22.5383

TABLEAU 2: VALEURS DES CONSTANTES P ET K POUR LES DIFFERENTES PROPRIÉTÉS ET SELON LES FAMILLES CONSIDÉRÉES A PARTIR DE LA CORRELATION (1).

		Va	ΔH_v
P A R A F I N E	X	0.0748695	0.7248955
	Y	1.754358E-2	-0.0427963
	Z	2.700038E-3	1.193246E-3
N A P H T E N E	X	3.737512E-2	0.9951528
	Y	3.510523E-2	-0.1117007
	Z	2.306853E-3	4.980173E-3
O L E F I N E	X	2.425611E-2	0.7785085
	Y	3.092229E-2	-0.0631218
	Z	1.53198E-3	0.0020584
A R O M A T I Q U E	X	4.307028E-2	1.001709
	Y	1.718279E-2	-0.1523669
	Z	3.58536E-3	7.785385E-3

TABLEAU 3: VALEURS DES CONSTANTES X,Y ET Z
POUR LES DIFFERENTES PROPRIÉTÉS
ET SELON LES FAMILLES CONSIDÉRÉES
APPARTIR DE LA CORRELATION (2)

Où: $W = V(i+1) - V(i)$ = incrément en volume critique, sa valeur est donnée par le tableau 4.

FAMILLE	PARAFFINE	NAPHTENE	OLEFINE	AROMATIQUE
W	0.054	0.0551	0.0693	0.0596

TABLEAU 4 : VALEURS DE LA CONSTANCE W POUR LE VOLUME CRITIQUE ET SELON LES FAMILLES CONSIDERÉES APPARTIR DE LA CORRELATION (3).

III.5 Etablissement de la corrélation 4

La corrélation 4 est une équation polynomiale de degré (k) qui est de la forme ; $Y = A + B*N + C*N^2 + D*N^3 + \dots + L*N^k$.

Cette corrélation est appliquée pour toutes les propriétés vu sa grande précision. Les valeurs de A,B,C...L sont données dans le tableau 5 .

NB: Dans le tableau 5, les lettres suivantes designent:

- P : PARAFFINE
- N : NAPHTENE
- O : OLEFINE
- A : AROMATIQUE

		N ⁰	N ¹	N ²	N ³	N ⁴
d	P	0.398725	0.0631587	-4.18574E-3	1.2987E-4	-1.5165E-6
	N	0.634858	0.0277152	-1.68869E-3	4.86372E-5	-5.327E-7
	O	0.415929	0.0627064	-4.226E-3	1.32458E-4	-1.55715E-6
	A	0.93725	-0.0174214	1.30755E-3	-4.2730E-5	5.1085E-7
n	P	1.25588	2.85095E-2	-1.78747E-3	5.31053E-5	-5.99097E-7
	N	1.32165	2.14684E-2	-1.41356E-3	4.35063E-5	-5.04063E-7
	O	1.27716	2.67004E-2	-1.70995E-3	5.1555E-5	-5.88226E-7
	A	1.53141	-7.9624E-3	4.7273E-4	-1.2778E-5	1.30298E-7
Teb	P	-158.708	47.0756	-1.74186	4.00437E-2	-3.92147E-4
	N	-159.169	47.2194	-1.60583	3.02061E-2	-2.00866E-4
	O	-168.96	48.2139	-1.80486	4.19172E-2	-4.15893E-4
	A	-129.48	41.8418	-1.25282	2.17178E-2	-1.60988E-4
Va	P	-4.504E-2	6.33411E-2	-6.61479E-3	9.31602E-4	-
	N	0.582914	-8.3396E-2	5.57998E-3	7.67732E-4	-
	O	-0.299465	0.142698	-1.92815E-2	1.62811E-3	-1.61136E-5
	A	0.845284	-0.110025	6.96487E-3	4.31057E-4	1.09805E-5
ΔH_v	P	1.89756	0.982993	-2.72393E-2	3.85756E-4	-
	N	4.17028	0.281567	4.94028E-2	-3.280E-3	6.52737E-5
	O	53.9222	-5.68698	0.324659	-9.6787E-3	1.13316E-4
	A	9.85228	-1.31016	0.21067	-1.0207E-2	1.71311E-4
T _c	P	-6.27577	40.7513	-2.12401	5.48522E-2	5.51714E-4
	N	35.7228	11.5524	0.840433	-5.7086E-2	9.03225E-4
	O	-50.0978	38.356	-1.4899	2.52501E-2	-1.30109E-4
	A	804.003	-169.015	15.724	-0.573862	7.34605E-3
P _c	P	53.9222	-5.68698	0.324659	-9.6787E-3	11.3316E-5
	N	75.4672	-8.70052	0.453535	-11.112E-3	10.2858E-4
	O	52.5691	-4.60307	0.183977	-35.858E-4	2.68816E-5
	A	113.285	-16.3522	1.08024	-33.117E-3	38.2844E-5
C _g	P	-6.27752	40.7518	-2.12405	5.48536E-2	-55.1731E-5
	N	35.7197	11.5532	0.840366	-5.7083E-2	9.03194E-4
	O	-50.0978	38.356	-1.4899	2.52501E-2	-1.30109E-4
	A	803.747	-168.923	15.7131	-0.573381	7.33893E-3
T _s	P	-0.450661	4.43303	-0.2803	8.49284E-3	-9.79068E-5
	N	26.8048	1.51841	-6.92555E-2	1.33699E-3	-8.67053E-6
	O	-1.26049	4.6615	-0.298053	9.06794E-3	-10.4468E-5
	A	8.23228	2.53518	-5.08118E-2	22.8769E-5	1.34985E-5

TABEAU 5: VALEURS DES COEFFICIENTS POUR LES DIFFERENTES FAMILLES ET PROPRIÉTÉS EN UTILISANT LA CORRELATION 4.

III.6 Application des corrélations (1), (2), (4) et (5) aux hydrocarbures purs.

Dans le tableau 7, nous avons représenté à titre d'exemple les résultats obtenus en appliquant les corrélations (1) et (4) la densité pour les normales paraffines.

Le pourcentage d'écart désigne l'erreur faite par comparaison de la valeur obtenue à la valeur expérimentale donnée par les tables, et rapportée à la valeur expérimentale.

$$\% \text{ d'ecart} = \frac{\text{valeur expérimentale} - \text{valeur calculée}}{\text{valeur expérimentale}} * 100$$

Nous constatons que les corrélations (1) et (4) donnent des résultats très proches des résultats expérimentaux, et ceci est d'ailleurs constaté pour la majorité des propriétés considérées.

Dans le tableau 8 et la figure 1 nous avons représenté à titre d'exemple les résultats obtenus en appliquant les corrélations (2) et (5) proposée par RIAZI-DAUBERT l'enthalpie de vaporisation pour les normales paraffines.

D'une façon générale ces corrélations donnent des résultats tout à fait corrects, comparés aux valeurs expérimentales,

nbre de (C)	val cal (1)	val cal (4)	val exp	%d'ecart (1)	%d'ecart (4)
6	0.6548	0.6531	0.6548	0.00	0.26
7	0.6729	0.6766	0.6795	0.97	0.42
8	0.6889	0.6964	0.6985	1.37	0.30
9	0.7032	0.7128	0.7138	1.49	0.14
10	0.7158	0.7264	0.7263	1.45	-0.02
11	0.7269	0.7377	0.7365	1.30	-0.16
12	0.7368	0.7469	0.7452	1.12	-0.22
13	0.7456	0.7544	0.7527	0.94	-0.23
14	0.7534	0.7606	0.7592	0.76	-0.19
15	0.7603	0.7659	0.7649	0.60	-0.12
16	0.7664	0.7703	0.7700	0.47	-0.04
17	0.7718	0.7741	0.7744	0.33	0.03
18	0.7766	0.7776	0.7784	0.23	0.10
19	0.7809	0.7808	0.7820	0.14	0.15
20	0.7846	0.7839	0.7852	0.07	0.16
21	0.7880	0.7869	0.7882	0.03	0.16
22	0.7910	0.7899	0.7909	-0.01	0.12
23	0.7936	0.7929	0.7934	-0.02	0.07
24	0.7959	0.7957	0.7957	-0.03	-0.00
25	0.7980	0.7984	0.7978	-0.02	-0.08
26	0.7998	0.8009	0.7997	-0.01	-0.15
27	0.8014	0.8029	0.8015	0.01	-0.18
28	0.8029	0.8043	0.8032	0.04	-0.14
29	0.8041	0.8049	0.8048	0.08	-0.02
30	0.8053	0.8044	0.8063	0.13	0.23

Tableau 2: Valeurs de la densité pour les hydrocarbures
 ===== paraffiniques
 =====

nbre de (C)	val cal (2)	val cal (5)	val exp	%d'ecart (2)	%d'ecart' (5)
6	6.8960	6.7428	6.8960	0.00	2.22
7	7.5801	7.4237	7.5760	-0.05	2.01
8	8.2258	8.0530	8.2250	-0.01	2.09
9	8.8354	8.6442	8.8230	-0.14	2.03
10	9.4114	9.2034	9.3870	-0.26	1.96
11	9.9561	9.7365	9.9200	-0.36	1.85
12	10.4719	10.2403	10.4300	-0.40	1.82
13	10.9613	10.7279	10.9100	-0.47	1.67
14	11.4266	11.1959	11.3800	-0.41	1.62
15	11.8701	11.6492	11.8200	-0.42	1.45
16	12.2943	12.0883	12.2400	-0.44	1.24
17	12.7016	12.5073	12.6400	-0.49	1.05
18	13.0943	12.9266	13.0200	-0.57	0.72
19	13.4748	13.3322	13.3900	-0.63	0.43
20	13.8456	13.7219	13.7400	-0.77	0.13
21	14.2090	14.1043	14.1000	-0.77	-0.03
22	14.5673	14.4778	14.4460	-0.84	-0.22
23	14.9230	14.8445	14.7890	-0.91	-0.38
24	15.2785	15.2026	15.1310	-0.98	-0.47
25	15.6362	15.5550	15.4740	-1.05	-0.52
26	15.9984	15.9018	15.8210	-1.12	-0.51
27	16.3675	16.2379	16.1730	-1.20	-0.40
28	16.7459	16.5716	16.5340	-1.28	-0.23
29	17.1360	16.9010	16.9050	-1.37	0.02
30	17.5402	17.2198	17.2890	-1.45	0.40

Tableau 8: Valeurs de la chaleur de vaporisation pour
 ===== les hydrocarbures paraffiniques.
 =====

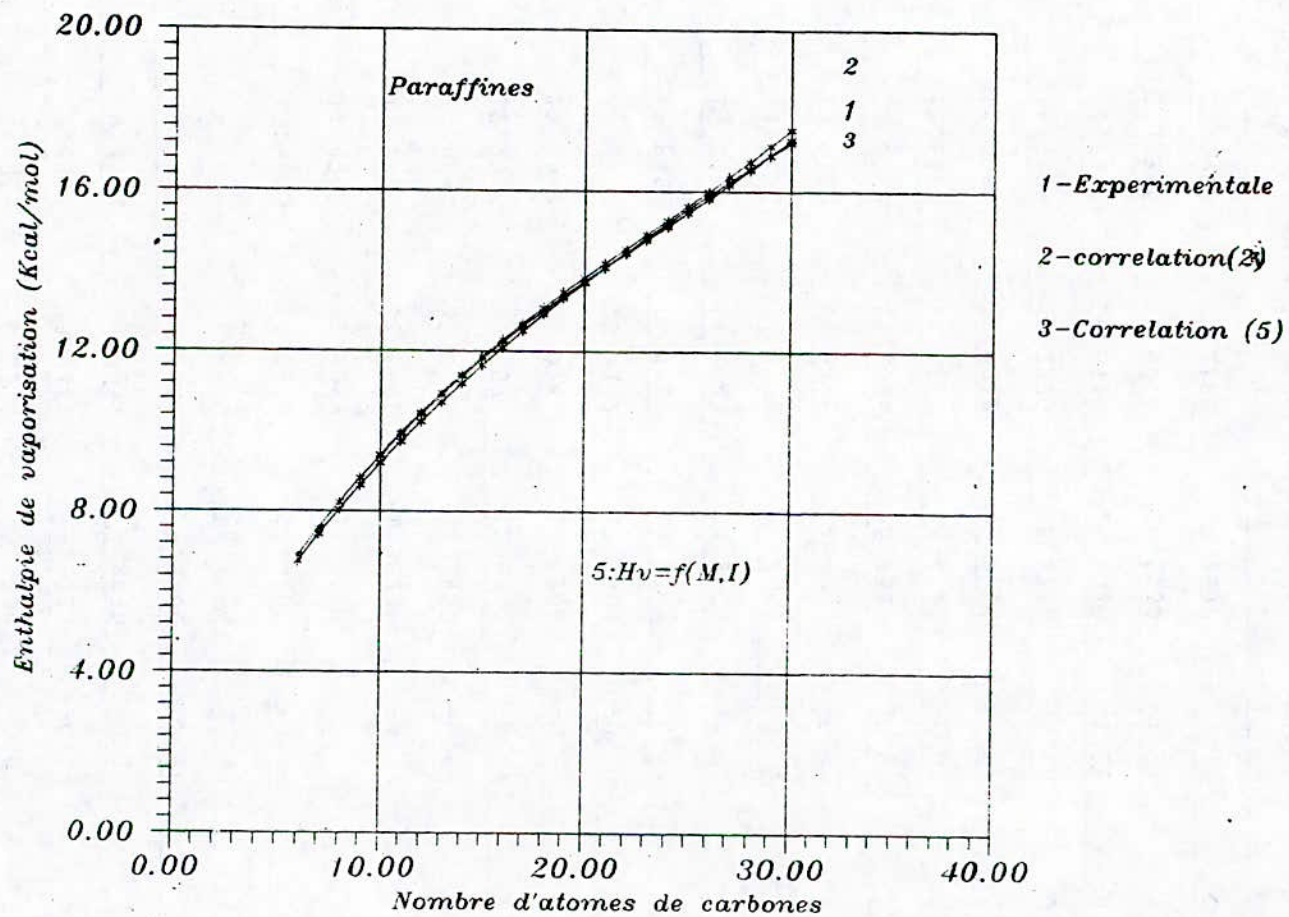


Fig (1): Comparaison pour l'enthalpie de vaporisation des courbes obtenues par l'utilisation des correlations (2) et (5) par rapport aux valeurs experimentales.

IV. Application des différentes corrélations aux mélanges de corps purs et aux fractions pétrolières.

IV.1 Application aux mélanges de corps purs.

L'application de ces corrélations devrait se faire pour les mélanges simples et complexes que sont les fractions pétrolières, c'est ainsi que la validité des équations proposées testées pour des mélanges binaires (tableau 9) et ternaires (tableau 10) dont on connaît la nature et la composition.

Les résultats obtenus quelque soit la forme de la fraction (molaire, massique ou volumique) basée sur l'additivité des propriétés, montrent un bon accord entre elles, exception faite de la température de congélation où l'erreur maximale est de 7.3%.

IV.2 Application à une fraction pétrolière constituée de normales paraffines extraite par chlartation à l'urée à partir d'un gas oil de hassi Messaoud.

L'application des corrélations (1), (2) et (3) a été comparée aux valeurs expérimentales déduites par l'identification par CPG des différents constituants, et en nous basant là aussi sur l'additivité des propriétés. L'écart moyen observé est inférieur à 3.5% comme le montre le tableau 11, l'écart maximum atteint 7.57% pour la température de congélation et 7.16% pour la viscosité. Les écarts cités par la littérature notamment pour la viscosité sont du même grandeur.

L'application de ces corrélations aux fractions pétrolières pourrait se faire si on connaît la composition de cette fraction, on pourrait alors déterminer la masse molaire d'abord comme une paraffine, ensuite un naphène, ensuite un aromatique, il sera alors possible de déduire le nombre N d'atomes de carbone fictif même s'il est fractionnaire et appliquer aussi les différentes corrélations. La propriété moyenne serait alors :

$$P = \sum P_P x_P + P_N x_N + P_A x_A$$

Où P et x sont la propriété et la fraction molaire de la fraction pétrolière considérée comme une paraffine, un naphtene, ou un aromatique.

Les méthodes de détermination de la composition ne sont pas fiables (ndM, ndPA, Riazi-Daubert), et seule une méthode analytique (chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à un spectromètre de masse) pourrait accéder à la composition .

Composition	molaire			massique			volumique		
	Cal	Exp	%Ect	Cal	Exp	%Ect	Cal	Exp	%Ect
d a	0.7650	0.7688	0.49	0.7664	0.7700	0.46	0.7663	0.7699	0.46
n a	1.4300	1.4319	0.13	1.4308	1.4325	0.12	1.4307	1.4325	0.12
Teb(°c) a	285.3	285.1	0.08	289.5	289.0	0.15	289.0	288.6	0.15
Tc(°k) a	723.9	718.5	0.75	727.3	721.8	0.76	726.9	721.5	0.76
Cg(°K) a	268.8	290.0	7.3	270.2	291.4	7.3	270.0	291.2	7.3
Va(Cpoise) b	3.34	3.24	3.07	3.49	3.38	3.08	3.47	3.37	3.08
Hv(Kcal/mol) b	12.26	12.20	0.49	12.36	12.30	0.50	12.35	12.29	0.50
Pc(atm) a	3.43	14.00	4.04	13.17	13.75	4.20	13.20	13.77	4.18
Vc(l/mol) c	0.9100	0.9100	0.00	0.9234	0.9212	0.24	0.9221	0.9201	0.22
Ts(dyne/cm) a	26.76	26.96	0.73	26.88	27.06	0.67	26.87	27.05	0.68

a: correlation (1) ; b: correlation (2) ; c: correlation (3)

TABLEAU 9: VALEURS DES PROPRIÉTÉS POUR UN MÉLANGE BINAIRE PARAFFINIQUE DE MÊME FAMILLE (C₁₄ ET C₁₈) CALCULÉES PAR LES DIFFÉRENTES CORRELATIONS.

Composition	molaire			massique			volumique		
	Cal	Exp	%Ec	Cal	Exp	%Ec	Cal	Exp	%Ec
d a	0.7886	0.7929	0.54	0.7922	0.7962	0.50	0.7903	0.7945	0.52
nR a	1.4419	1.4440	0.14	1.4439	1.4458	0.13	1.4429	1.4449	0.13
Teb(°c) a	280.5	281.0	0.17	283.2	283.7	0.16	281.8	282.3	0.16
Tc(°k) a	724.8	721.9	0.40	727.6	724.9	0.37	726.2	723.4	0.38
Cg(°K) a	257.5	273.5	5.83	257.8	273.2	5.6	257.7	273.4	5.73
Va(Cpoise) b	3.20	3.15	1.47	3.30	3.25	1.50	3.25	3.20	1.49
Hv(Kcal/mol) b	12.16	11.93	1.87	12.22	11.99	1.90	12.19	11.96	1.88
Pc(atm) a	15.13	15.27	0.88	15.12	15.23	0.72	15.13	15.25	0.80
Vc(l/mol) c	0.8568	0.8665	1.11	0.8628	0.8718	1.03	0.8597	0.8690	1.07
Ts(dyne/cm) a	31.84	32.06	0.69	32.09	32.31	0.65	31.83	32.05	0.68

a: correlation (1) ; b: correlation (2) ; c: correlation (3)

TABLEAU 10: VALEURS DES PROPRIÉTÉS POUR UN MÉLANGE TERNAIRE DE FAMILLES DIFFÉRENTES (C₁₄ C₁₆ C₁₈) CALCULÉES PAR LES DIFFÉRENTES CORRELATIONS.

Valeurs →		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	% Ecart
Propriétés ↓				
d	a	0.776	-	-
n	a	1.4390	1.4358	0.22
Teb(C)	a	323.6	316.6	2.17
Cg(K)	a	302.1	279.2	7.57
Tc(K)	a	748.8	749.4	0.12
Pc(atm)	a	11.9	11.5	3.68
Vc(l/mol)	c	1.10	1.12	2.30
Va(Cp)	b	5.855	6.274	7.16
Hv(cal/mol)	b	13.256	13.840	4.41
% Ecart moy		—	—	3.45

a: correlation (1) ; b: correlation (2) ; c: correlation (3)

TABLEAU 11 : COMPARAISON DES VALEURS DES PROPRIÉTÉS OBTENUES EXPERIMENTALEMENT ET CELLES CALCULÉES POUR UNE CHARGE DE NORMALES PARAFFINES PAR UTILISATION DES DIFFÉRENTES CORRELATIONS.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de formuler quatre corrélations liant des propriétés physiques avec le nombre d'atomes de carbone constituant l'hydrocarbure pur et mettant en évidence la contribution des groupes CH_2 . Globalement, les corrélations proposées donnent des résultats acceptables comparés à d'autres corrélations citées dans la littérature. Pour les mélanges de corps purs, les résultats ne montrent pas de différence appréciable entre les valeurs d'une propriété dans le cas d'un mélange molaire, massique ou volumique.

Pour les fractions pétrolière dont on connaît la composition (mélange de n paraffines extrait du gas oil), les erreurs obtenues sont tout à fait acceptables. Cependant, pour les fractions pétrolières complexes dont on ne connaît ni la composition ni la nature chimique des différents constituants, l'erreur obtenue dans les valeurs ne peut pas être imputée uniquement à la corrélation. On ne peut donc pas juger de la validité absolue de ces corrélations pour ces fractions pétrolières, dont on ne connaît pas avec une relative erreur la composition en ses différentes familles qui la composent.

NOMENCLATURE

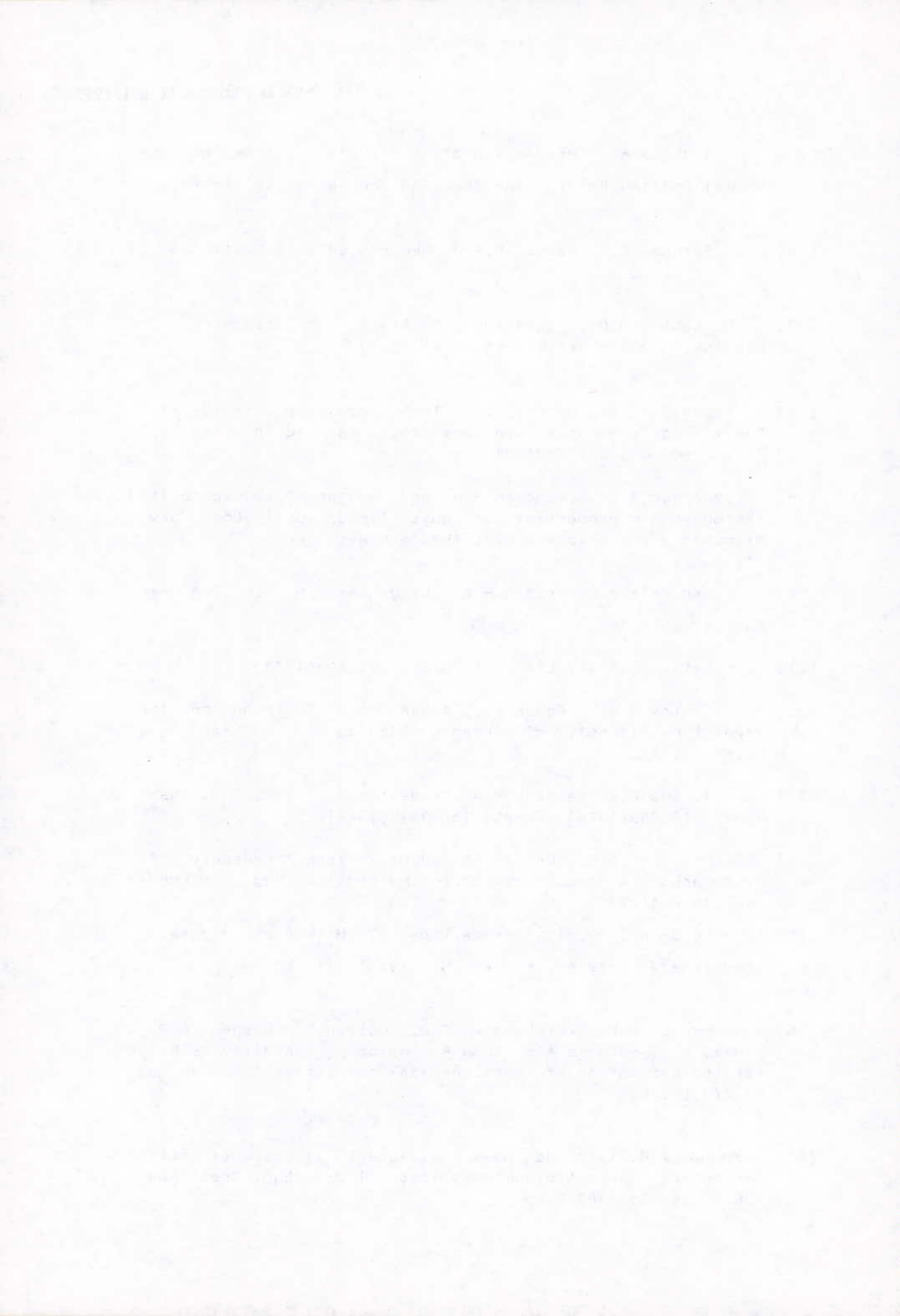
Les notations utilisées dans la partie calcul sont les suivantes:

- d : densité (g/cm^3)
- n : indice de refraction
- Teb : température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
- Tc : température critique ($^{\circ}\text{K}$)
- Cg : température de congélation ($^{\circ}\text{K}$)
- Pc : pression critique (atm)
- Va : viscosité (Cpoise)
- ΔHv : enthalpie de vaporisation (Kcal/mol)
- Vc : volume critique (l/mol)
- Ts : tension superficielle (dyne/cm)
- V : propriété quelconque
- A,b,C : constantes caractéristiques d'une famille d'hydrocarbures
- M_{i+1} : masse moléculaire de l'hydrocarbure ayant $i+1$ atomes de carbones
- N : nombre d'atomes de carbone
- U : increment en masse moléculaire (14.02 g/mol)
- P,K: constantes caractéristiques d'une famille d'hydrocarbures
- X,Y,Z : constantes caractéristiques d'une famille d'hydrocarbures
- W : increment en volume critique (l/mol)
- Val cal (1) : valeur calculée par la corrélation (1)
- Val cal (2) : valeur calculée par la corrélation (2)
- Val cal (4) : valeur calculée par la corrélation (4)
- Val cal (5) : valeur calculée par la corrélation (5)
- Val exp : valeur expérimentale
- % ecart (1) : l'écart en pourcent entre val exp et val cal (1)
- % ecart (2) : l'écart en pourcent entre val exp et val cal (2)
- % ecart (4) : l'écart en pourcent entre val exp et val cal (4)
- % ecart (5) : l'écart en pourcent entre val exp et val cal (5)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lydersen, A.L., Estimation of Critical Properties of Organic Compound by the Method of Group Contribution, Univ. Wis. Eng. Exp. Stn. Rep. No3 (1955)
- [2] Nokay, R., Chem. Eng. 66(4):147, (1959).
- [3] Ambrose, D., 'Correlation and Estimation of Vapor-Liquid Critical Properties of Organic Compounds', National Physical Laboratory Teddington NPL Report Chem.92, (Sept 1978/ corrected March 1980b).
- [4] Klincewicz, K.M., Reid, R.C., 'Estimation of Critical Properties with Group contribution Methods', A.I.Ch.E. Journal. Vol.30, No1, (1984).
- [5] Riedel, L., 'Additives Verfahren Zur Abschätzung der Kritischen Temperatur aus dem Normalen Siedepunkt', Chem. Eng. Techn. 24, 353, (1952).
- [6] Gambill, W.R., 'Product Critical Temperature' Chem. Eng. 66, 12, 181 (1959).
- [7] Fedors, R.F., 'A relationship Between Chemical Structure and the Critical Temperatures' Chem. Eng. Comm. 16, 149 (1982).
- [8] Fedors, L., 'A Method to Estimate Critical Volumes' A.I.Ch.E. J. 25, 202 (1979).
- [9] Vetere, A., 'An Empirical Method for Evaluating Critical Molar Volume', A.I.Ch.E. J. 22, 950 1976, Errata ibid 23, 406 (1977).
- [10] Ambrose, D., 'Vapor Liquid Critical Properties', National Physical Laboratory Teddington NPL, Report Chem 107, (1979), (1980a).
- [11] Lebas, G., 'The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds', Longmans, Green N.T. (1915).
- [12] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 'The properties of Gas and Liquids', Mc Graw Hill N.T 4th Edn (1987).
- [13] Sladkov, I.B., Russ. J. Phys. Chem. 57, 1585 (1983).
- [14] Rogarski, M., Neau, E., Fluid Phase Equilib 56, 59 (1990).

- [15] Schotte W., 'Prediction of the Molar Volume at the Normal Boiling Point.' The Chem.Eng.Journal 48,167(1992).
- [16] Spencer C.F. Danner R.P J.Chem.Eng.Data 17,236(1972).
- [17] Rackett, H.G., Equation of State for Saturated Liquids,Chrm.Eng.Dat,Vol 15,No 4 (1970) †
- [18] Kendall, J., and Monroe, K.P., The Viscosity of Liquids-II. The Viscosity -Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures, J.Am.Chem.Soc., 39,1787(1917)
- [19] Lydersen, A.L., Greencorn, R.A., and Hougen O.A., Generalized Thermodynamic Properties of pure fluids, Coll. Eng. Univ., Wiscosin, Eng. Exp. sta. Rept. 4 Madison, Wis., oct. (1955)
- [20] Van Velzen D. Cardozo R.L., Langenkamp H. Ind. Eng. Chem Fund. 11, 30(1972)
- [21] Letsou A, Stiel. L.I A.I.Ch.E.J 19,409(1973).
- [22] Sastri S.R.S Rao.K.K., 'A New Group Contribution for Predicting Viscosity of Organic Liquids ' . Chem Eng.J. 50,9-25,(1992).
- [23] Abrams D.S, massadi H.A. Prausnitz J.M. Ind. Eng. Chem. Fundam. 13,259(1974) Errata 16(392),(1977).
- [24] Macnick A.B, Prausnitz .J.M., 'Vapor Pressure of Hydrocarbons a Group Contribution Methods Ind.Eng.Chem.Fundam ,Vol.18 No4(1979).
- [25] Bondi A., 'Physical Properties of Molecular Crystals Liquids and Glasses', Wiley .N.Y(1968).
- [26] Benson S.W, Cruickshank F.R, Golden.D. Haugen G.R, O'Neal H.E, Rodgers A.S, Shaw R., Walsh R., 'Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical properties ' , Chem.Rev. 69,279,(1969)
- [27] **Mohamed** R.Riazi and Thomas E.Daubert , Characterisation parameters for petroleum fractions , Ind . Eng. Chem. Res . 1987 , 26 , 755-759.



ELABORATION DE CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE ET DE KIESELGUHR, APPLICATION AU CRAKING CATALYTIQUE DES HYDROCARBURES ET DU GAS-OIL .

ACHAIBOU,OUARET,E-SELMIA,A-MEFTI,C.E-CHITOUR*

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles
Département de génie chimique
Ecole nationale polytechnique , 10Avenue Pasteur Belfort , Alger .

ملخص : لقد أعدنا محفزات على أساس كل من البنتونيت و الكيسلغور
منشطة بحامض الكلور، ومشرية بالنيكل و الحديد و الكروم .
لقد أنجزت بعض المميزات الفيزيوكيماوية للمحفزات . إنقلنا بعد ذلك إلى التكسير
الغفزي للحزبيئات النموذجية ، واخترنا على أساسها أحسن محفز لتكسير زيت الغاز .

Résumé: Cette étude concerne à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et kieselguhr activés à l'acide chlorhydrique et imprègnés aux sels précurseurs de nickel, de fer et de chrome la caractérisation physico-chimique a été effectuée. Des tests de cracking catalytiques des molécules sondes ont été menés, le meilleur catalyseur a été retenu pour le cracking du gas-oil.

Abstract: In this study we have elaborated some supports based on kieselguhr and bentonite ,acid treatment and incorporation of metal such nickel, iron and chromium have been realised for our supports.

characterisation for catalysts have been effected ,catalytic cracking of models molecules have been leaded ,to select the best catalyst for gas-oil cracking.

Introduction:

Le cracking catalytique des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19ème siècle ,mais son réel essor ne date que du début du 20ème siècle en vue de satisfaire une demande croissante en produits légers ,notamment des essences à haut indices d'octane.

Lors des travaux précédents [1][2][3][4][5][6] qui s'inscrivent dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles ,la bentonite a été utilisée pour l'élaboration de catalyseurs de cracking .La tendance ces dernières années est orientée vers l'utilisation du kieselguhr; avec de la bentonite qui joue le rôle à la fois de liant et aussi de support.

Ce travail comprend deux parties:

-La mise au point de catalyseurs à base de matières premières locales de type bentonite kieselguhr.

-La valorisation de coupes pétrolières, dans le but de produire des quantités supplémentaires d'essence à haut indices d'octanes.

Nous avons , en premier lieu , élaboré des catalyseurs à base de bentonite (30%) et de kieselguhr (70%) activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés par les sels précurseurs de métaux , les caractéristiques physico-chimiques (aires spécifiques, spectre IR , acidité) de ces catalyseurs ont été effectués.

La seconde partie de ce travail a été consacrée aux différents tests de cracking catalytiques des molécules sondes (n- décane- décaline-cumene) pour apprécier l'effet des catalyseurs sur ces charges , ce qui nous a permis de retenir le catalyseur le plus approprié pour le cracking du gas-oil.

PREMIERE PARTIE : LE CATALYSEUR

1) Préparation des catalyseurs:

Les argiles utilisées pour la préparation des supports catalytiques sont une bentonite Algérienne de Mostaganem et un kieselguhr d'Alger dont les compositions chimiques sont données dans les tableaux ci-dessous:

Tableau n:1: Composition chimique de la bentonite de Mostaganem

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.A.F
65.2	17.25	2.10	3.10	1.20	2.15	0.60	0.20	8.20

Le rapport SiO₂/Al₂O₃=3.77

Tableau n:2 Composition chimique du kieselguhr (fournie par l'ENOF)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	H ₂ O	CO ₂	P.A.F.
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Le rapport SiO₂/Al₂O₃=22.08

Dans le but d'élaborer un solide portant à sa surface une densité élevée de centres actifs, nous avons préparé des supports dont les proportions sont les suivantes :30% de bentonite, 70% de kieselguhr

La composition chimique du support est calculée à l'aide d'une moyenne pondérale à partir de celle de la bentonite et du kieselguhr.

Tableau n:3 Composition chimique du support

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	CO ₂	P.A.F
60.25	7.03	1.41	2.30	9.98	0.64	0.18	0.06	1.29	6.81	10.86

Le rapport SiO₂/Al₂O₃= 8.60, il est compris entre 3.77(bentonite)et 22.08(kieselguhr)

Le kieselguhr et la bentonite sont d'abord séchés à 120°C pendant 12 heures pour éliminer l'eau d'absorption, ensuite ces échantillons sont broyés puis tamisés de manière à retenir que les particules de diamètre inférieur à 140µ. L'étape suivante consiste en l'activation chimique par l'acide chlorhydrique dont la concentration optimum (20%) a été déterminée lors des travaux précédents.

Une fois l'activation est terminée, c'est l'imprégnation par les sels précurseurs qui se fait par mouillage du support à partir des solutions de sels. Le mélange est soumis à une agitation continue pendant 48 heures, ensuite on procède à une filtration pour isoler la phase solide de la phase liquide, la pâte ainsi obtenue subira un lavage, qui a pour but l'élimination des chlorures (Cl) ainsi que des sulfates. A ce stade de préparation intervient la mise en forme.

Les catalyseurs préparés sont mis sous formes d'extrudés de longueur comprise entre 0.8 et 1 cm. Le séchage des extrudés se fait à 120°C pendant 12 heures, pour éliminer l'eau d'hydratation. Enfin le catalyseur préparé est calciné dans un four à 500°C pendant 8 heures.

2) Caractérisation des catalyseurs :

La caractérisation des catalyseurs utilisés a consisté à: mesuré leurs indices d'acidité, leurs surfaces spécifiques, le taux de fixation par le métal, et enfin de confirmer par la spectroscopie infrarouge la composition des catalyseurs.

A) Indice d'acidité:

L'argile ayant un caractère acide réagissant avec la butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide perchlorique ..

L'indice d'acidité est calculé par l'équation suivante :

$$IA = (N_1V_1 - N_2V_2) / M$$

IA: indice d'acidité exprimé en milli-équivalent gramme de butylamine par gramme de catalyseur.

N_1V_1 : normalité de volume de la base

N_2V_2 : normalité et volume de l'acide

M : masse du catalyseur.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n°4 :

Tableau n° 4: Indice d'acidité des différents catalyseurs .

catalyseurs	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
IA méq H ⁺ /gr cat	1.2	3.05	2.50	2.21	2.85

Commentaire:

L'activation à l'acide est basée sur le phénomène d'échange ionique qui provoque un appauvrissement en cations $Ca^{2+}, Na^+, K^+, \dots$, ces derniers sont remplacés par les ions H^+ .

La plus grande acidité est notée pour le catalyseur KBA n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, suivi par les catalyseurs KBACr, KBANi, KBAFe imprégnés aux sels de métaux. Enfin la plus faible acidité est présentée par le catalyseur KB non traité à l'acide.

B) la surface spécifique:

Les mesures de surfaces spécifiques ont été faites à l'aide d'un appareillage de type : AREA METER STROMLEIN INSTRUMENTS et ont donné les résultats suivants:

Tableau n°5: Surfaces spécifiques des catalyseurs .

catalyseurs	kieselguhr	bentonite	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
surfaces spécifiques (m ² /gr)	25	22	8.7	17.3	26.5	25.1	19.2

Commentaire :

Le catalyseur KB a une surface spécifique nettement plus faible que celle des autres catalyseurs KBA ainsi le traitement acide provoque l'élimination des impuretés telles que le gypse et la calcite ce qui fait augmenter la surface spécifique.

Des échanges ioniques avec les sels précurseurs de métaux augmentent la surface du fait que les complexes $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ occupent des espaces interfoliées formant ainsi des piliers, ces derniers seront détruits pour ne garder que les cations métalliques dans le réseau après traitement thermique, Ces surfaces spécifiques demeurent cependant moins importantes comparées à celles trouvées par Benyahia et Yakoub [2].

C) Taux de fixation du métal :

Nous avons réalisé des imprégnations par des solutions contenant des cations métalliques à la température ambiante ,La masse du métal fixée est déterminée par colorimétrie .Les résultats sont portés sur le tableau suivant :

Tableau n°6:Taux de fixation du métal

Métal	Nickel	Fer	Chrome
Masse imprégnée(gr)	6.29	8.85	4.99
Taux de fixation(%)	62.9	88.5	49.9

Commentaire :

Nous constatons que le taux de fixation, du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{3+}$ est plus faible par rapport à ceux des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, cela provient du fait que ces derniers sont moins volumineux ce qui facilite leurs insertions et par conséquent leurs fixations.

D) La spectroscopie infrarouge :

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR) à double faisceau ,de marque PHILLIPS de type 9800 informatisé ,la source de rayonnement est assurée par un élément au Laser à la place du filament de NERNST .L'enregistrement est effectué par un dispositif informatisé avec mémoire incorporée .

Les spectres que l'on enregistre sont formés de bandes d'absorptions caractérisées par leurs fréquences et leurs intensités ,Nous nous limiterons à l'identification des groupements fonctionnels ,grâce en particulier ,à leurs bandes de vibrations de valence..

Le tableau n°7 donne les différentes bandes d'absorption IR pour les différents catalyseurs.

Tableau n° 7:Différentes bandes d'absorption des catalyseurs.

bandes d'absorption	B	K	KB	KBA	KBNi	KBAFe	KBACr	attribution des groupes
3426	TF	TF	F	F	F	f	F	OH libre
2912	f	f	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	Calcite
2853	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	calcite
1632	F	F	f	f	f	f	f	H2O entre les feuillets
1397	f	f	f	Tf	Tf	Tf	Tf	HN3associé au Niou Fe
1073	f	F	TF	TF	TF	F	TF	Si-O
809	F	F	f	f	F	f	F	Quartz
706	f	f	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	Quartz
471	f	f	F	F	TF	F	TF	Si-O-Mg

F:Fort --f:faible--T:trés

Commentaire :

Les s spectres IR permettent de vérifier qu'il s'agit bien de la calcite ,par la présence des deux bandes de vibrations à 2912 , et 2853 cm^{-1} et du quartz par les bandes d'absorption à 809 et 706 cm^{-1} .

- . Le spectre Si-O se situe entre 900 et 1250 cm^{-1} , ces spectres confirment sa présence par la bande d'absorption à 1073 cm^{-1} . On remarque que son intensité est très forte pour la majorité des catalyseurs (accentuation du pic avec le traitement thermique).
- . Nous observons également dans les régions de faibles fréquences, une série de bandes situées à 809 et 706 cm^{-1} , toutes caractéristiques des vibrations Si-O (quartz).
- . Dans le cas des montmorillonites alumineuses, les vibrations du groupement Al-OH se manifestent par un pic à 920 cm^{-1} .
- . Les pics apparaissant entre 3600 et 3300 cm^{-1} sont atténués avec l'activation thermique, ce qui explique la disparition de l'eau de constitution du squelette silicaté (bande OH à 3426 cm^{-1}).
- . L'activation thermique permet aussi l'élimination d'une partie de l'eau adsorbée entre les feuillets, vu qu'on a présence d'une bande entre 1600 et 1700 cm^{-1} (H_2O entre les feuillets à 1632 cm^{-1}).
- . On remarque l'apparition d'un nouveau pic à 1397 cm^{-1} du NH_3 associé aux métaux Fe et Ni.

DEUXIEME PARTIE :

LE CRACKING CATALYTIQUE

1) Dispositif expérimentale :

Les tests catalytiques effectués au laboratoire sont réalisés dans une installation comportant trois sections :

a) La section d'alimentation :

Le liquide y est injecté à l'aide d'une pompe doseuse. un étalonnage de la pompe a été effectué pour chaque charge.

b) La section réactionnelle :

Comporte un réacteur tubulaire de volume 93 cc et de diamètre 0.9 cm, en acier inoxydable. Le chauffage étant assuré par un four tubulaire relié à un régulateur de température et un thermocouple intégré.

c) La section de récupération :

Prévue pour la séparation des effluents liquides et gazeux. Les produits de la réaction sont refroidis dans un condenseur, ce qui permet de condenser la fraction liquide et de récupérer la phase gazeuse par le biais d'un système de vases communicants.

2) Tests préliminaires :

Avant de procéder au cracking des différentes charges, nous avons réalisé deux tests préliminaires :

- D'abord un cracking thermique visant à mesurer le rendement et la quantité du produit de cracking sous l'effet de la température uniquement.
- Ensuite un cracking en présence de catalyseurs, pour mesurer l'apport du catalyseur.

Expérience : La charge utilisée est la décaline avec un volume de 20 cc, de densité 0.885 est craqué, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Tableau n° 8 : Cracking de la décaline avec et sans support inerte.

	T(°c)	Rl	Rg	Rc	Dens liq	% final	conversion
avec support	500	61.98	9.49	28.53	0.835	25.148	72.85
sans support	500	59.71	6.16	34.13	0.839	30.014	67.99
	450	87.46	3.50	9.04	0.837	41.064	56.93

Rl : Rendement massique en liquide, Rg : Rendement massique en gaz,
Rc : Rendement massique en coke.

-L'analyse des produits liquides du cracking est faite par chromatographie en phase gazeuse , nous avons pu déterminer le pourcentage final de la charge .

Le taux de conversion est calculé comme suit :

$$\text{Taux de conversion} = \% \text{ initial} - \% \text{ final} .$$

La composition en nombre de carbone ainsi que le caractère chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit , sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau n° 9 : Résultat qualitatif du cracking thermique de la décaline .

	T(°C)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	O	P	N	A
avec sup	500	5.01	28.02	30.88	5.13	18.44	3.24	-	-	5.83	11.72	15.60	3.38
sans sup	500	6.23	13.53	20.78	3.70	32.72	6.68	1.20	12.	22.82	33.04	31.02	9.54
	450	7.50	-	15.10	11.11	42.94	10.32	10.10	21	6.07	25.37	44.57	22.88

O : Oléfines -P : Paraffines -N : Naphtènes -A : Aromatiques

Commentaire :

Les crackings thermiques avec et sans support présentent globalement des résultats du même ordre de grandeur , en effet on remarque d'assez faibles taux de conversion justifiant le sensible changement de la densité , toutefois l'augmentation de la température implique une conversion plus élevée .

Le cracking thermique conduit de manière peu sélective à la production de gaz et de liquide balayant la plage du nombre de carbone de C₆ à C₁₂ . Enfin il produit une proportion importante de coke .

Expérience n° 2 : Mise en évidence de la diffusion

Nous avons réalisé une série d'expériences en faisant varier simultanément le volume du lit catalytique Vc et le débit volumique de la charge de sorte que le temps de contact ne varie pas (VVH=1h⁻¹) et à la température de 500°C .

Si le taux de conversion ne varie pas d'une expérience à une autre , la vitesse apparente n'est pas limitée par le transfert diffusionnel externe .

La charge utilisée est le cumène , son volume est de 20cc , sa densité est de 0.862 , sa pureté est de 99 % . Les tests ont mis en oeuvre le catalyseur KBAFe .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 10 :

Tableau n° 10 : Mise en évidence de la diffusion

Vc(cc)	Rl	Rg	Rc	Densité liq	%pertes	%final	Conversion
20	80.57	5.05	7.36	0.868	7.02	-	-
30	65.25	20.30	10.96	0.907	3.49	-	99
40	68.15	21.05	3.48	0.904	7.32	-	-

Commentaire :

Le choix à faire est soit Vc=20cc ou Vc=30cc , comme le rendement en coke à Vc=20cc est le moins important , ce dernier sera choisi pour la suite des expériences .

3)Cracking des molécules sondes :**a)Cracking du décane :**

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment ,aux conditions opératoires déjà citées en utilisant les différents catalyseurs préparés .

Un volume de 20cc de décane ,dont la pureté est de 99% et la densité de 0.730 est introduit . Les résultats des tests de cracking sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau n° 11 : Cracking du décane .

catalyseur	Rl	Rg	Rc	Densité liq	% pertes	%final	Conversion
KB	6.50	74.18	14.66	0.735	4.66	0.210	98.7
KBA	6.92	81.99	10.97	0.677	0.82	0.171	98.8
KBANi	5.14	75.07	17.53	0.746	2.26	0.486	98.5
KBAFe	10.62	78.29	9.24	0.622	1.85	1.260	97.7
KBACr	28.15	59.38	9.94	0.762	2.53	0.170	98.8

La composition en nombre de carbone , ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit sont données dans le tableau n°12 :

Tableau n° 12 : Composition en nombre de carbone et nature chimique .

catalyseurs	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	O	P
KB	0.74	2.20	94.90	0.51	1.20	-	-	3.73	95.84
KBA	0.71	3.02	94.50	-	1.29	-	-	6.09	93.41
KBANi	2.32	80.63	9.75	0.38	2.84	2.50	1.48	92.09	6.49
*KBAFe	1.19	89.63	3.57	-	5.11	-	-	92.30	7.20
KBACr	1.14	2.00	95.27	-	0.98	0.17	-	4.29	95.29

Commentaire :

D'après les résultats, nous notons une grande production en gaz pour tous les catalyseurs, ce qui était prévisible pour le cracking d'une normale paraffine légère .

D'après le tableau 12 nous constatons que le cracking fournit surtout des C₇ et C₈ à majorité oléfiniques dont les plus grands pourcentages sont donnés par les catalyseurs KBANi, KBAFe.

Nous pourrions dire qu'à partir du C₇ toutes les possibilités de réactions sont possibles , nous remarquons aussi que seul KBANi donne du méthyle 4 - hexène -1, ce catalyseur donne majoritairement des oléfines .

Les catalyseurs KB, KBA, et KBACr donnent des produits à tendance paraffiniques.

b) Cracking de la décaline :

Une charge de 20cc de décaline, de pureté 98% et de densité 0.885 est craquée dans l'installation de cracking décrite précédemment dans les mêmes conditions opératoires que le Décane en utilisant les différents catalyseurs. Les résultats des testes sont résumés dans le tableau 13:

Tableau n°13: Résultats du cracking de la Décaline:

Catalyseur	Rl	Rg	Rc	densité liq	% pertes	% final	conversion
KB	44.91	37.97	15.80	0.883	1.30	14.48	83.5
KBA	36.10	36.50	23.67	0.761	3.73	26.69	71.3
KBANi	24.80	67.23	5.93	0.878	2.03	8.73	89.3
KBAFe	11.86	61.19	24.97	0.759	2.65	3.19	94.8
KBACr	75.25	16.33	6.10	0.888	2.32	12.67	85.3

. La composition en nombre de Carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont données dans le tableau n°14 :

Tableau n° 14 :Composition en nombre de carbone .

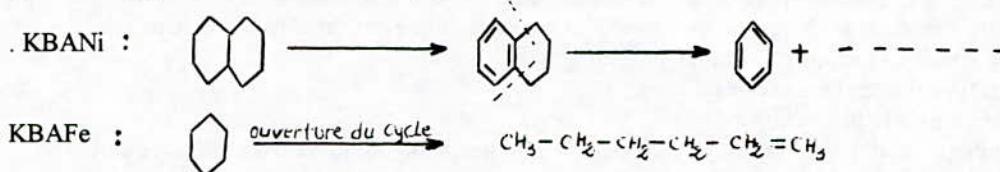
catalyseurs	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	O	P	N	A
KB	25.04	3.33	17.47	4.07	16.80	16.84	3.04	10.37	17.52	21.77	18.37	40.76
KBA	18.17	1.50	21.42	4.07	28.40	23.85	-	-	22.00	5.27	27.65	44.52
KBANi	59.35	-	22.97	1.81	8.73	2.53	-	4.07	21.84	4.65	8.73	64.22
KBAFe	51.08	0.40	39.04	3.48	4.71	0.40	-	-	36.34	1.35	3.38	58.05
KBACr	3.97	7.53	0.46	1.66	30.98	31.98	0.53	15.70	2.27	11.78	13.72	65.86

Commentaire :

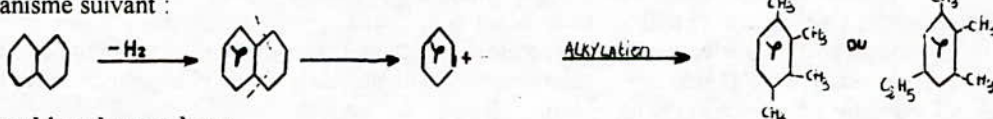
.Le calcul de la conversion a montré la plus grande capacité des catalyseurs imprégnés aux sels de métaux à transformer la décaline .

.Le tableau n° 13 montre que les plus grands rendements en gaz sont obtenus à partir des catalyseurs KBAFe ,KBANi et les plus grands en liquide à partir des catalyseurs KB ,KBA et KBAFe donnent des rendements en coke très importants .

.Les résultats montrent que le cracking de la décaline donne du C₆ à tendance aromatique et des C₈ à tendance oléfinique dans des proportions importantes pour tous les catalyseurs , ainsi on trouve que les produits majoritaires sont ; le benzène pour le KBANi et diméthyl-2,4 hexène pour le KBAFe ,ce qui nous suggère les réactions suivantes :



.Nous remarquons aussi que le KBACr favorise l'alkylation du benzène pour donner des pourcentages importants en tétraméthyl-1,2,3,4 et triméthyl-1,2,3 éthyl-5 benzène selon le mécanisme suivant :



c)Cracking du cumène :

Un volume de 20cc , de pureté 99% et de densité 0.862 a été craqué .
Les résultats du cracking sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau n° 15 : Résultats du cracking du cumène .

catalyseurs	Rl	Rg	Rc	densité liq	%pertes	%final	conversion
KB	91.76	2.96	1.45	0.879	3.83	3.870	95.1.
KBA	71.40	18.39	5.63	0.912	4.58	-	99.0
KBANi	61.66	18.30	12.64	0.909	6.96	-	99.0
KBAFe	65.25	20.30	10.96	0.907	3.48	-	99.0
KBACr	76.62	16.36	6.09	0.899	0.93	-	99.0

.La composition en nombre de carbone , ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif aux produits sont donnés dans le tableau n°16 :

Tableau n° 16 : Composition en nombre de carbone et nature chimique des produits .

catalyseurs	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	P	A
KB	1.31	0.36	-	6.58	90.36	0.31	2.76	96.19
KBA	11.02	5.02	5.79	27.79	28.25	15.81	7.13	86.56
KBANi	23.02	6.11	12.29	17.90	27.32	10.89	-	97.54
KBAFe	13.02	4.71	11.16	21.32	37.56	11.13	0.35	98.55
KBCr	1.12	3.05	19.59	5.93	56.37	4.79	0.54	90.57

Commentaire :

Du point de vue conversion , nous constatons que les catalyseurs acidifiés sont très actifs vis à vis du cumène , en effet la totalité de la charge est transformée sauf dans le cas du catalyseur KB qui est non acidifié .

. Tous les catalyseurs présentent de faibles rendements en gaz ; les meilleurs rendements en liquides ont été obtenus à partir des catalyseurs KB et KBACr ,ces derniers donnent aussi de faibles rendements en coke .

Nous constatons que la densité des différents produits de cracking a augmenté par rapport à celle de la charge et ceci est dû aux produits issus du cracking qui sont surtout des aromatiques en C₆,C₇,C₈,C₉ et C₁₁ comme le benzène , toluène et le diméthyl-1,2 benzène dont la densité est supérieure à celle de la charge Au vu de tous les résultats , l'une des principales réactions de cracking que nous proposons sont les suivantes :

- 1) la désalkylation en benzène et propane
- 2) production de radicaux libres
- 3) recombinaison donnant toutes les variétés avec augmentation du nombre d'atomes de carbone .
- 4) ouverture du cycle donnant des gaz principalement du propane de l'éthane et du méthane et aussi des molécules linéaires .

Les tests de cracking catalytique des trois charges ont mis en oeuvre les cinq catalyseurs dans le but de mettre en évidence les performances de chacun d'eux .

Le catalyseur présentant une conversion , produisant le maximum de liquide et le minimum de gaz et de coke est le catalyseur KBACr ,ce qui oriente notre choix du catalyseur le plus performant et nous pousse à le retenir pour le cracking du gas-oil .

Les résultats obtenus avec le catalyseur KBACr lors du cracking catalytique des trois charges sont récapitulés dans les tableaux 17 et 18 :

Tableau n° 17 : Comparaison de performance pour les trois charges

charge	t _{éb} (°C)	Rl	Rg	Rc	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	con	T _i -T _f
décane	174	28.15	59.28	9.94	1.14	2.00	95.27	-	0.98	0.18	-	-	98.8	53-205
décaline	194	75.25	16.23	6.10	3.97	7.53	0.46	1.61	30.98	31.98	0.53	15.7	88.3	53-216
cumène	152	76.62	16.36	6.09	1.12	3.05	19.59	5.93	56.37	4.79	-	-	99	57-215

Avec T_{cb} : Température d'ébullition de la charge

T_i : Température d'élution du premier pic

T_f : Température d'élution du dernier pic

On peut comparer entre les charges en utilisant le schéma suivant

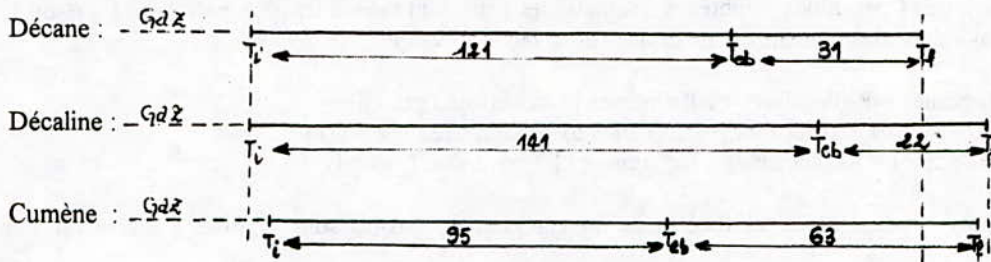


Tableau n° 18 : Valeurs des différents pourcentages pour chaque famille

charge	O	P	N	A	Total
décane	3.73	95.83	-	-	99.6
	3.8*	96.2*			100*
décaline	2.27	11.78	13.72	65.86	93.64
	2.40*	12.58*	14.65*	70.33*	100*
cumène	-	0.537	-	90.56	91.10
		0.59*		99.41*	100*

* % rapportés à 100

4) Cracking du gas-oil :

Nous procédons au cracking catalytique du gas-oil dans l'installation décrite précédemment, à une température de 500°C, VVH = 1h⁻¹ et un volume de la charge de 20 cc en mettant en oeuvre le catalyseur KBACr préalablement choisi.

La charge utilisée est le gas-oil issue du brut de Hassi Messaoud, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau n°19 : caractéristiques de la charge

Pt éclair (°C)	Pt trouble (°C)	Pt écoulement (°C)	Densité	indice réfrac	PA	Viscosité à 37.8 °C	% CA	%CP	%CN	%CO
23	-6	-15	0.843	1.4742	80	2.69	26	65	9	0

La distillation A.S.T.M. de la charge a donné un $P_i = 180$ °C et $P_f = 365$ °C

P_i : point initial , P_f : point final .

Le cracking du gas-oil a donné les résultats suivants :

Tableau n°20 : Rendement et conversion en essence .

charge	Rl	Rg	Rc	%pertes	%final	conversion
gas-oil	45.5	37.9	9.1	7.5	-	67

Pour le gas-oil la conversion est calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le n-dodécane (point final théorique des essences) .

Conversion (%poids) = rendement en essence / charge + %gas .

Le rendement en essence / produit est calculé, en sommant les aires relatifs aux corps sortants avant le C₁₂.

Pour montrer que les trois charges (décane, décaline, cumène) qui constituent les trois familles d'hydrocarbures (paraffines, naphènes, aromatiques) simulent bien la fraction pétrolière (gas-oil), nous avons calculé les rendements théoriques de la façon suivante :

$$Rl = [Rl(\text{décane}) + Rl(\text{décaline}) + Rl(\text{cumène})] * \text{conversion (gas-oil)} .$$

$$Rg = [Rg(\text{décane}) + Rg(\text{décaline}) + Rg(\text{cumène})] * \text{conversion (gas-oil)} .$$

$$Rc = [Rc(\text{décane}) + Rc(\text{décaline}) + Rc(\text{cumène})] * \text{conversion (gas-oil)} .$$

Les résultats expérimentaux et théoriques du cracking du gas-oil sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau n°21 : Rendements théoriques et expérimentaux

Rendements	Rl	Rg	Rc
% expérimentaux	45.50	37.90	9.10
% théorique	44.98	44.29	8.57

Commentaire : On remarque que les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux mis à part le rendement en gaz (Rg) et ceci était prévisible du fait que le % en pertes est de l'ordre de 7.50 .

Après avoir identifié par C.P.G. et CG/MS les constituants les plus probables pour les produits de cracking du gas-oil, Nous avons calculé la composition par famille d'hydrocarbures .

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau n°22 : Composition en nombre de carbone et nature chimique .

	%CA	%CP	%CN	%CO	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
ap crac	55.30	11.90	3.60	24.40	7.27	11.71	4.17	8.06	7.75	0.56	0.83
av crac	26	65	9	-							
Gain par famille	29.3	-53.1	-5.36	24.4							

av crac : avant cracking , ap crac : après cracking .

Calcul du nombre d'octane (NO) :

Le NO est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence , son calcul est fait pour le produit de cracking du gas-oil en considérant l'additivité des indices individuels et ceci pour les constituants éluant avant le C₁₂.

$$\text{Nous pourrions écrire : } NO = \frac{\sum V_i NO_i}{\sum V_i}$$

V_i : pourcentage en volume du constituant i ;

NO_i : indice d'octane du constituant i .

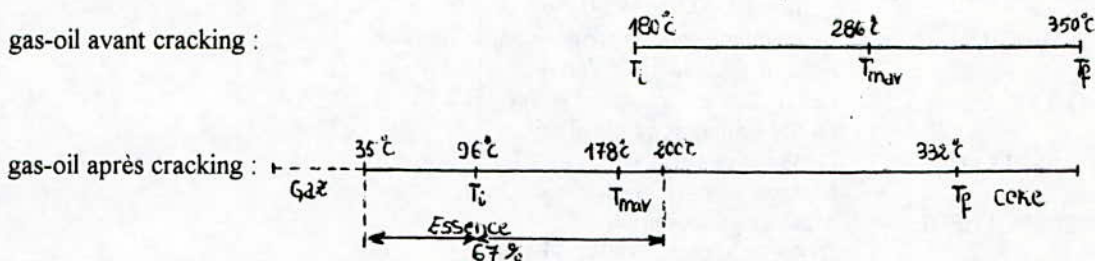
L'indice d'octane de l'essence calculé est de l'ordre de 92 .

Nous avons comparé les intervalles de distillation de la coupe issue du cracking , avec le gas-oil initial. Les résultats sont portés sur le tableau n° 23

Tableau n°23 : Données de distillation A.S.T.M. du gas-oil avant et après cracking .

	P_i (°C)	P_f (°C)	T_{mav} (°C)
gas-oil avant cracking	180	363	286
gas-oil après cracking	96	332	178

Pour expliquer mieux la différence entre la fraction avant cracking et après cracking nous avons utilisé le schéma suivant :



Nous voyons bien que le rendement en essence (fractions distillants avant 200 °C) est de l'ordre de 67% (25.3 + 41.7) .

La fraction ayant un point d'ébullition compris entre 200 et 332 °C représente 33% de la fraction liquide .

Le reste, c'est-à-dire les constituants dont le point d'ébullition est supérieur à 332 °C seront déposés à l'intérieur du réacteur sous forme de coke .

CONCLUSION GENERALE :

Ce travail nous a permis d'élaborer des supports catalytiques à base de kieselguhr et de bentonite activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés aux sels de métaux .Des tests catalytiques mettant en oeuvre les catalyseurs que nous avons élaboré ont été réalisés tout d'abord sur des molécules sondes: décane, décaline, cumène représentant les trois familles d'hydrocarbures -paraffines, naphtènes, aromatiques .

Nous avons constaté qu'avec ces molécules la formation de coke est plus importante .D'après les essais que nous avons entamés , on remarque que le catalyseur à base de chrome était le meilleur et ce dernier a été utilisé pour le cracking du gas-oil .

Il s'agit là d'un résultat nouveau par rapport aux travaux précédents et qui laisse espérer des développements intéressants d'autant que le cracking du gas-oil à l'aide de ce catalyseur a donné des rendements en produits liquides et en fraction essence appréciables .

OUVRAGES CONSULTÉS

- [1] B.CLAUDEL La catalyse au laboratoire et dans l'industrie
Edition Masson (1967) Paris
- [2] J.F.LEPAGE Catalyse de contact
Edition Technip (1978) Paris
- [3] J.VILLERMAUX Génie de la réaction chimique , conception et fonctionnement des réacteurs
Technique et documentation (Lavoisier) 1982
- [4] J.E.GERMAIN Catalyse de contact
Technique de l'ingénieur J 1180 et J 1182 (1992)
- [5] J.E GERMAIN Catalyse hétérogène
Edition DUNOD (1959) Paris
- [6] D DECROOCQ Le craquage catalytique des coupes lourdes
Edition Technip 1978 Paris
- [7] G. LUCAS Les roches sédimentaires (tome 1et 2)
DOIN Editeurs , (1976)Paris
- [8] G . MILLOT Géologie des argiles
Masson Cie , (1963) Paris
- [9] . S .CAILLERE Minéralogie des argiles
INRA et Masson , (1982) Paris .
- [10] X.NORMAND Lecons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole (tome 1)
Edition Technip (1982) Paris .
- [11] F. C. THYRION Méthodes instrumentales d'analyse chimique
Université d'Alger (E.N.P 1973)
- [12] R.H. PERRY Chemical engineer's handbook (sixth edition)
international Edition (1987)
- [13] S.E. CHITOUR Raffinage du pétrole (tome 1), corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières (tome 2) .O.P.U (1983) Alger

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. MANA Craquage catalytique des d'une coupe pétrolière sur catalyseur à base de bentonite .Magister E.N.P (1991)
- [2].S.BENYAHIA et H.YAKOUB
. Contribution à l'élaboration d'un catalyseur à base de bentonite et kieselguhr P.F.E-E.N.P (1993)
- [3]B.ARIFI. DENINE Elaboration d'un catalyseur à base de bentonite et utilisation en craquage catalytique P.F.E-E.N.P (1987)
- [4] B. DENINE Fabrication des catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports .Magister E.N.P (1991)
- [5] S. MESSEKDJJ Etude des masses catalytiques pour le cracking des fractions lourdes P.F.E - E.N.P (1990) .
- [6] R DOUAR et.R ZETTILI
Contribution à l'élaboration de catalyseurs de cracking à base de kieselguhr comprenant des cations (Ni ++ ,Cu++)-P.F.E-E.N.P (1992)

**ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES DIFFERENTES
SUBSTANCES FILMOGENIQUES A LA SURFACE DE L'EAU.
CAS DES HUILES VEGETALES**

Zoubir BENMAAMAR**, C.E. CHITOUR*

*Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Département de Génie Chimique.

**Département du Génie de l'environnement.

Ecole Nationale Polytechnique 10. Avenue Pasteur, Belfort, Alger.

العنوان

دراسة مقارنة لسلوك مختلف المواد الغشائية على سطح الماء
وضع الزيوت النباتية

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص الفيزيوكيميائية (دليل
اليود، معامل المد، معامل التبخر...) للزيوت النباتية لمقارنة
سلوكها على سطح الماء مع مواد أخرى

Titre: Etude comparative du comportement des différentes substances filmogéniques à la surface de l'eau. Cas des huiles végétales.

Résumé: Le but de ce travail est l'étude des caractéristiques physicochimiques (entre autres: l'indice d'iode, le coefficient d'étalement, le taux d'évaporation...) des huiles végétales afin de pouvoir comparer leur comportement la surface de l'eau avec d'autres systèmes aqueux en particulier le camphre et l'isopropanol.

Title: A comparative study behaviour of different filmogénical substances at the water surface. Case of vegetable oils.

Abstract: The aim of this work is the study of physicochemical characteristics (the iodine index, the spread coefficient, the evaporation rate...) of vegetable oils in order to compare their behaviour at the water surface with other aqueuous systems, especially camphor and isopropyl alcohol.

I. INTRODUCTION:

Notre étude consiste à étudier le comportement des huiles végétales à la surface de l'eau. Elle nécessite l'étude des exigences physico-chimiques pour la formation d'un film entre autres: le coefficient d'étalement, le travail d'adhésion et du travail de cohésion, l'aire moléculaire... La comparaison des performances des différentes huiles permettra de proposer la meilleure substance pouvant être valablement utilisée pour la réduction de l'évaporation de l'eau dans les zones arides.

Ce travail rassemble les principaux résultats d'analyses effectuées sur des huiles végétales fournies par l'entreprise nationale des corps gras (ENCG). Les méthodes utilisées pour la caractérisation de ces produits comportent à la fois, les méthodes d'essais normalisées classiques (telles que l'utilisation des Normes Entreprises pour l'étude des caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales entre autres: la densité, l'indice de réfraction, l'indice de saponification, l'indice d'iode, l'indice d'acide, le point d'aniline...), la méthode d'arrachement de l'anneau de DU NOUY (dans laquelle la température, le temps et la concentration d'huile végétale dans l'eau ont une influence considérable), et la méthode classique de détermination de la tension interfaciale. Ces deux dernières méthodes (avec l'utilisation de l'isotherme de GIBBS) ont permis la détermination univoque de plusieurs paramètres caractérisant les substances filmogéniques monomoléculaires entre autres: le travail d'adhésion, le travail de cohésion, le coefficient d'étalement, l'aire moléculaire, le coefficient de compressibilité isotherme, le coefficient de dilatation isobare, le coefficient de dilatation, le taux d'évaporation...). Les résultats obtenus ont permis de comparer l'efficacité filmogénique des systèmes huiles végétales/eau avec d'autres systèmes aqueux entre autres: le Camphre et l'Isopropanol.

II BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE:

II.1 LES FILMS:

Les films les plus étudiés sont les films de tensioactifs [1, 2]. A titre d'exemple, les molécules de tetrathiafulvalenes forment une couche monomoléculaire qui peut être compressée par l'intermédiaire d'une barrière mobile afin d'obtenir un film monomoléculaire compact et stable à la surface de l'eau (phase de compression) [2]. L'évaluation de la cohérence du film nécessite la connaissance de plusieurs paramètres; la tension superficielle, la tension interfaciale, le travail d'adhésion et de cohésion, le coefficient d'étalement, paramètre que nous allons déterminer dans la partie expérimentale.

II.2 LES HUILES VEGETALES:

Les huiles végétales sont obtenues à partir des fruits (olive) ou des graines oléagineuses (arachide, tournesol, soja,...) par pression à froid (huile vierge) ou par extraction par solvant après lavage et raffinage [3].

Cependant les huiles végétales peuvent subir plusieurs types d'altérations telles que l'altération biologique par les micro-organismes. Elle a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation d'aldéhydes et de cétones, et se traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits toxiques [4]. L'altération chimique; les facteurs d'altération chimique sont induits par deux phénomènes: l'acidification et l'oxydation [5]. Enfin l'altération thermo-oxydative sous l'effet conjugué des températures élevées et du contact avec l'air, les corps gras sont le siège de réactions d'oxydation et de polymérisation [6].

Les huiles végétales que nous avons utilisées sont l'huile de Soja, l'huile de Colza, l'huile de Tournesol, l'huile d'Olive et l'huile de Safia, qui sont utilisées dans plusieurs domaines tels que: l'éclairage, le chauffage (moteur diesel), le graissage, en savonnerie, pour la fabrication de caoutchouc, peinture, vernis, de lubrifiants... Les sous produits de l'huilerie sont aussi très sollicités [7], les graisses servent à l'alimentation d'oiseaux domestiques ou à l'alimentation humaine [8].

III) PARTIE EXPERIMENTALE:

III.1) CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES VEGETALES:

Les huiles végétales présentent plusieurs caractéristiques physico-chimiques différentes, ces manipulations réalisées conformément aux normes donnent les résultats résumés dans le tableau 1. Nous avons, de même, comparé ces résultats aux normes généralement admises [9 à 12]. Nous allons essayer d'interpréter leurs influences sur le comportement filmogénique des substances utilisées.

Commentaire:

- La densité des substances diminue avec l'augmentation de la température et qu'elle est du même ordre de grandeur, ce n'est donc pas un paramètre discriminant. La variation de l'indice de réfraction étant faible d'une huile à une autre. Un point d'aniline bas suppose l'existence de corps chimiques "apparentés" à l'aniline.

- Plus l'indice d'acide est élevé, plus le coefficient d'étalement sera important, l'huile d'olive s'étale bien à la surface de l'eau.

- L'importance de l'indice d'iode vient du fait que les huiles sont en général insaturées. En présence d'oxygène, ils ont tendance à s'oxyder, ce qui nuit à la stabilité des films d'huiles.

- Ces paramètres ne sont cependant pas suffisants pour mettre en valeur la propriété filmogénique des différentes huiles végétales. Nous allons de ce fait dans une deuxième étape déterminer d'autres caractéristiques des films telque la température d'ébullition, à pression atmosphérique la tension interfaciale et surtout la tension superficielle.

- La température d'ébullition peut nous renseigner sur les données les limites supérieures auxquelles nous devons opérer, et par conséquent sur l'état du film, par exemple le film d'isopropanol s'évapore à partir de 80°C. De même la tension superficielle et interfaciale décroissent quand la température augmente, du fait que l'énergie et d'adhésion des substances diminuent, nous donnons à titre d'exemple la variation de ces paramètres pour l'eau et l'huile d'olive (figure 1 et 2).

Remarque:

- Le comportement de la tension de la tension interfaciale avec la température est complexe, globalement elle diminue cependant des tensions superficielles des substances en présence, elles mêmes corrélées avec les tensions de vapeurs de l'eau et des huiles.

SUBSTANCES PARAMETRES		H.R.SO	H.R.CO	H.R.TR	H.OL	H.SA
DENSITE (20° C/eau 20° C)		0.919-0.925 [*] 0.921 ^{**}	0.910-0.920 [*] 0.919 ^{**}	0.918-0.923 [*] 0.922 ^{**}	0.910-0.916 [*] 0.914 ^{**}	0.921 [*]
INDICE DE REFRACTION n _D ^{40° C}		1.466-1.470 [*] 1.473 ^{**}	1.465-1.469 [*] 1.472 ^{**}	1.467-1.469 [*] 1.473 ^{**}	1.467-1.470 [*] 1.471 ^{**}	1.473 [*]
INDICE DE SAPONIFICATION (mg KOH/g huile)		189-195 [*] 192 ^{**}	168-181 [*] 179 ^{**}	188-194 [*] 191 ^{**}	184-196 [*] 190 ^{**}	189 ^{**}
INDICE D'IODE (mg I ₂ /100g huile)		120-143 [*] 130 ^{**}	94-120 [*] 109 ^{**}	110-143 [*] 114 ^{**}	75-94 [*] 82 ^{**}	127 ^{**}
INDICE D'ACIDE (mg KOH/g huile)		0.40 [*] 0.40 ^{**}	0.40 [*] 0.30 ^{**}	0.40 [*] 0.30 ^{**}	6.6 [*] 5.4 ^{**}	0.3 ^{**}
TENEUR EN EAU ET MATIERES VOLATILES		NEANT	NEANT	NEANT	-	-
TENEUR EN OLEATE DE SODIUM (SAVON)		NEANT	NEANT	NEANT	NEANT	-
TENEUR EN PHOSPHATIDES		NEANT	NEANT	NEANT	-	-
TENSION SUPERFICIELLE (dynes/cm) (20° C)		33.8 ^{**}	33.5 ^{**}	33.8 ^{**}	33.0 ^{**}	33.7 ^{**}
POINT D'ANILINE (° C)		14 ^{**}	18 ^{**}	17 ^{**}	19 ^{**}	16 ^{**}
	T.F _e	1.5	1.5	1.5	-	-
CONTAMINANTS	T.Cu	0.1	0.1	0.1	-	-
	T.Pb	0.1	0.1	NEANT	-	-
	T.As	0.1	0.1	NEANT	-	-
COLORANTS ET AROMATISANTS	A.O	C _{max}	C _{max}	C _{max}	-	-
	G	100mg/kg	100mg/kg	100mg/kg	-	-
	BHT	200mg/kg	200mg/kg	200mg/kg	-	-
	P.A	200mg/kg	200mg/kg	200mg/kg	-	-
	S.A	200mg/kg	200mg/kg	200mg/kg	-	-
ANTIOXYGENES	T.N&S	Limitée BPF	Limitée BPF	Limitée BPF	Additif non	-
	A.C	Limitée BPF	Limitée BPF	Limitée BPF	-	-
SYNERGISTES	C.S	Limitée BPF	Limitée BPF	Limitée BPF	-	-

Tableau 1: Données concernant les quatre huiles végétales étudiées d'après les normes d'analyses et les résultats expérimentaux.

* Valeurs données par les normes d'analyses [9 à 12].

** Valeurs données par expérience (l'indice de réfraction est donné à 20° C)

H.R.SO: Huile raffinée de Soja, H.R.CO: Huile raffinée de Colza, H.R.TR:

Huile raffinée de Tournesol, H.OL: Huile d'Olive, H.SA: Huile Safia.

III.2 Comportement des huiles végétales à la surface de l'eau:

A) Détermination du travail d'adhésion, travail de cohésion, du coefficient d'étalement et l'aire moléculaire:

Pour déterminer le travail d'adhésion, de cohésion (tableaux 2 à 5), le coefficient d'étalement (tableaux 6 à 7) et l'aire moléculaire (tableau 8), nous avons mesuré la variation de la tension superficielle sur un tensiomètre type DU NOUY en fonction de la concentration (0.086-15.308g/l) à différentes températures (15-80°C) (figure 3), de même nous avons mesuré la variation de la tension interfaciale γ_{LS} en fonction de la température, avec un tensiomètre à goutte tournante de type KRUSS, la figure 2 donne les valeurs de la tension interfacial pour l'huile d'olive.

$$W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (1)$$

$$W_{coh} = 2*\gamma_{LV} \quad (2)$$

γ_{SV} : tension superficielle de l'eau qui est une constante à une température donnée.

γ_{LV} : tension superficielle de l'huile végétale pure donnant le film (tension superficielle d'huile végétale pure donnant le film ou tension superficielle d'huile mesurée dans système huile végétale/eau).

γ_{LS} : tension interfaciale de l'huile végétale (T.I).

Commentaire:

- La tension superficielle décroît avec la concentration des huiles utilisées, contrairement aux substances minérales [13], la décroissance est cependant différente selon le type d'huile.
- A concentration élevée, la tension superficielle tend vers une valeur constante, qui est celle de la substance organique (surface totalement saturée en substance organique).
- Le travail d'adhésion et de cohésion décroissent quand la température augmente et quand la concentration augmente, cela est du vraisemblablement à la faiblesse grandissante des énergies de cohésion et d'adhésion.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	W _{adh} (dynes/cm)								
0.086	88.89	88.88	86.90	86.28	85.29	83.20	82.75	81.04	79.63
0.157	87.79	87.68	85.70	85.18	84.09	82.10	81.65	79.94	78.53
0.212	87.29	87.18	85.10	84.58	83.59	81.50	81.15	79.34	78.03
0.300	86.59	86.48	84.40	83.88	82.89	80.90	80.45	78.64	77.33
0.450	85.79	85.68	83.60	83.08	82.09	80.10	79.75	77.84	76.53
0.728	84.89	84.68	82.70	82.08	81.09	79.10	7875	76.84	75.63
1.275	83.79	83.58	81.50	80.98	79.88	78.00	77.65	75.74	74.53
2.186	82.79	82.58	80.50	79.98	78.99	77.00	76.55	74.74	73.43
5.102	81.09	80.88	78.80	78.28	77.29	75.30	74.95	73.04	71.83
7.654	80.29	80.08	78.00	77.48	76.49	74.50	74.15	72.24	71.03
15.308	78.89	78.68	76.60	76.08	75.09	73.10	72.75	70.84	69.63

Tableau 2: Evolution du travail d'adhésion W_{adh} en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile d'olive dans l'eau.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	W _{coh} (dynes/cm)								
0.086	91.00	89.00	85.00	83.20	81.80	77.40	74.20	71.60	68.00
0.157	88.60	86.80	82.60	81.00	79.40	75.20	72.00	69.40	65.80
0.212	87.60	85.80	81.40	79.80	78.40	74.00	71.00	68.20	64.80
0.300	86.20	84.40	80.00	78.40	77.00	72.80	69.60	66.80	63.40
0.450	84.60	82.80	78.40	76.80	75.40	71.20	68.20	65.20	61.80
0.728	82.60	81.00	76.60	74.80	73.40	69.20	66.20	63.20	60.00
1.275	80.40	78.80	74.20	72.60	71.20	67.00	64.00	61.00	57.80
2.186	78.40	76.80	72.20	70.60	69.20	65.00	61.80	59.00	55.60
5.102	75.00	73.40	68.8	67.20	65.80	61.60	58.60	55.60	52.40
7.654	73.40	71.80	67.20	65.60	64.20	60.00	57.00	54.00	50.80
15.308	70.60	69.00	64.40	62.80	61.40	57.20	54.20	51.20	48.00

Tableau 3: Evolution du travail de cohésion, W_{coh} en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile d'olive dans l'eau.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	W _{adh} (dynes/cm)								
0.086	88.70	88.71	87.45	87.29	85.72	83.67	84.10	81.75	79.74
0.157	87.80	87.71	86.55	86.39	84.92	82.87	83.30	81.05	79.04
0.212	87.40	87.31	86.15	85.99	84.42	82.47	82.90	80.65	78.64
0.300	86.80	86.71	85.55	85.39	83.92	81.97	82.40	80.15	78.14
0.450	86.10	85.91	84.85	84.69	83.22	81.37	81.70	79.55	77.64
0.728	85.30	85.01	84.05	83.89	82.42	80.57	80.90	78.85	76.84
1.275	84.20	84.01	82.95	82.79	81.42	79.57	80.00	77.95	75.94
2.186	83.20	82.91	81.95	81.79	80.42	78.57	79.00	76.95	75.04
5.102	81.50	81.31	80.25	80.09	78.72	76.97	77.30	75.35	73.44
7.654	80.70	80.51	79.45	79.29	77.92	76.17	76.50	74.55	72.64
15.308	79.40	79.11	78.15	77.99	76.62	74.87	75.20	73.25	71.34

Tableau 4: Evolution du travail de cohésion, W_{adh} en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile safia dans l'eau.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	W _{coh} (dynes/cm)								
0.086	93.60	92.40	90.60	89.80	87.80	84.60	83.60	80.80	76.80
0.157	91.60	90.60	88.80	88.00	86.20	83.00	82.00	79.40	75.40
0.212	90.80	89.80	88.00	87.20	85.20	82.20	81.20	78.60	74.60
0.300	89.60	88.60	86.80	86.00	84.20	81.28	80.20	77.60	73.60
0.450	88.00	87.20	85.40	84.60	82.80	80.00	78.80	76.40	72.60
0.728	86.20	85.60	83.80	83.00	81.20	78.40	77.20	75.00	71.00
1.275	84.20	83.40	81.60	80.80	79.20	76.40	75.40	73.20	69.20
2.186	82.00	81.40	79.60	78.80	79.20	74.40	73.40	71.20	67.40
5.102	78.80	78.00	76.20	75.40	73.80	71.20	70.00	68.00	64.20
7.654	77.20	76.40	74.60	73.80	72.20	69.60	68.40	66.40	62.60
15.308	74.40	73.80	72.00	71.20	69.60	67.00	65.80	63.80	60.00

Tableau 5: Evolution du travail de cohésion W_{coh} en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile safia dans l'eau.

B. Mesure du coefficient d'étalement:

- La mesure du coefficient d'étalement des huiles végétales est faite en faisant varier la concentration des huiles végétales dans l'eau:

Le coefficient d'étalement est défini comme suit:

$$E = \gamma_{\text{eau}} - \gamma_{\text{huile végétale mesurée dans le système}} - Tl \quad (+)$$

- Cette approche nous permet de mieux discriminer entre les comportements des huiles végétales.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	E (dynes/cm)								
0.086	-2.110	-0.120	01.90	03.08	03.49	05.80	08.55	09.44	11.63
0.157	-0.810	0.880	03.10	04.18	04.69	06.90	09.65	10.54	12.73
0.212	-0.310	1.380	03.70	04.78	05.19	07.50	10.15	11.14	13.23
0.300	0.390	2.080	04.40	05.48	05.89	08.10	10.85	11.84	13.93
0.450	1.190	2.880	05.20	06.28	06.69	08.90	11.55	12.64	14.73
0.728	2.290	3.680	06.10	07.28	07.69	09.90	12.55	13.64	15.63
1.275	3.300	4.780	07.30	08.38	08.79	11.00	13.65	14.74	16.73
2.186	4.390	5.780	08.30	09.38	09.79	12.00	14.75	15.64	17.83
5.102	6.090	6.680	10.00	11.08	11.49	13.70	16.35	17.44	19.43
7.654	6.890	8.280	10.80	11.88	12.29	14.50	17.15	18.24	20.23
15.308	8.290	9.680	12.20	13.28	13.69	15.90	18.55	19.64	21.63

Tableau 6 : Evolution du coefficient d'étalement E en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile d'olive dans l'eau.

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
C (g/l)	E (dynes/cm)								
0.086	-4.890	-3.700	-3.150	-2.510	-02.08	-00.93	0.50	0.95	02.94
0.157	-3.890	-2.800	-2.250	-1.610	-01.28	-00.13	1.30	1.65	03.64
0.212	-3.490	-2.400	-1.850	-1.210	-00.78	00.27	1.70	2.05	04.04
0.300	-2.890	-1.800	-1.250	-0.610	-00.28	00.77	2.20	2.55	04.54
0.450	-2.090	-1.100	-0.550	0.090	00.42	01.37	2.90	3.15	05.04
0.728	-1.190	-0.300	0.250	0.890	01.22	02.17	3.70	3.85	05.84
1.275	-0.190	0.800	1.350	1.990	02.22	03.17	4.60	4.75	06.74
2.186	0.910	1.800	2.350	2.990	03.22	04.17	5.60	5.75	07.64
5.102	2.510	3.500	4.050	4.690	04.92	05.77	7.30	7.35	09.24
7.654	3.310	4.300	4.850	5.490	05.72	06.57	8.10	8.15	10.04
15.308	4.710	5.600	6.150	6.790	07.02	07.87	9.40	9.45	11.34

Tableau 7: Evolution du coefficient d'étalement E en fonction de la température pour différentes concentrations d'huile safia dans l'eau.

Commentaire:

- Quand le coefficient d'étalement est positif, le travail d'adhésion est supérieur au travail de cohésion, la substance aura une affinité plus grande pour le solvant que pour les autres molécules de même nature qu'elle, elle s'étalera. Les tableaux précédents montrent la frontière au delà de laquelle l'existence de film superficiel est probable. En définitive les calculs montrent que le domaine le plus petit concernera l'étalement le plus important. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'huile d'olive.

- Nous avons réalisé ces expériences pour les cinq huiles végétales et nous avons porté sur les tableaux 6 et 7 les valeurs pour l'huile d'Olive et l'huile SAFIA. Nous remarquons bien que cette huile est la meilleure car elle présente globalement pour cette série de mesure 4/99 points environ 4% du domaine où le coefficient d'étalement E est négatif, la substance ne s'étalant pas à titre d'exemple à 15°C et pour une concentration de 0.086g/l. Ce domaine de non existence du film est beaucoup plus important pour les autres huiles. Il est de 46/99 points environ 46% pour l'huile de Soja, de 18/99 points environ 19% pour l'huile de Tournesol, de 28/99 points environ 28% pour l'huile de Safia, de 9/99 points environ 9% pour l'huile de Colza.

- Cependant, nous remarquons que paradoxalement E augmente quand la température augmente cela pourrait s'expliquer par la faible tension de vapeur de l'huile à 80°C comparativement à la tension de vapeur de l'eau qui est élevée à 80°C (plus de 600 mm Hg), en fait l'eau s'évapore et nous mesurons l'étalement de l'huile sur elle-même. Cela peut être confirmé par le fait que la tension superficielle du système huile végétale/eau varie pratiquement de la même façon avec laquelle varie la tension superficielle de l'eau en fonction de la température. Puisque le coefficient d'étalement est la différence entre la tension superficielle de l'eau; la tension superficielle du système huiles végétales/eau et la tension interfaciale de ce fait il augmentera. L'huile d'Olive s'étale très bien par rapport aux huiles végétales considérées, ceci pourrait être justifié par le fait que l'huile d'OLIVE se compose de plus d'acides gras qui s'étalent à la surface de l'eau, que les autres huiles végétales.

- Ceci est d'ailleurs montré par l'indice d'acide particulièrement élevé pour l'huile d'olive (6.6) contre 0.4 pour les autres huiles végétales.

C) Variation de l'aire moléculaire en fonction de la température:

- Les résultats expérimentaux précédents de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration, nous ont permis de proposer une équation lissant au mieux ces valeurs, cette équation est de la forme:

$$\gamma = - \ln (A * [C]^2 + B * [C] + D) \quad (5)$$

A, B et D constantes caractéristiques de la substance étudiée qui ont été calculées pour les différentes huiles végétales.

l'isotherme de GIBBS nous permet d'atteindre (tableau 8):

$$\Gamma_{\max} = 2/R T \quad (6)$$

$$a_{\max} = R T 10 / 2 N \quad (7)$$

T (°C)	15	20	25	30	40	50	60	70	80
a_{max}	10.35	13.80	17.25	20.70	27.60	34.51	41.41	48.31	55.21

Tableau 8: Evolution de la surface par molécule a_{max} des huiles végétales considérées en fonction de la température.

Commentaire:

- Nous remarquons que l'aire moyenne des huiles est du même ordre de grandeur. Cela suggère que les molécules se mettent debout à la surface, l'aire augmente quand la température augmente cela serait dû au fait que la molécule a tendance sous l'effet de la température à s'étaler plus. Ceci affirme, le fait que l'aire soit à peu près la même, ne veut pas dire que le coefficient d'étalement devrait être le même, parce que ce dernier est lié au comportement des molécules d'une huile donnée vis à vis de l'eau, l'aire moléculaire pouvant être la même et le comportement différent.

- Plus la température augmente plus l'aire moléculaire a_{max} augmente. Ceci se comprend les molécules demandant plus d'espaces (degrés de liberté), quand la température augmente.

- Il faut signaler cependant que JALAL et Coll. [14] en 1980 ont trouvé des aires de 25 à 28 Å² à 25°C pour les acides gras industriels composant ces huiles; on pourrait penser que les acides gras libres, ont plus d'espace, que s'ils étaient en mélange comme dans le cas des huiles (empêchement mutuel).

III.3 CINÉTIQUE D'ÉVAPORATION DE L'EAU EN PRÉSENCE DES FILMS MONOMOLÉCULAIRES D'HUILES VÉGÉTALES AUX TEMPÉRATURES RESPECTIVES 30°C, 40°C ET 50°C:

- Dans le but de prévoir le taux d'évaporation de l'eau protégé par un film en fonction de la température, nous avons conçu un dispositif qui permet de mesurer la tension superficielle en fonction de la hauteur de l'eau dans le réservoir et ceci pendant un temps long 47 heures (figure 4). Nous définissons le taux d'évaporation de la façon suivante:

α : taux d'évaporation qui est égale à la quantité d'eau évaporée ($y_1 - y_2$) rapportée à la hauteur y_1 du réservoir rempli:

$$\alpha = (y_1 - y_2) / y_1 \quad (8)$$

- Nous donnons l'exemple de l'évolution du taux d'évaporation α en fonction du temps à différentes températures pour les substances considérées (figure 5).

- A 30°C l'évaporation la plus importante est pour l'huile de Soja suivie par l'huile de Safia, l'huile de Tournesol, l'huile de Colza ensuite l'huile d'Olive (gain de 3/21 soit 15% par rapport à l'isopropanol 48% et le camphre 50%).

- A 40°C l'évaporation est importante; la formation de film est efficace et on constate un gain relatif plus important pour les huiles que pour l'isopropanol et le camphre.

- Le gain est encore plus important à la température de 50°C, le gain est de l'ordre 5.5/25.5=20% pour l'huile d'olive alors qu'on constate une stagnation du coefficient d'évaporation de l'isopropanol qui passe de 54% (à 40°C) à 56% (à 50°C).

- La résistance totale qui s'oppose à l'évaporation de l'eau se compose de deux parties:

- a) Résistance due à la couche monomoléculaire;
- b) Résistance due à la vapeur qui surmonte le liquide.

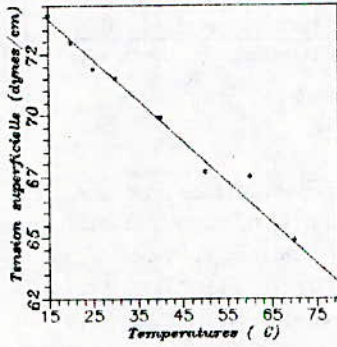


Fig. 1 : Evolution de la tension superficielle de l'eau bidistillée en fonction de la température.

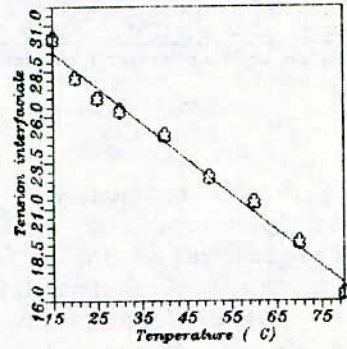


Fig. 2 : Evolution de la Tension interfaciale d'huile Olive en fonction de la Température.

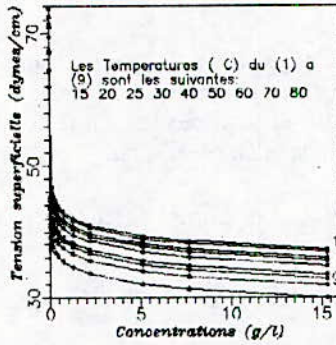


Fig. 3 : Evolution de la tension superficielle d'huile Safia en fonction de la concentration d'huile dans l'eau et à différentes températures.

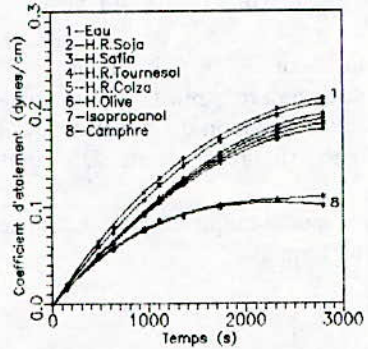


Fig. 5 : Evolution du coefficient d'évaporation des substances utilisées à 30°C en fonction du temps.

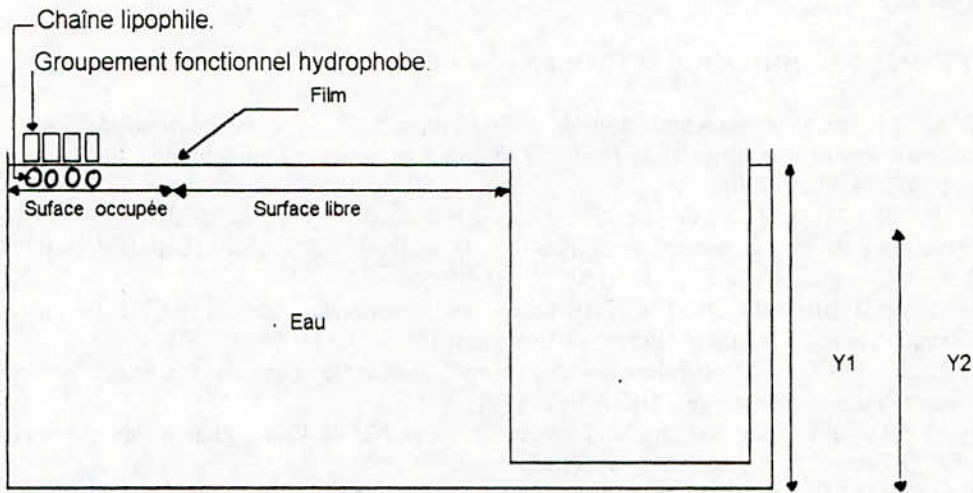


Figure 4: Représentation schématique de la cuve permettant l'étude de la cinétique d'évaporation de l'eau.

- La résistance offerte par des films est fonction de la forme des molécules qui les composent: par exemple, les films détendus d'acide oléique présentent une résistance environ cinq fois plus élevée que les films condensés d'acide stéarique. Les films d'alcool cétyle offrent une résistance tellement importante qu'elle devient sensible même si la pression au dessus du film est la pression atmosphérique [15].

- Le camphre et l'isopropanol demeurent cependant des retardateurs d'évaporation les plus importants. L'efficacité des huiles végétales ne semble pas être très importante à température ambiante, par contre à température élevée, elle est meilleure, et surtout en terme de coût, l'utilisation de substances filmogéniques telles que les huiles étant plus rentable que l'utilisation de l'isopropanol et le camphre, indépendamment de l'aspect biologique (problème de dissolution du camphre dans l'eau).

IV CONCLUSION:

- Nous avons étudié le comportement de surface de différents systèmes huiles végétales/eau, et que nous avons comparé aux systèmes camphre/eau et isopropanol/eau. Nous avons, après analyse des huiles végétales, mesuré l'abaissement des tensions superficielles en fonction de la concentration; [10 points de mesure] et de la température [9 points de mesure]. Nous avons montré que l'huile d'olive présente le meilleur coefficient d'étalement, ce dernier est lié à la cohérence du film, nous avons calculé, de même, le travail d'adhésion, le travail de cohésion et les courbes $\gamma=f([C])$ nous ont permis de calculer Γ pour atteindre l'aire moléculaire a_{max} , qui est globalement la même pour les différentes huiles végétales. La comparaison avec le camphre et l'isopropanol est défavorable pour les huiles végétales à basse température, cependant à température élevée l'évaporation est retardée d'une façon significative par les films d'huiles végétales. Ceci présente un intérêt pour les zones arides, l'addition de petites quantités

pourront procurer des économies importantes d'eau, surtout si la surface de contact est très importante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] A. NOVELLI: "Microémulsification et biocompatibilité d'un radioprotecteur hydrophile et d'un transporteur d'oxygène hydrophobe" Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de TOULOUSE, (1990).
- [2] F. BERTHO-THORAVAL: "Première synthèse de tetrathiafulvalènes amphiphile. organisation de ces donneurs organiques par la méthode de LANGMUIR-BLODGETT". Thèse de Doctorat, Universités de RENNES 1, (1988).
- [3] A. AGADDIR et D. DEMDOUM: "Etude sur l'amélioration de la stabilité des huiles et protection contre l'oxydation" Projet de fin d'études l'USTBH (1990).
- [4] R. FRANCOIS: "Les industries des corps", Biochimie, extraction, raffinage, puissance et réglementation. Edition pic, GENEVE, (1974).
- [5] M.NAUDET: "Sur l'origine de l'oxygène responsable de l'autoxydation des corps gras" R.F.C.G 7^{année}, N°6, page 151, juin (1960).
- [6] G.POMEYROL: "Etude de l'altération des huiles des fritures utilisées en restauration collective par dosage des composés polaires", R.F.C.G, 33^{ème} année, N°6, page 263, (1986).
- [7] A.MATAGRIN: "Le soja, culture et utilisations". Edition GAUTHIER VILLARD, (1944).
- [8] A.MAHEDDINE.A et Z.BENSAADI: "Etude cinétique de la diffusion d'un plastifiant [DEHP] dans les huiles végétales Colza et Tournesol" Projet de fin d'études l'USTBH (1990).
- [9] N.E 1.2.434/1989 Normes entreprises de l'ENCG adaptées, aux normes AFNOR, (1989).
- [10] N.E 1.2.436/1989 Normes entreprises de l'ENCG adaptées, aux normes AFNOR, (1989).
- [11] C.ANTONICO: "La qualité de l'huile d'olive vierge et les facteurs agronomiques" Olivae N°31, page 20-31, (1990).
- [12] NE 1.2.49.1985 Normes entreprises de l'ENCG adaptées, aux normes AFNOR, (1989).
- [13] C.E.CHITOUR: "Physico-chimie des surfaces" Volume 1, Ed. (O.P.U) Alger (1992).
- [14] JALAL ET Coll. cité par A.KARLESKIND [coordonnateur]: "Manuel des corps gras", tome 1, Technique et documentation, Lavoisier, (1992), Pages 510-529.
- [15] T.REIS "Introduction à la chimie- physique des surfaces", Tome 1, Dunod Paris, (1951).

ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DANS UN REACTEUR A FILM PAR LA METHODE DES TRACEURS.

B. ABISMAIL, T. AHMED ZAïD, C.E. CHITOUR
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles.
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
10, Avenue Pasteur. HASSEN BADI.

Mots clés:

Réacteur film; distribution des temps de séjour; détergents.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude de la distribution des temps de séjour dans un réacteur à film par la méthode des traceurs. Trois paramètres ont été étudiés: le débit du liquide, sa viscosité, le débit du gaz (écoulement co-courant), et leur influence sur le temps de séjour moyen recherchée. L'expérience montre que seuls les deux premiers paramètres ont une influence significative sur le temps de séjour.

Summary:

The aim of this study is the determination of the Residence Time Distribution in a thin film reactor using the tracer method. Three parameters have been studied: the feed flow rate, viscosity and gaz flow (co-current flow) and their respective influence on the mean residence time investigated. Experience shows that only the two first variables have a significant influence on the mean residence time.

ملخص :

تنتج عوامل المواد الفعالة السطحية الصناعية في مفاعل ذو غشاء (فيلم) السائل الساقط. يتمثل عملنا في دراسة العوامل الهيدروديناميكية:
تمت دراسة توزيع مدة البقاء داخل مفاعل ذو غشاء مخبري واستعملنا لذلك عدة سوائل عضوية في مجال واسع من اللزوجة ومعدل التدفق.
استنتجنا ان معدل مدة البقاء يتزايد مع ارتفاع اللزوجة ويتناقض مع انخفاض معدل التدفق.

I. INTRODUCTION

Les réactions et absorptions gaz-liquide sont utilisées dans cinq grandes activités des industries chimiques, pétrochimiques et parachimiques:

- procédés en phase liquide (oxydation, nitration, sulfonation...);
- lavage des gaz acides, lutte contre la pollution de l'air;
- fabrication de produits purs, acides, engrais;
- biologie, biochimie, lutte contre la pollution de l'eau;
- génie nucléaire (écoulement eau-vapeur dans les tubes).

Ces opérations sont effectuées dans des réacteurs dont le choix, le dessin, le dimensionnement et le fonctionnement optimal dépendent simultanément de l'hydrodynamique et de la dispersion axiale, du transfert de matière et de chaleur et/ou de la cinétique de la ou des réactions chimiques.

Dans le cadre de l'étude de la synthèse de matière active par sulfonation de matières organiques, le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles a fait construire par l'Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs (ENAVA / unité de THENIA) trois réacteurs à film de longueurs différentes (50, 100 et 150 cm).

L'objet du présent travail est l'étude de la distribution des temps de séjour dans le réacteur à film de 1 mètre de longueur. Dans une première partie, nous décrirons brièvement ce réacteur, puis nous présenterons la méthode et le modèle choisis pour mener cette étude.

II. LE REACTEUR A FILM.

Les appareils à film, quoique généralement conçus pour réaliser des opérations physiques (évaporation, absorption, distillation), ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit dans les domaines de la réaction chimique. Qu'ils soient de type **film tombant** simple comme dans notre cas ou à **film agité** au moyen d'un rotor, les caractéristiques essentielles de ces appareils, peuvent être résumées comme suit:

- écoulement de haut en bas d'une phase liquide sous forme de film mince le long de la paroi (dans notre cas la charge organique à sulfoner);
- écoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube (dans notre cas le trioxyde de soufre dilué dans un gaz inerte);
- transfert de chaleur possible entre le film liquide et la paroi ;

- transfert de masse possible à l'interface gaz-liquide.

Ce type d'appareil peut donc être envisagé en tant que réacteur continu pour mettre en oeuvre nos réactions de sulfonation qui, rappelons-le, sont des réactions caractérisées à la fois par une forte exothermicité et une cinétique rapide.

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la Figure 1 ci-dessous.

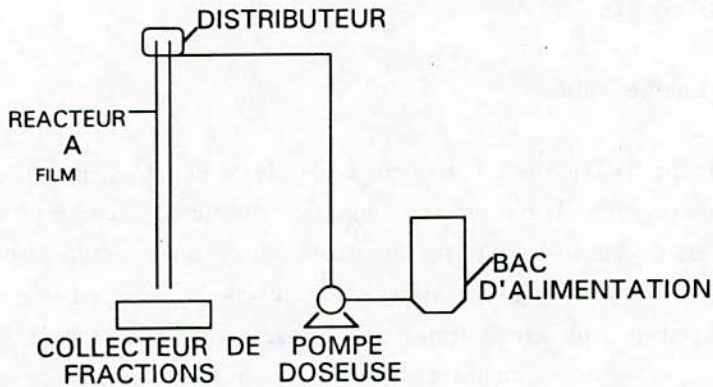


Fig.1 Schéma de l'installation.

III . LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR.

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps " t " qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Ces temps peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen τ . De même, dans un milieu hétérogène, les temps de contact entre phases peuvent être variables lors de la traversée du réacteur.

Cette distribution a donc une influence directe sur les performances chimiques du réacteur et permet de se faire une image assez bonne des phénomènes d'écoulement et de mélange dans les réacteurs réels.

III.1 Méthode de mesure - Qualité du traceur.

La méthode utilisée pour l'étude de la distribution des temps de séjour (DTS) dans un système, et particulièrement en génie chimique, repose toujours sur l'introduction d'un "traceur" ayant une propriété caractéristique supplémentaire à celle du fluide principal, toutes les autres caractéristiques restant inchangées.

Pour sa simplicité, c'est la méthode par colorimétrie qui a été retenue. Pour le colorant, nous avons opté pour une substance utilisée par les raffineurs pour le supercarburant auto, cette substance se solubilisant bien dans le liquide utilisé dans cette étude. De plus, le faible volume de traceur introduit (1 goutte à l'aide d'une seringue hypodermique, soit moins qu'un dixième de ml.), ni la densité ni la viscosité de celui-ci ne peuvent altérer la mesure de ces caractéristiques pour la phase liquide. La quantité de traceur est en outre négligeable devant le volume de rétention de l'appareil qui varie de 4 à 12 ml en fonction du débit d'alimentation et de la viscosité de la charge.

III 2. Choix du liquide utilisé.

Afin d'étudier la DTS dans le réacteur à film décrit plus haut, il a fallu trouver un liquide pouvant à la fois présenter une large gamme de viscosité pour simuler une matière organique en cours de sulfonation, former un film stable dans le réacteur, avoir un bon pouvoir solvant vis à vis du colorant choisi, et ne pas être coloré lui-même pour pouvoir être facilement analysé par colorimétrie. L'huile de paraffine () vendue en pharmacie, a été choisie surtout à cause de sa très grande limpidité. Ce produit permet d'obtenir des films très stables même à de faibles débits et sa viscosité, mesurée à 20°C est égale à 180 Cst.

VI. MODE OPERATOIRE.

Au moyen de la pompe doseuse, nous fixons le débit Q , puis, après quelques instants de mise en régime (quelques minutes), nous introduisons très rapidement une gouttelette de colorant à l'aide de la seringue, juste à l'entrée du réacteur, dans le débit d'alimentation. Le colorant étant très soluble dans le produit étudié, il se répartit très rapidement dans tout le "périmètre mouillé" et nous avons pu noter chaque fois, une progression assez uniforme du front de liquide coloré, ce qui indique par ailleurs que l'écoulement du fluide se fait sans chemins préférentiels.

Le collecteur de fractions est mis en route au moment où la goutte de colorant est injectée à l'entrée du réacteur. 25 fractions sont ainsi recueillies à intervalles réguliers et l'absorbance de chacune d'elles mesurée au moyen d'un colorimètre.

La distribution des temps de séjour est obtenue en portant la valeur de la fonction de distribution d'âge externe E en fonction du temps. Le temps de séjour moyen est calculé en utilisant une méthode statistique décrite dans la littérature.

Le volume de rétention a été mesuré pour chaque valeur du débit d'alimentation et pour chaque valeur de la viscosité. Ce volume de rétention permet, entre-autres, d'évaluer l'épaisseur du film liquide sur la paroi interne du réacteur.

Quelques précisions numériques situeront mieux les dimensions des expériences sur l'appareil considéré: le volume de rétention peut varier entre 3 et 12 ml, les débits Q varieront entre 180 et 600 ml/h et la quantité de traceur, elle, sera toujours d'environ 0.1 ml. La viscosité du produit a varié entre 7 et 180 Cst (par dilution dans de la paraffine fluide).

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

La figure 2 ci-dessous montre l'évolution du volume de rétention en fonction du débit d'alimentation à différentes valeurs de la viscosité. Il apparaît clairement que ce volume de rétention augmente avec le débit d'alimentation ainsi qu'avec la viscosité.

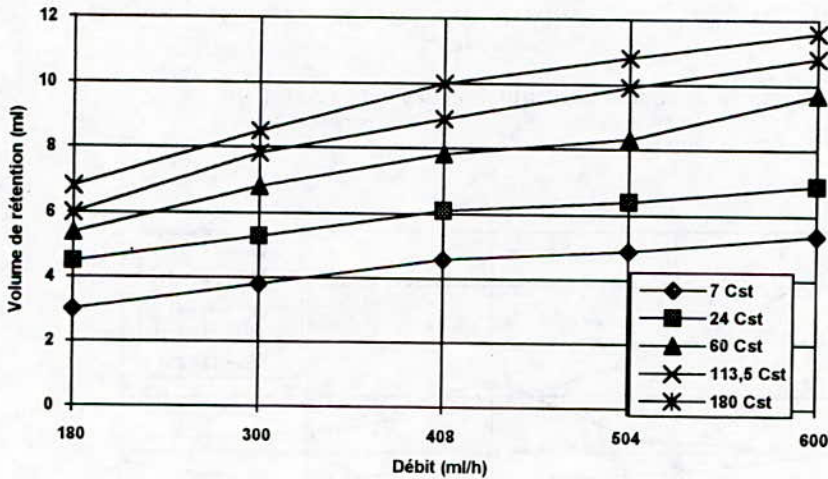


Fig.2: Evolution du volume de rétention en fonction du débit d'alimentation pour différentes valeurs de la viscosité.

La courbe 3 représente, à titre d'exemple, la distribution des temps de séjour pour des valeurs de débit et de viscosité respectivement égales à 408 ml/h et 113,5 cst. L'évolution des temps de séjour moyens en fonction du débit d'alimentation et de la viscosité du fluide est donnée par la figure 4.

Comme nous pouvons le constater, ce paramètre augmente avec la viscosité mais diminue avec le débit d'alimentation. Sa valeur s'étale entre 30 et 120 secondes en fonction des valeurs de la viscosité et du débit d'alimentation.

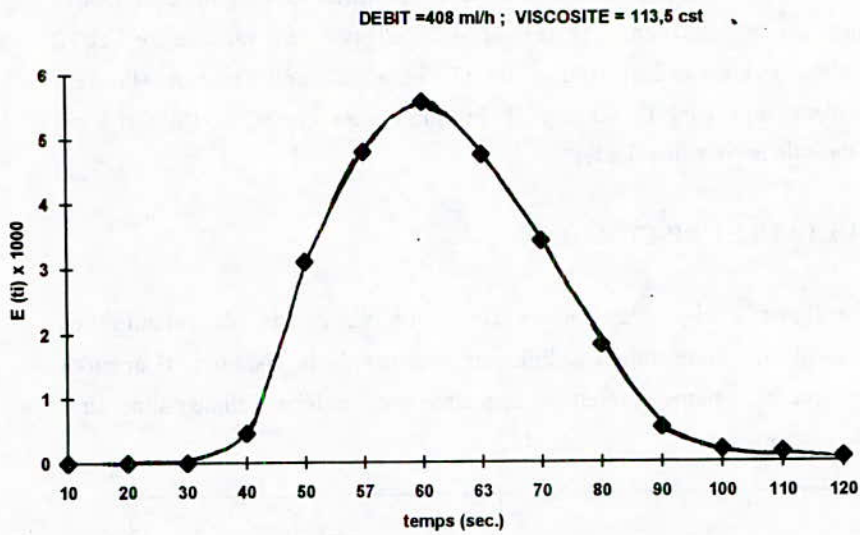


Fig.3: Exemple de courbe de distribution des temps de séjour

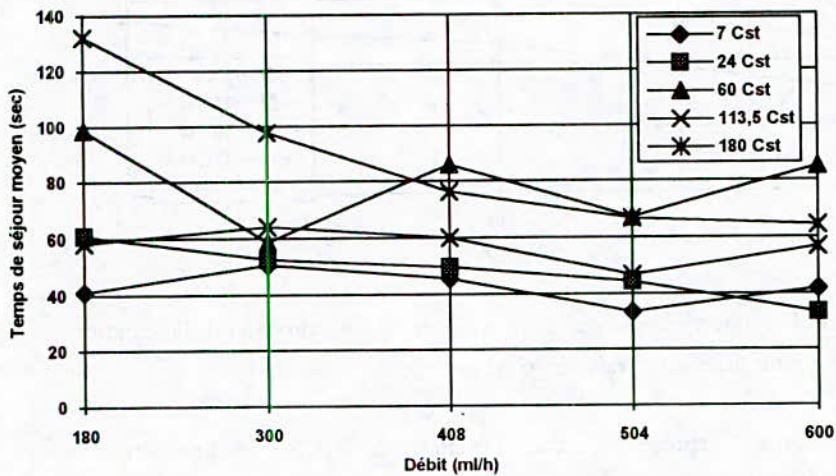


Fig.4: Evolution du temps de séjour moyen en fonction du débit d'alimentation pour différentes valeurs de la viscosité.

Parce que les réactions envisagées dans ce réacteur sont du type gaz-liquide, nous avons également étudié l'influence du débit de gaz (air) sur ce temps de séjour (écoulement co-courant). Les résultats ont montré que ce débit n'a que très peu d'influence sur la distribution des temps de séjour comme le montre le tableau 1 ci-dessous. Dans cette expérience, le débit de la charge est maintenu constant (300ml/h) ainsi que la viscosité (180 cst).

Débit d'air (l/h)	Temps de séjour (sec)
300	95,5
405	90,4
600	95,5

A partir d'un débit de 700 l/h, nous avons constaté une détérioration du film par formation de vagues progressant jusqu'à la sortie du réacteur.

Cette méthode de mesure de la DTS pourrait être améliorée et surtout gagnerait en précision si l'on pouvait enregistrer en continu l'absorbance du produit à la sortie du réacteur.

La faible valeur des débits utilisés rend cependant une telle méthode très difficile à mettre en oeuvre y compris par une méthode conductimétrique qui se prête mieux à l'analyse en continu. Il faudrait en effet mettre en oeuvre un débit suffisant pour remplir et "balayer" la cellule de mesure.

Il y a lieu également de noter un autre inconvénient de la méthode employée: la diffusion du colorant dans le liquide organique diminue au fur et à mesure que la viscosité de ce dernier augmente, ce qui limite cette méthode aux valeurs modérées de la viscosité.

Le travail entrepris lors de la présente étude nous a permis d'évaluer, dans une première approche, le comportement d'un tel réacteur envisagé pour l'étude de la sulfonation de matières organiques par le trioxyde de soufre gazeux. Il reste qu'une étude hydrodynamique plus approfondie devrait être menée pour établir un modèle mathématique à même de prévoir entre-autres l'épaisseur du film et le volume de rétention. Ce modèle tiendrait compte des dimensions du réacteur, des conditions opératoires et des caractéristiques des fluides étudiés.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- 1 - EWING G. W. , Instrumental Methods of Chemical Analysis,
5ème édition, Mac Graw Hill (1985).
- 2 - LEENAERTS R. , Technique industrielle de la couche mince,
Techniques de l'ingénieur J-2 360
- 3 - LEVENSPIEL O. , Chemical Reaction Engineering,
John Wiley & Sons (1972).
- 4 - PORTALSKI S. , Studies of falling liquid film flow,
Chem.Eng. Science, vol 13 pp.787-807 (1963).
- 5 - VILLERMAUX J., Génie de la Réaction Chimique,
Technique & Documentation (1982).

Nouvelles corrélations pour la prédiction de la composition des mélanges d'hydrocarbures purs et des fractions pétrolières.

D.EL-HADI, C.E.CHITOUR.

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles;
Ecole Nationale Polytechnique; 10 Avenue HASSAN BADI;
EL-HARRACH, ALGER 10^{ème}, ALGERIE.

الملخص

لا يمكن معرفة تراكيب الكسور البترولية التي تعتبر أخلطة معقدة من الفحوم الهيدروجينية، بطريقة كافية الدقة، إلا عن طريق دراسة منجزة بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة (GC/MS). علماً أنه توجد معادلات رياضية، أهمها: طريقة n.d.M، n.d.PA، وطريقة ريازي - داوبرت، التي تعطي قيماً، تكون أحياناً بعيدة عن التراكيب الحقيقية. في هذا العمل نقترح معادلات جديدة تسمح بتحديد تركيب أخلطة الفحوم الهيدروجينية الصافية الخفيفة والمتوسطة والكسور البترولية الخفيفة، المتوسطة والثقيلة، بالنسبة لمكوناتها البارافينية P، النفثينية N، والعطرية A. أجرى تحقيق عن طريق مقارنة التراكيب المعطاة بواسطة هذه المعادلات مع القيم المثبتة بالنسبة للأخلطة ذات التركيب المعلوم، وبالنسبة لتراكيب الكسور البترولية المستنتجة تجريبياً بواسطة CPG و GC/MS.

ABSTRACT

The composition of petroleum fractions which are complex mixtures of hydrocarbons can not be known by fine methods, like the combination of gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS). The empiric correlations exist, like n.d.M, n.d.PA and RIAZI-DAUBERT methods, which give values far sometimes than real compositions.

In this work we proposed new correlations for determining the P, N and A composition (in % weight) of pure light and heavy hydrocarbons mixtures, light and heavy petroleum fractions.

The comparison between experimental compositions and compositions which is given by correlations was made. The comparison results are best.

Nouvelles corrélations pour la prédiction de la composition des mélanges d'hydrocarbures purs et des fractions pétrolières.

D.EL-HADI, C.E.CHITOUR.

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles;
Ecole Nationale Polytechnique; 10 Avenue HASSAN BADI;
EL-HARRACH, ALGER 10^{ème}, ALGERIE.

RESUME:

Les compositions des fractions pétrolières qui sont des mélanges complexes d'hydrocarbures, ne peuvent être connues d'une façon suffisamment fine, que par une étude élaborée en chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Il existe cependant des corrélations empiriques, telles que les méthodes n.d.M, n.d.PA et RIAZI-DAUBERT, qui donnent des valeurs certaines fois éloignées des compositions réelles.

Dans ce travail nous proposons des nouvelles corrélations permettant de déterminer la composition(en % massiques), en P, N et A; des mélanges d'hydrocarbures purs légers et moyens, et des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes.

Une vérification a été faite par comparaison des compositions données par ces corrélations aux valeurs fixées pour des mélanges à composition connue, et pour des compositions de fractions pétrolières déduites expérimentalement par CPG ou GC/MS. Les résultats de la comparaison sont acceptables.

I. INTRODUCTION:

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telles ou telles classes d'hydrocarbures. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes classes:

- Les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux; telles que: Les méthodes physico-chimiques(élimination des arènes par sulfonation; extraction; adsorption..) et les méthodes physiques(Spectroscopie IR, UV; Spectrométrie de masse[1]; CPG; CPL; le couplage (GC/MS). Des normes d'analyse existent aussi, tels que la norme ASTM[9] et AFNOR[10].

- Les méthodes empiriques qui reposent sur les résultats de l'étude du comportement d'un grand nombre d'hydrocarbures pris individuellement et en mélanges. Les données expérimentales accumulées ont permis de trouver des corrélations entre la répartition du carbone dans les différentes familles et les constantes physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges. Ces méthodes ont été utilisées dès les années 50, avec les corrélations n.d.M de "VAN NESS et VAN WESTEN" [2] et la méthode

n.d.PA de ROBERT[3]. Dans les années 80 les corrélations de RIAZI-DAUBERT[5]; basées sur l'utilisation des grandeurs : VGF, VGC et Ri. Ensuite les nouvelles corrélations de RIAZI-DAUBERT[6]; basées sur l'utilisation des anciens grandeurs et des nouvelles grandeurs tel que: le rapport en masse carbone/ hydrogène (CH) et le paramètre (m) [6]; qui sont meilleures que les anciennes et enfin au début des années 90 la corrélation de NWADINIGWE et OKOROJI[7] qui n'est valable qu'une fois les aromatiques extraits.

II. PRINCIPE MATHEMATIQUE UTILISE:

La méthode proposée est basée sur l'utilisation de la régression multilinéaire des trois compositions X (en% massique); en paraffine XP; en naphtène XN et en aromatique XA sur m grandeurs caractéristiques différentes X_1, X_2, \dots, X_m d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière. Nous obtenons des équations de la forme:

$$X = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m \quad (1)$$

Pour déterminer la précision des corrélations obtenues nous associons au calcul des constantes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, le calcul suivant, en tenant compte des notations suivantes:

X_e : La valeur expérimentale de X ,

X_t : La valeur estimée de X ,

\bar{X} est donnée par la formule:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_e}{n} \quad (2)$$

- L'erreur absolue moyenne[6], définie par la formule:

$$ea = \frac{\sum_{i=1}^n |X_e - X_t|}{n} \quad (3)$$

- L'erreur type d'estimation[12], définie par la formule:

$$et = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_e - X_t)^2}{n - m - 1}} \quad (4)$$

- Le coefficient de corrélation [12], définie par la formule:

$$cc = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_t - X)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_e - X)^2}} \quad (5)$$

La réalisation de cette méthode nécessite l'utilisation d'un programme "RML" (Régression multilinéaire) [13]. La recevabilité des corrélations obtenues se fera sur la base du calcul de "ea", "et" et "cc", respectivement l'erreur absolue moyenne, l'erreur type d'estimation et le coefficient de corrélation. Une bonne corrélation est une corrélation qui donne pour "ea" et "et" des valeurs minimales et pour "cc" une valeur proche de 1.

En utilisant cette méthode et en partant des données de composition connue aussi bien pour les mélanges de corps purs des trois familles P, N et A; que pour des fractions pétrolières analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Le choix des grandeurs physiques devant intervenir, doit se baser sur le sens de variation de ces propriétés pour les hydrocarbures de chaque famille. C'est ainsi par exemple que la masse moléculaire croîtra des aromatiques, vers les naphènes et enfin les paraffines, ceci à nombre d'atome de carbone constant ou à température d'ébullition moyenne constante. Par contre la densité décroîtra dans le même sens. La contrainte principale est que les valeurs des grandeurs empiriques envisagées doivent être assez éloignées l'une de l'autre, quand nous calculons ces valeurs pour une famille d'hydrocarbures ou pour une autre. Nous proposons d'utiliser les grandeurs connues suivantes:

a) Le facteur de caractérisation (Kuop) [8], défini par la formule:

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{Teb(^{\circ}R)}}{SpGr} \quad (6)$$

b) Le rapport en masse, Carbone/Hydrogène (CH) [4], qui est donné par la formule suivante:

$$CH = \frac{100}{2.55312Kuop - 0.0022248Teb(^{\circ}R) - 14.77732618} - 1 \quad (7)$$

c) L'indice de corrélation (CI) [8], défini par:

$$CI = \frac{87552}{Teb(^{\circ}R)} + 473.7 s - 456.8 \quad (8)$$

d) La "Refractivity intercept" (Ri) [1], donnée par:

$$Ri = n - d/2 \quad (9)$$

Nous proposons deux nouvelles grandeurs caractéristiques:

* "Molecular weigth Refractive Index Function" (Mnf) [15], donnée par la formule:

$$Mnf = \frac{\sqrt[3]{10 M}}{n - 1} \quad (10)$$

* "Boiling Point Refractive Index Function" (Tnf) [15], défini par la formule:

$$Tnf = \frac{\sqrt[3]{Teb(^{\circ}R)}}{n - 1} \quad (11)$$

La variation de ces grandeurs suivant la nature de la famille est donnée dans le tableau 1. suivant:

Facteur	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques
Ri	1.047 - 1.050	1.025 - 1.045	1.06 - 1.07
Kuop	12 - 13	11 - 12	9.5 - 10.5
CI	0 - 5	25 - 40	70 - 100
CH	5 - 6	6 - 7.5	8 - 11
Mnf	26 - 35	22 - 26	18.5 - 22
Tnf	22 - 23	20 - 21.5	17 - 18.5

Tableau 1. Variation des différentes grandeurs caractéristiques pour les trois familles considérées.

III. PRINCIPALES CORRELATIONS OBTENUES:

Les calculs faits par l'ordinateur aboutissent à plusieurs dizaines de corrélations et nous portons dans ce travail que les plus pertinentes présentant des écarts acceptables.

A titre d'exemple nous proposons les corrélations suivantes:

III.1. Corrélations proposées pour les mélanges de corps purs:

Nous supposons de calculer les propriétés moyennes d'un mélange de 2 à 3 corps purs de mêmes familles pour des températures d'ébullition variant par pas de 5°C. Pour cela nous choisissons deux corps purs dont la température d'ébullition est proche de celle fixée ultérieurement (variant par pas de 5°C). Nous déterminerons alors la composition du mélange, en résolvant un système de deux équations à deux inconnus:

$$\begin{cases} \text{Teb} = x_1 \text{Teb}_1 + x_2 \text{Teb}_2 \\ 1 = x_1 + x_2 \end{cases}$$

avec; $\text{Teb}_1 < \text{Teb} < \text{Teb}_2$;

x_1, x_2 : fractions massiques des deux corps purs appartenant à la même famille.

$\text{Teb}_1, \text{Teb}_2$: températures d'ébullition des deux corps purs choisis.

Une fois trouvée, nous calculerons les autres propriétés du mélange obtenu en utilisant l'additivité des différentes propriétés (d, s, n, M).

C'est aussi que nous avons considéré:

- 38 Mélanges Paraffiniques ($15^\circ\text{C} < \text{Teb} < 200^\circ\text{C}$) (Tableau 2.);
- 38 Mélanges Naphténiques; ($15^\circ\text{C} < \text{Teb} < 200^\circ\text{C}$) (Tableau 3.);
- 25 Mélanges Aromatiques; ($80^\circ\text{C} < \text{Teb} < 200^\circ\text{C}$) (Tableau 4.).

Notons que les données expérimentales concernant les hydrocarbures purs ont été tirées principalement de l'API, project 44 [11].

no	Teb(°C)	d	s	n	M
1	80	0.87901	0.88226	1.50122	78.11
2	85	0.87708	0.88033	1.50045	80.36
3	90	0.87510	0.87835	1.49976	82.66
4	95	0.87313	0.87638	1.49908	84.96
5	100	0.87116	0.87441	1.49839	87.26
6	105	0.86918	0.87243	1.49770	89.55
7	110	0.86721	0.87046	1.49702	91.85
8	115	0.86697	0.87022	1.49675	94.54
9	120	0.86697	0.87022	1.49655	97.28
10	125	0.86698	0.87023	1.49634	100.03
11	130	0.86699	0.87024	1.49613	102.77
12	135	0.86700	0.87025	1.49593	105.52
13	140	0.86660	0.86985	1.49850	106.17
14	145	0.87882	0.88207	1.50435	107.22
15	150	0.86732	0.87057	1.49560	115.99
16	155	0.86189	0.86514	1.49164	120.20
17	160	0.86249	0.86574	1.49307	120.20
18	165	0.86588	0.86913	1.49974	120.20
19	170	0.87747	0.88072	1.50561	120.20
20	175	0.89135	0.89445	1.51241	120.20
21	180	0.87576	0.87901	1.50079	127.83
22	185	0.86364	0.86689	1.49248	134.22
23	190	0.87377	0.87702	1.50025	134.22
24	195	0.88391	0.88701	1.50803	134.22
25	200	0.89432	0.89742	1.51493	134.22

Tableau 4. Propriétés et composition des différents mélanges binaires aromatiques.

Après cette étape; nous utiliserons les mélanges obtenus pour la formation de plusieurs mélanges de différentes familles, ayant la même température d'ébullition Teb(Teb variant par pas de 5°C); leurs propriétés sont calculées en utilisant les règles d'additivité. Nous avons obtenu:

65 mélanges binaires (P,N) avec; $Teb < 80^{\circ}C$ (Tableau 5.);
 475 mélanges ternaires (P,N,A) avec; $80^{\circ}C < Teb < 200^{\circ}C$; dont les 95 premiers mélanges sont représentés dans le Tableau 6.

no	Teb(°C)	d	s	n	M
1	15	0.60028	0.60478	1.35202	72.15
2	20	0.60781	0.61231	1.35267	72.15
3	25	0.61533	0.61533	1.35332	72.15
4	30	0.62136	0.62586	1.35467	72.15
5	35	0.62533	0.62983	1.35699	72.15
6	40	0.63280	0.63730	1.36074	76.17
7	45	0.64125	0.64575	1.36489	81.33
8	50	0.64965	0.65415	1.36902	86.18
9	55	0.65712	0.66162	1.37276	86.18
10	60	0.65430	0.65880	1.37196	86.18
11	65	0.66276	0.66726	1.37600	86.18
12	70	0.66121	0.66571	1.37583	87.92
13	75	0.66816	0.67266	1.37940	94.60
14	80	0.67320	0.67770	1.38185	100.21
15	85	0.68925	0.69375	1.38873	100.21
16	90	0.68529	0.68979	1.38778	100.21
17	95	0.69379	0.69829	1.39166	100.21
18	100	0.68999	0.69449	1.39067	110.02
19	105	0.69449	0.69899	1.39303	114.23
20	110	0.70609	0.71034	1.39823	114.23
21	115	0.71842	0.72267	1.40407	114.23
22	120	0.70557	0.70982	1.39873	114.23
23	125	0.70763	0.71188	1.39966	119.21
24	130	0.72154	0.72579	1.40619	128.26
25	135	0.73223	0.73648	1.41173	128.26
26	140	0.73649	0.74074	1.41353	128.26
27	145	0.74899	0.75324	1.41904	128.26
28	150	0.72388	0.72813	1.40804	128.26
29	155	0.72357	0.72782	1.40788	138.84
30	160	0.73087	0.73512	1.41101	142.29
31	165	0.73625	0.74050	1.41184	142.29
32	170	0.72799	0.73224	1.40687	142.29
33	175	0.73257	0.73682	1.41305	146.41
34	180	0.73597	0.74022	1.41474	156.31
35	185	0.74558	0.74983	1.41904	156.31
36	190	0.73721	0.74146	1.41563	156.31
37	195	0.73974	0.74399	1.41704	156.31
38	200	0.74551	0.74976	1.41966	170.41

Tableau 2. Propriétés et composition des différents mélanges binaires paraffiniques.

no	Teb(°C)	d	s	n	M
1	15	0.68985	0.69435	1.36987	57.05
2	20	0.69795	0.70245	1.37521	58.96
3	25	0.70606	0.71031	1.38055	60.87
4	30	0.71416	0.71841	1.38589	62.78
5	35	0.72226	0.72651	1.39122	64.69
6	40	0.73036	0.73461	1.39656	66.60
7	45	0.73847	0.74272	1.40190	68.50
8	50	0.74548	0.74973	1.40656	70.59
9	55	0.74620	0.75045	1.40728	73.70
10	60	0.74692	0.75117	1.40800	76.81
11	65	0.74764	0.75189	1.40872	79.92
12	70	0.74836	0.75261	1.40944	83.03
13	75	0.75915	0.76340	1.41560	84.16
14	80	0.77566	0.77966	1.42486	84.16
15	85	0.76184	0.76584	1.41764	93.00
16	90	0.74887	0.75312	1.40998	98.18
17	95	0.76056	0.76456	1.41862	98.18
18	100	0.77095	0.77495	1.42553	98.18
19	105	0.76351	0.76451	1.42017	99.56
20	110	0.76450	0.76850	1.42204	104.08
21	115	0.76550	0.76950	1.42391	108.60
22	120	0.77203	0.77603	1.42450	112.22
23	125	0.77628	0.78028	1.42851	112.22
24	130	0.78656	0.79056	1.43043	112.22
25	135	0.78808	0.79208	1.43325	114.57
26	140	0.78837	0.79237	1.43358	118.22
27	145	0.78866	0.79266	1.43391	121.86
28	150	0.78894	0.79294	1.43423	125.51
29	155	0.79421	0.79821	1.43694	126.24
30	160	0.78551	0.78951	1.43220	128.23
31	165	0.78689	0.79089	1.43308	131.17
32	170	0.78826	0.79226	1.43395	134.10
33	175	0.78964	0.79364	1.43483	137.03
34	180	0.79472	0.79872	1.43800	139.85
35	185	0.79866	0.80266	1.44046	142.85
36	190	0.79804	0.80204	1.44011	146.05
37	195	0.79742	0.80142	1.43976	149.24
38	200	0.79680	0.80080	1.43940	152.43

Tableau 3. Propriétés et composition des différents mélanges binaires naphthéniques.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	CI	Mnf	Tnf	XP	XN
1	15.00	.60924	.61374	1.35381	70.6	2.73	25.17	22.71	90.00	10.00
2	15.00	.68089	.68539	1.36808	58.6	36.67	22.73	21.83	10.00	90.00
3	15.00	.62715	.63165	1.35738	67.6	11.21	24.56	22.48	70.00	30.00
4	15.00	.66298	.66748	1.36451	61.6	28.19	23.34	22.04	30.00	70.00
5	15.00	.64506	.64956	1.36094	64.6	19.70	23.95	22.26	50.00	50.00
6	20.00	.61682	.62132	1.35492	70.8	3.44	25.12	22.77	90.00	10.00
7	20.00	.68894	.69344	1.37296	60.3	37.60	22.65	21.67	10.00	90.00
8	20.00	.63485	.63935	1.35943	68.2	11.98	24.49	22.48	70.00	30.00
9	20.00	.67091	.67541	1.36845	62.9	29.06	23.26	21.93	30.00	70.00
10	20.00	.65288	.65738	1.36394	65.6	20.52	23.87	22.20	50.00	50.00
11	25.00	.62440	.62888	1.35604	71.0	4.24	25.06	22.82	90.00	10.00
12	25.00	.69699	.70126	1.37783	62.0	38.53	22.57	21.51	10.00	90.00
13	25.00	.64255	.64697	1.36149	68.8	12.81	24.42	22.48	70.00	30.00
14	25.00	.67884	.68317	1.37238	64.3	29.96	23.17	21.82	30.00	70.00
15	25.00	.66069	.66507	1.36694	66.5	21.38	23.79	22.15	50.00	50.00
16	30.00	.63064	.63511	1.35779	71.2	4.50	24.96	22.84	90.00	10.00
17	30.00	.70488	.70916	1.38277	63.7	39.58	22.48	21.35	10.00	90.00
18	30.00	.64920	.65363	1.36404	69.3	13.27	24.31	22.45	70.00	30.00
19	30.00	.68632	.69064	1.37652	65.6	30.80	23.08	21.70	30.00	70.00
20	30.00	.66776	.67213	1.37028	67.5	22.04	23.69	22.07	50.00	50.00
21	35.00	.63502	.63950	1.36041	71.4	3.98	24.80	22.80	90.00	10.00
22	35.00	.71257	.71684	1.38780	65.4	40.61	22.39	21.19	10.00	90.00
23	35.00	.65441	.65883	1.36726	69.9	13.13	24.17	22.37	70.00	30.00
24	35.00	.69318	.69751	1.38095	66.9	31.46	22.96	21.57	30.00	70.00
25	35.00	.67379	.67817	1.37410	68.4	22.29	23.55	21.96	50.00	50.00
26	40.00	.64256	.64703	1.36432	75.2	5.02	24.96	22.67	90.00	10.00
27	40.00	.72060	.72488	1.39298	67.6	41.90	22.33	21.02	10.00	90.00
28	40.00	.66207	.66649	1.37149	73.3	14.24	24.27	22.24	70.00	30.00
29	40.00	.70109	.70542	1.38581	69.5	32.68	22.96	21.41	30.00	70.00
30	40.00	.68158	.68596	1.37865	71.4	23.46	23.60	21.82	50.00	50.00
31	45.00	.65097	.65545	1.36859	80.1	6.57	25.19	22.53	90.00	10.00
32	45.00	.72875	.73302	1.39820	69.8	43.32	22.27	20.85	10.00	90.00
33	45.00	.67042	.67484	1.37599	77.5	15.76	24.43	22.09	70.00	30.00
34	45.00	.70930	.71363	1.39080	72.3	34.13	22.97	21.25	30.00	70.00
35	45.00	.68986	.69423	1.38339	74.9	24.94	23.69	21.66	50.00	50.00
36	50.00	.65923	.66371	1.37277	84.6	8.12	25.37	22.39	90.00	10.00
37	50.00	.73590	.74017	1.40281	72.2	44.34	22.27	20.72	10.00	90.00
38	50.00	.67840	.68282	1.38028	81.5	17.17	24.56	21.95	70.00	30.00
39	50.00	.71673	.72106	1.39530	75.3	35.28	23.01	21.12	30.00	70.00
40	50.00	.69756	.70194	1.38779	78.4	26.23	23.78	21.53	50.00	50.00
41	55.00	.66603	.67050	1.37621	84.9	9.04	25.17	22.30	90.00	10.00
42	55.00	.73729	.74157	1.40383	74.9	42.71	22.49	20.78	10.00	90.00
43	55.00	.68384	.68827	1.38312	82.4	17.46	24.47	21.90	70.00	30.00
44	55.00	.71948	.72380	1.39692	77.4	34.29	23.14	21.14	30.00	70.00
45	55.00	.70166	.70604	1.39002	79.9	25.88	23.80	21.51	50.00	50.00
46	60.00	.66356	.66804	1.37556	85.2	5.65	25.25	22.45	90.00	10.00
47	60.00	.73766	.74193	1.40440	77.8	40.65	22.74	20.85	10.00	90.00
48	60.00	.68209	.68651	1.38277	83.4	14.40	24.59	22.03	70.00	30.00
49	60.00	.71913	.72346	1.39719	79.6	31.90	23.34	21.23	30.00	70.00
50	60.00	.70061	.70499	1.38998	81.5	23.15	23.95	21.62	50.00	50.00
51	65.00	.67125	.67572	1.37927	85.6	7.13	25.03	22.34	90.00	10.00
52	65.00	.73915	.74343	1.40545	80.6	39.20	22.95	20.90	10.00	90.00
53	65.00	.68822	.69265	1.38582	84.3	15.15	24.48	21.97	70.00	30.00
54	65.00	.72218	.72650	1.39890	81.8	31.18	23.45	21.25	30.00	70.00
55	65.00	.70520	.70957	1.39236	83.1	23.16	23.96	21.60	50.00	50.00
56	70.00	.66952	.67400	1.37919	87.4	4.41	25.22	22.46	90.00	10.00
57	70.00	.73965	.74392	1.40608	83.5	37.34	23.19	20.97	10.00	90.00
58	70.00	.68735	.69178	1.38591	86.4	12.64	24.69	22.07	70.00	30.00
59	70.00	.72221	.72654	1.39936	84.5	29.11	23.67	21.32	30.00	70.00
60	70.00	.70478	.70916	1.39264	85.5	20.87	24.17	21.69	50.00	50.00
61	75.00	.67726	.68173	1.38302	93.6	5.85	25.54	22.34	90.00	10.00
62	75.00	.75005	.75433	1.41198	85.2	40.24	23.01	20.77	10.00	90.00
63	75.00	.69546	.69988	1.39026	91.5	14.44	24.87	21.93	70.00	30.00
64	75.00	.73185	.73618	1.40474	87.3	31.64	23.61	21.14	30.00	70.00
65	75.00	.71365	.71803	1.39750	89.4	23.04	24.23	21.53	50.00	50.00

Tableau 5. Propriétés des mélanges binaires de corps purs légers appartenant à deux familles différentes.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	CH	Ri	XP	XN	XA
1	80.00	.68345	.68790	1.38615	98.60	25.78	5.36	1.04443	90.00	10.00	.00
2	80.00	.69378	.69816	1.39378	98.00	25.22	5.56	1.04689	90.00	.00	10.00
3	80.00	.76541	.76946	1.42056	85.76	22.59	7.11	1.03786	10.00	90.00	.00
4	80.00	.78600	.78992	1.43249	83.56	21.78	7.62	1.03949	.00	90.00	10.00
5	80.00	.85843	.86180	1.48919	80.32	19.00	9.77	1.05997	10.00	.00	90.00
6	80.00	.86867	.87200	1.49349	78.72	18.71	10.13	1.05915	.00	10.00	90.00
7	80.00	.71427	.71855	1.40238	94.79	24.41	5.96	1.04524	70.00	20.00	10.00
8	80.00	.72461	.72881	1.41000	94.18	23.91	6.18	1.04769	70.00	10.00	20.00
9	80.00	.76550	.76953	1.42388	86.76	22.50	7.11	1.04113	20.00	70.00	10.00
10	80.00	.78608	.78998	1.43581	84.56	21.70	7.62	1.04277	10.00	70.00	20.00
11	80.00	.82751	.83109	1.46964	83.14	20.02	8.78	1.05589	20.00	10.00	70.00
12	80.00	.83776	.84128	1.47394	81.53	19.71	9.10	1.05506	10.00	20.00	70.00
13	80.00	.74510	.74920	1.41861	90.97	23.15	6.63	1.04606	50.00	30.00	20.00
14	80.00	.75543	.75946	1.42623	90.37	22.68	6.87	1.04851	50.00	20.00	30.00
15	80.00	.76559	.76959	1.42721	87.76	22.41	7.11	1.04441	30.00	50.00	20.00
16	80.00	.78617	.79005	1.43914	85.56	21.62	7.62	1.04605	20.00	50.00	30.00
17	80.00	.79660	.80037	1.45009	85.95	21.12	7.90	1.05179	30.00	20.00	50.00
18	80.00	.80684	.81057	1.45439	84.35	20.79	8.18	1.05079	20.00	30.00	50.00
19	80.00	.77595	.77986	1.43594	87.49	21.94	7.36	1.04797	33.34	33.33	33.33
20	85.00	.69651	.70096	1.39162	99.49	25.49	5.56	1.04337	90.00	.00	10.00
21	85.00	.70803	.71241	1.39990	98.22	24.86	5.78	1.04588	90.00	.00	10.00
22	85.00	.75458	.75863	1.41475	93.72	23.60	6.78	1.03746	10.00	90.00	.00
23	85.00	.77336	.77729	1.42592	91.74	22.81	7.22	1.03924	.00	90.00	10.00
24	85.00	.85830	.86167	1.48928	82.35	19.16	9.66	1.06013	10.00	.00	90.00
25	85.00	.86556	.86888	1.49217	81.62	18.99	9.90	1.05939	.00	10.00	90.00
26	85.00	.72255	.72683	1.40568	96.78	24.38	6.08	1.04440	70.00	20.00	10.00
27	85.00	.73408	.73828	1.41396	95.52	23.79	6.32	1.04692	70.00	10.00	20.00
28	85.00	.75885	.76287	1.42014	93.18	23.25	6.87	1.04071	20.00	70.00	10.00
29	85.00	.77763	.78153	1.43131	91.19	22.48	7.33	1.04250	10.00	70.00	20.00
30	85.00	.82799	.83157	1.46983	85.59	20.21	8.70	1.05584	20.00	10.00	70.00
31	85.00	.83525	.83877	1.47272	84.87	20.03	8.92	1.05509	10.00	20.00	70.00
32	85.00	.74859	.75269	1.41975	94.08	23.34	6.64	1.04545	50.00	30.00	20.00
33	85.00	.76012	.76414	1.42803	92.81	22.79	6.90	1.04797	50.00	20.00	30.00
34	85.00	.76311	.76711	1.42553	92.64	22.91	6.97	1.04397	30.00	50.00	20.00
35	85.00	.78189	.78577	1.43670	90.65	22.16	7.43	1.04576	20.00	50.00	30.00
36	85.00	.79768	.80146	1.45037	88.84	21.35	7.84	1.05153	30.00	20.00	50.00
37	85.00	.80494	.80867	1.45326	88.12	21.15	8.04	1.05079	20.00	30.00	50.00
38	85.00	.77605	.77996	1.43560	91.19	22.26	7.29	1.04757	33.34	33.33	33.33
39	90.00	.69165	.69612	1.39000	100.01	25.64	5.41	1.04418	90.00	10.00	.00
40	90.00	.70427	.70865	1.39898	98.46	24.93	5.65	1.04684	90.00	.00	10.00
41	90.00	.74251	.74679	1.40776	98.38	24.39	6.44	1.03650	10.00	90.00	.00
42	90.00	.76149	.76564	1.41896	96.63	23.60	6.87	1.03821	.00	90.00	10.00
43	90.00	.85612	.85949	1.48856	84.42	19.34	9.47	1.06050	10.00	.00	90.00
44	90.00	.86248	.86583	1.49078	84.21	19.24	9.68	1.05954	.00	10.00	90.00
45	90.00	.71699	.72131	1.40342	98.05	24.63	5.90	1.04492	70.00	20.00	10.00
46	90.00	.72961	.73383	1.41240	96.50	23.96	6.16	1.04760	70.00	10.00	20.00
47	90.00	.74878	.75298	1.41452	97.03	23.88	6.58	1.04013	20.00	70.00	10.00
48	90.00	.76776	.77183	1.42572	95.28	23.11	7.02	1.04184	10.00	70.00	20.00
49	90.00	.82451	.82811	1.46839	87.72	20.44	8.50	1.05613	20.00	10.00	70.00
50	90.00	.83087	.83445	1.47061	87.52	20.33	8.69	1.05518	10.00	20.00	70.00
51	90.00	.74233	.74650	1.41684	96.09	23.67	6.43	1.04567	50.00	30.00	20.00
52	90.00	.75495	.75902	1.42581	94.54	23.05	6.72	1.04833	50.00	20.00	30.00
53	90.00	.75504	.75917	1.42128	95.68	23.39	6.72	1.04376	30.00	50.00	20.00
54	90.00	.77402	.77802	1.43247	93.93	22.65	7.16	1.04546	20.00	50.00	30.00
55	90.00	.79291	.79674	1.44821	91.03	21.62	7.64	1.05175	30.00	20.00	50.00
56	90.00	.79927	.80307	1.45043	90.83	21.50	7.80	1.05080	20.00	30.00	50.00
57	90.00	.76974	.77375	1.43250	93.68	22.62	7.06	1.04763	33.34	33.33	33.33
58	95.00	.70047	.70492	1.39436	100.01	25.36	5.53	1.04412	90.00	10.00	.00
59	95.00	.71172	.71610	1.40240	98.68	24.74	5.74	1.04654	90.00	.00	10.00
60	95.00	.75388	.75793	1.41592	98.38	23.91	6.62	1.03898	10.00	90.00	.00
61	95.00	.77182	.77574	1.42667	96.86	23.19	7.04	1.04076	.00	90.00	10.00
62	95.00	.85520	.85857	1.48834	86.49	19.51	9.34	1.06074	10.00	.00	90.00
63	95.00	.86187	.86520	1.49103	86.28	19.39	9.55	1.06009	.00	10.00	90.00
64	95.00	.72508	.72935	1.40779	98.28	24.38	6.01	1.04525	70.00	20.00	10.00
65	95.00	.73634	.74054	1.41584	96.96	23.80	6.24	1.04767	70.00	10.00	20.00
66	95.00	.75846	.76249	1.42127	97.26	23.52	6.73	1.04204	20.00	70.00	10.00
67	95.00	.77640	.78030	1.43202	95.74	22.81	7.15	1.04382	10.00	70.00	20.00
68	95.00	.82601	.82958	1.46955	89.33	20.51	8.45	1.05655	20.00	10.00	70.00
69	95.00	.83268	.83621	1.47225	89.13	20.38	8.65	1.05591	10.00	20.00	70.00
70	95.00	.74969	.75379	1.42123	96.55	23.46	6.53	1.04638	50.00	30.00	20.00
71	95.00	.76095	.76497	1.42928	95.23	22.92	6.78	1.04880	50.00	20.00	30.00
72	95.00	.76304	.76704	1.42662	96.14	23.13	6.83	1.04510	30.00	50.00	20.00
73	95.00	.78098	.78485	1.43737	94.62	22.45	7.26	1.04688	20.00	50.00	30.00
74	95.00	.79681	.80059	1.45076	92.18	21.59	7.66	1.05236	30.00	20.00	50.00
75	95.00	.80349	.80722	1.45346	91.98	21.45	7.83	1.05172	20.00	30.00	50.00
76	95.00	.77582	.77974	1.43645	94.45	22.48	7.13	1.04854	33.34	33.33	33.33
77	100.00	.69809	.70254	1.39416	108.84	26.10	5.43	1.04511	90.00	10.00	.00
78	100.00	.70811	.71248	1.40144	107.74	25.54	5.62	1.04738	90.00	.00	10.00
79	100.00	.76285	.76690	1.42204	99.36	23.64	6.76	1.04061	10.00	90.00	.00
80	100.00	.78097	.78490	1.43282	97.09	22.88	7.19	1.04234	.00	90.00	10.00
81	100.00	.85304	.85642	1.48762	89.54	19.77	9.17	1.06110	10.00	.00	90.00
82	100.00	.86114	.86446	1.49110	88.35	19.54	9.42	1.06053	.00	10.00	90.00
83	100.00	.72430	.72857	1.40841	105.38	24.92	5.94	1.04626	70.00	20.00	10.00
84	100.00	.73432	.73852	1.41570	104.28	24.39	6.14	1.04854	70.00	10.00	10.00
85	100.00	.76478	.76880	1.42584	99.46	23.44	6.81	1.04345	20.00	70.00	10.00
86	100.00	.78290	.78680	1.43662	97.18	22.69	7.23	1.04517	10.00	70.00	20.00
87	100.00	.82490	.82848	1.46956	92.90	20.78	8.33	1.05711	20.00	10.00	70.00
88	100.00	.83300	.83653	1.47305	91.72	20.54	8.56	1.05655	10.00	20.00	70.00
89	100.00	.75051	.75461	1.42267	101.92	23.81	6.49	1.04742	50.00	30.00	20.00
90	100.00	.76053	.76456	1.42996	100.82	23.32	6.71	1.04970	50.00	20.00	30.00
91	100.00	.76670	.77070	1.42964	99.55	23.24	6.85	1.04629	30.00	50.00	20.00
92	100.00	.78482	.78870	1.44042	97.27	22.50	7.28	1.04801	20.00	50.00	30.00
93	100.00	.79677	.80054	1.45150	96.27	21.87	7.58	1.05312	30.00	20.00	50.00
94	100.00	.80486	.80859	1.45499	95.09	21.61	7.79	1.05256	20.00	30.00	50.00
95	100.00	.77736	.78127	1.43819	98.49	22.71	7.10	1.04951	33.34	33.33	33.33

Tableau 6. propriétés des 95 mélanges premiers mélanges ternaires de corps purs ayant des propriétés moyennes

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Tnf	CH	Ri	XP	XN	XA
96	105.00	.70139	.70554	1.39574	112.76	26.30	5.43	1.04505	90.00	10.00	.00
97	105.00	.71196	.71633	1.40350	111.76	25.72	5.64	1.04752	90.00	.00	10.00
98	105.00	.75661	.75796	1.41746	101.03	24.04	6.50	1.03916	10.00	90.00	.00
99	105.00	.77408	.77530	1.42792	98.56	23.26	6.89	1.04088	.00	90.00	10.00
100	105.00	.85171	.85509	1.48723	92.02	19.96	9.03	1.06137	10.00	.00	90.00
101	105.00	.85861	.86164	1.48995	90.55	19.75	9.23	1.06064	.00	10.00	90.00
102	105.00	.72576	.72944	1.40893	108.83	25.15	5.90	1.04605	70.00	20.00	10.00
103	105.00	.73633	.74023	1.41668	107.83	24.61	6.12	1.04851	70.00	10.00	20.00
104	105.00	.76027	.76220	1.42250	101.49	23.79	6.59	1.04237	20.00	70.00	10.00
105	105.00	.77774	.77954	1.43296	99.03	23.02	6.99	1.04409	10.00	70.00	20.00
106	105.00	.82368	.82695	1.46901	95.49	21.00	8.20	1.05717	20.00	10.00	70.00
107	105.00	.83058	.83350	1.47173	94.02	20.77	8.39	1.05644	10.00	20.00	70.00
108	105.00	.75013	.75333	1.42211	104.89	24.07	6.40	1.04704	50.00	30.00	20.00
109	105.00	.76070	.76413	1.42986	103.89	23.56	6.63	1.04951	50.00	20.00	30.00
110	105.00	.76394	.76644	1.42753	101.96	23.54	6.69	1.04556	30.00	50.00	20.00
111	105.00	.78141	.78378	1.43800	99.49	22.79	7.09	1.04729	20.00	50.00	30.00
112	105.00	.79564	.79881	1.45079	98.96	22.11	7.46	1.05297	30.00	20.00	50.00
113	105.00	.80254	.80537	1.45351	97.49	21.86	7.62	1.05224	20.00	30.00	50.00
114	105.00	.77572	.77864	1.43698	101.11	22.97	6.97	1.04910	33.34	33.33	33.33
115	110.00	.71193	.71616	1.40061	113.22	26.02	5.59	1.04464	90.00	10.00	.00
116	110.00	.72220	.72635	1.40811	111.99	25.45	5.78	1.04701	90.00	.00	10.00
117	110.00	.75866	.76268	1.41966	105.10	24.23	6.54	1.04033	10.00	90.00	.00
118	110.00	.77477	.77870	1.42954	102.86	23.50	6.90	1.04216	.00	90.00	10.00
119	110.00	.85110	.85445	1.48714	94.09	20.12	8.91	1.06159	10.00	.00	90.00
120	110.00	.85694	.86026	1.48952	93.07	19.94	9.09	1.06105	.00	10.00	90.00
121	110.00	.73388	.73798	1.41287	109.96	25.00	6.02	1.04593	70.00	20.00	10.00
122	110.00	.74415	.74818	1.42037	108.74	24.46	6.23	1.04830	70.00	10.00	20.00
123	110.00	.76309	.76706	1.42478	104.89	23.92	6.64	1.04324	20.00	70.00	10.00
124	110.00	.77920	.78308	1.43465	102.65	23.21	7.00	1.04505	10.00	70.00	20.00
125	110.00	.82471	.82824	1.46976	97.55	21.11	8.15	1.05740	20.00	10.00	70.00
126	110.00	.83056	.83406	1.47214	96.53	20.93	8.32	1.05686	10.00	20.00	70.00
127	110.00	.75584	.75981	1.42513	106.71	24.04	6.48	1.04721	50.00	30.00	20.00
128	110.00	.76611	.77001	1.43263	105.49	23.53	6.70	1.04957	50.00	20.00	30.00
129	110.00	.76752	.77144	1.42989	104.68	23.62	6.73	1.04613	30.00	50.00	20.00
130	110.00	.78363	.78746	1.43977	102.44	22.92	7.11	1.04796	20.00	50.00	30.00
131	110.00	.79833	.80203	1.45239	101.01	22.18	7.46	1.05322	30.00	20.00	50.00
132	110.00	.80417	.80785	1.45477	100.00	21.99	7.61	1.05269	20.00	30.00	50.00
133	110.00	.77926	.78309	1.43909	103.39	23.03	7.00	1.04946	33.34	33.33	33.33
134	115.00	.72313	.72735	1.40605	113.67	25.70	5.75	1.04448	90.00	10.00	.00
135	115.00	.73328	.73743	1.41334	112.26	25.14	5.95	1.04670	90.00	.00	10.00
136	115.00	.76079	.76482	1.42193	109.16	24.40	6.52	1.04153	10.00	90.00	.00
137	115.00	.77565	.77957	1.43119	107.19	23.73	6.86	1.04337	.00	90.00	10.00
138	115.00	.85212	.85546	1.48748	96.51	20.27	8.85	1.06142	10.00	.00	90.00
139	115.00	.85682	.86015	1.48947	95.95	20.15	8.99	1.06106	.00	10.00	90.00
140	115.00	.74269	.74679	1.41731	111.14	24.82	6.14	1.04596	70.00	20.00	10.00
141	115.00	.75284	.75686	1.42459	109.73	24.29	6.35	1.04817	70.00	10.00	20.00
142	115.00	.76623	.77021	1.42723	108.32	24.04	6.64	1.04412	20.00	70.00	10.00
143	115.00	.78109	.78496	1.43649	106.35	23.39	6.98	1.04595	10.00	70.00	20.00
144	115.00	.82711	.83064	1.47093	99.88	21.23	8.14	1.05737	20.00	10.00	70.00
145	115.00	.83182	.83532	1.47291	99.32	21.10	8.27	1.05700	10.00	20.00	70.00
146	115.00	.76225	.76623	1.42856	108.60	23.98	6.56	1.04744	50.00	30.00	20.00
147	115.00	.77240	.77630	1.43584	107.20	23.48	6.78	1.04964	50.00	20.00	30.00
148	115.00	.77167	.77560	1.43253	107.48	23.68	6.77	1.04669	30.00	50.00	20.00
149	115.00	.78653	.79035	1.44179	105.51	23.04	7.11	1.04852	20.00	50.00	30.00
150	115.00	.80211	.80581	1.45438	103.26	22.24	7.45	1.05295	30.00	20.00	50.00
151	115.00	.80682	.81049	1.45636	102.70	22.11	7.61	1.05333	30.00	20.00	50.00
152	115.00	.78362	.78746	1.44157	105.79	23.08	7.04	1.04976	33.34	33.33	33.33
153	120.00	.71222	.71644	1.40131	114.03	26.03	5.49	1.04520	90.00	10.00	.00
154	120.00	.72171	.72586	1.40851	112.54	25.46	5.67	1.04765	90.00	.00	10.00
155	120.00	.76538	.76941	1.42192	112.42	24.64	6.57	1.03923	.00	90.00	.00
156	120.00	.78152	.78545	1.43170	110.73	23.96	6.93	1.04094	.00	90.00	.00
157	120.00	.85083	.85418	1.48677	98.97	20.47	8.72	1.06135	10.00	.00	90.00
158	120.00	.85748	.86080	1.48934	98.77	20.35	8.92	1.06060	.00	10.00	90.00
159	120.00	.73500	.73910	1.41367	112.13	25.11	5.93	1.04617	70.00	20.00	10.00
160	120.00	.74450	.74852	1.42087	110.64	24.57	6.12	1.04862	70.00	10.00	20.00
161	120.00	.76823	.77221	1.42655	111.13	24.28	6.63	1.04244	20.00	70.00	10.00
162	120.00	.78437	.78825	1.43633	109.43	23.62	6.99	1.04414	10.00	70.00	20.00
163	120.00	.82520	.82872	1.46978	102.16	21.44	8.01	1.05718	20.00	10.00	70.00
164	120.00	.83184	.83534	1.47236	101.96	21.31	8.19	1.05644	10.00	20.00	70.00
165	120.00	.75779	.76176	1.42603	110.24	24.25	6.40	1.04713	50.00	30.00	20.00
166	120.00	.76728	.77118	1.43323	108.74	23.74	6.60	1.04959	50.00	20.00	30.00
167	120.00	.77108	.77500	1.43118	109.83	23.93	6.69	1.04564	30.00	50.00	20.00
168	120.00	.78722	.79105	1.44096	108.14	23.28	7.06	1.04735	20.00	50.00	30.00
169	120.00	.79956	.80326	1.45279	105.35	22.47	7.35	1.05301	30.00	20.00	50.00
170	120.00	.80621	.80988	1.45537	105.15	22.33	7.52	1.05226	20.00	30.00	50.00
171	120.00	.78152	.78535	1.43992	107.91	23.32	6.92	1.04916	33.34	33.33	33.33
172	125.00	.71450	.71872	1.40254	118.51	26.29	5.49	1.04529	90.00	10.00	.00
173	125.00	.72356	.72772	1.40933	117.29	25.76	5.66	1.04755	90.00	.00	10.00
174	125.00	.76941	.77344	1.42562	111.00	24.47	6.59	1.04092	10.00	90.00	.00
175	125.00	.78535	.78927	1.43529	111.00	23.79	6.95	1.04261	.00	90.00	10.00
176	125.00	.85105	.85440	1.48667	101.95	20.68	8.64	1.06115	10.00	.00	90.00
177	125.00	.85791	.86124	1.48956	101.25	20.51	8.85	1.06061	.00	10.00	90.00
178	125.00	.73729	.74139	1.41510	115.89	25.30	5.92	1.04645	70.00	20.00	10.00
179	125.00	.74637	.75039	1.42188	114.68	24.81	6.10	1.04869	70.00	10.00	20.00
180	125.00	.77162	.77560	1.42952	112.40	24.21	6.64	1.04371	20.00	70.00	10.00
181	125.00	.78755	.79143	1.43919	110.48	23.54	7.00	1.04542	10.00	70.00	20.00
182	125.00	.82604	.82957	1.47022	105.08	21.62	7.95	1.05720	20.00	10.00	70.00
183	125.00	.83290	.83641	1.47311	104.39	21.44	8.14	1.05666	10.00	20.00	70.00
184	125.00	.76010	.76407	1.42765	113.28	24.38	6.39	1.04760	50.00	30.00	20.00
185	125.00	.76916	.77307	1.43443	112.06	23.91	6.59	1.04985	50.00	20.00	30.00
186	125.00	.77382	.77775	1.43342	111.88	23.95	6.69	1.04651	30.00	50.00	20.00
187	125.00	.78976	.79359	1.44309	109.96	23.29	7.05	1.04821	20.00	50.00	30.00
188	125.00	.80103	.80474	1.45377	108.22	22.63	7.32	1.05326	30.00	20.00	50.00
189	125.00	.80790	.81157	1.45666	107.52	22.43	7.49	1.05271	20.00	30.00	50.00
190	125.00	.78362	.78746	1.44150	110.49	23.42	6.91	1.04969	33.34	33.33	33.33

Tableau 6. (Suite 1.)

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	CH	Ri	XP	XN	XA
191	130.00	.72804	.73227	1.40861	126.66	26.48	5.69	1.04459	90.00	10.00	.00
192	130.00	.73608	.74024	1.41518	125.71	25.99	5.85	1.04714	90.00	.00	10.00
193	130.00	.78006	.78408	1.42801	113.82	24.39	6.77	1.03798	10.00	90.00	.00
194	130.00	.79460	.79853	1.43700	111.28	23.71	7.10	1.03970	.00	90.00	10.00
195	130.00	.85244	.85579	1.48714	105.32	20.89	8.60	1.06092	10.00	.00	90.00
196	130.00	.85895	.86227	1.48956	103.71	20.68	8.79	1.06009	.00	10.00	90.00
197	130.00	.74909	.75319	1.42003	122.50	25.47	6.11	1.04549	70.00	20.00	10.00
198	130.00	.75713	.76116	1.42660	121.56	25.02	6.27	1.04803	70.00	10.00	20.00
199	130.00	.78160	.78557	1.43215	114.48	24.21	6.80	1.04135	20.00	70.00	10.00
200	130.00	.79614	.80002	1.44115	111.93	23.54	7.14	1.04308	10.00	70.00	20.00
201	130.00	.82986	.83338	1.47157	108.81	21.81	7.98	1.05664	20.00	10.00	70.00
202	130.00	.83636	.83986	1.47400	107.21	21.59	8.15	1.05582	10.00	20.00	70.00
203	130.00	.77014	.77411	1.43145	118.35	24.52	6.55	1.04638	50.00	20.00	30.00
204	130.00	.77818	.78208	1.43802	117.40	24.08	6.73	1.04893	30.00	50.00	20.00
205	130.00	.78314	.78707	1.43630	115.14	24.02	6.84	1.04473	20.00	50.00	30.00
206	130.00	.79768	.80151	1.44529	112.59	23.36	7.17	1.04645	20.00	50.00	50.00
207	130.00	.80727	.81097	1.45601	112.31	22.79	7.40	1.05155	20.00	30.00	50.00
208	130.00	.81377	.81745	1.45843	110.70	22.57	7.57	1.05237	30.00	20.00	50.00
209	130.00	.79169	.79552	1.44425	114.42	23.54	7.03	1.04497	90.00	10.00	.00
210	135.00	.73782	.74204	1.41388	126.89	26.16	5.83	1.04730	90.00	.00	10.00
211	135.00	.74571	.74986	1.42015	125.99	25.71	5.99	1.04730	90.00	.00	10.00
212	135.00	.78249	.78652	1.43110	115.94	24.37	6.76	1.03986	10.00	90.00	.00
213	135.00	.79597	.79990	1.43952	113.67	23.74	7.07	1.04154	.00	90.00	10.00
214	135.00	.85352	.85687	1.48751	107.79	21.03	8.55	1.06075	10.00	.00	90.00
215	135.00	.85911	.86243	1.48966	106.42	20.85	8.71	1.06011	.00	10.00	90.00
216	135.00	.75688	.76098	1.42445	123.25	25.26	6.21	1.04601	70.00	20.00	10.00
217	135.00	.76477	.76879	1.43072	122.34	24.83	6.38	1.04833	70.00	10.00	20.00
218	135.00	.78480	.78878	1.43521	116.40	24.17	6.82	1.04281	20.00	70.00	10.00
219	135.00	.79828	.80215	1.44363	114.13	23.56	7.12	1.04449	10.00	70.00	20.00
220	135.00	.83215	.83568	1.47282	110.97	21.90	7.96	1.05675	20.00	10.00	70.00
221	135.00	.83774	.84124	1.47497	109.60	21.71	8.11	1.05610	10.00	20.00	70.00
222	135.00	.77594	.77991	1.43503	119.60	24.40	6.62	1.04706	50.00	30.00	20.00
223	135.00	.78383	.78773	1.44129	118.70	23.99	6.79	1.04938	50.00	20.00	30.00
224	135.00	.78711	.79103	1.43933	116.87	23.98	6.87	1.04577	30.00	50.00	20.00
225	135.00	.80059	.80441	1.44775	114.59	23.37	7.18	1.04745	20.00	50.00	30.00
226	135.00	.81078	.81449	1.45813	114.15	22.81	7.42	1.05274	30.00	20.00	50.00
227	135.00	.81637	.82004	1.46029	112.78	22.61	7.56	1.05210	20.00	30.00	50.00
228	135.00	.79576	.79960	1.44697	116.12	23.52	7.06	1.04909	33.34	33.33	33.33
229	140.00	.74168	.74590	1.41553	127.26	26.08	5.86	1.04469	90.00	10.00	.00
230	140.00	.74950	.75365	1.42203	126.05	25.60	6.01	1.04728	90.00	.00	10.00
231	140.00	.78318	.78721	1.43158	119.22	24.57	6.72	1.03999	10.00	.00	90.00
232	140.00	.79619	.80012	1.44007	117.01	23.95	7.01	1.04198	.00	90.00	10.00
233	140.00	.85359	.85694	1.49000	108.38	20.96	8.47	1.06321	10.00	10.00	90.00
234	140.00	.85878	.86210	1.49201	107.38	20.81	8.62	1.06262	.00	10.00	90.00
235	140.00	.75988	.76398	1.42604	124.04	25.22	6.22	1.04610	70.00	20.00	10.00
236	140.00	.76770	.77172	1.43253	122.84	24.76	6.38	1.04868	70.00	10.00	20.00
237	140.00	.78582	.78979	1.43606	119.02	24.30	6.78	1.04315	20.00	70.00	10.00
238	140.00	.79883	.80270	1.44456	116.81	23.69	7.07	1.04515	10.00	70.00	20.00
239	140.00	.83275	.83628	1.47501	111.79	21.85	7.91	1.05863	20.00	10.00	70.00
240	140.00	.83794	.84144	1.47702	110.79	21.69	8.04	1.05805	10.00	20.00	70.00
241	140.00	.77808	.78205	1.43654	120.83	24.40	6.61	1.04750	50.00	30.00	20.00
242	140.00	.78590	.78980	1.44303	119.63	24.69	6.78	1.05008	50.00	20.00	30.00
243	140.00	.78845	.79238	1.44055	118.82	24.04	6.84	1.04632	30.00	50.00	20.00
244	140.00	.80146	.80529	1.44905	116.61	23.44	7.14	1.04832	20.00	50.00	30.00
245	140.00	.81192	.81562	1.46002	115.21	22.79	7.38	1.05406	30.00	20.00	50.00
246	140.00	.81711	.82078	1.46203	114.20	22.62	7.51	1.05348	20.00	30.00	50.00
247	140.00	.79715	.80098	1.44853	117.55	23.53	7.03	1.04995	33.34	33.33	33.33
248	145.00	.75297	.75718	1.42053	127.62	25.79	6.03	1.04405	90.00	10.00	.00
249	145.00	.76197	.76612	1.42757	126.16	25.27	6.21	1.04658	90.00	.00	10.00
250	145.00	.78469	.78872	1.43242	122.50	24.74	6.70	1.04008	10.00	90.00	10.00
251	145.00	.79768	.80160	1.44095	120.40	24.13	6.99	1.04211	.00	90.00	10.00
252	145.00	.86584	.86919	1.49582	109.32	20.78	8.74	1.06290	10.00	.00	90.00
253	145.00	.86980	.87313	1.49731	108.68	20.67	8.86	1.06241	.00	10.00	90.00
254	145.00	.76991	.77401	1.43054	124.88	25.01	6.38	1.04558	70.00	20.00	10.00
255	145.00	.77892	.78295	1.43759	123.41	24.51	6.57	1.04813	70.00	10.00	20.00
256	145.00	.78974	.79372	1.43798	121.68	24.38	6.81	1.04311	20.00	70.00	10.00
257	145.00	.80273	.80660	1.44651	119.57	23.77	7.10	1.04514	10.00	70.00	20.00
258	145.00	.84384	.84736	1.48024	112.89	21.68	8.13	1.05832	20.00	10.00	70.00
259	145.00	.84781	.85131	1.48173	112.25	21.57	8.23	1.05782	10.00	20.00	70.00
260	145.00	.78686	.79083	1.44056	122.13	24.26	6.74	1.04713	50.00	30.00	20.00
261	145.00	.79587	.79977	1.44761	120.67	23.78	6.94	1.04967	50.00	20.00	30.00
262	145.00	.79479	.79872	1.44354	120.85	24.02	6.92	1.04614	30.00	50.00	20.00
263	145.00	.80777	.81160	1.45207	118.75	23.42	7.22	1.04818	20.00	50.00	30.00
264	145.00	.82184	.82554	1.46467	116.46	22.64	7.56	1.05375	30.00	20.00	50.00
265	145.00	.82581	.82948	1.46616	115.82	22.53	7.66	1.05326	20.00	30.00	50.00
266	145.00	.80548	.80932	1.45243	119.11	23.43	7.17	1.04969	33.34	33.33	33.33
267	150.00	.73039	.73461	1.41066	127.98	26.44	5.55	1.04546	90.00	10.00	.00
268	150.00	.73822	.74237	1.41680	127.03	25.98	5.70	1.04769	90.00	.00	10.00
269	150.00	.78243	.78646	1.43161	125.79	25.01	6.59	1.04040	10.00	90.00	.00
270	150.00	.79678	.80070	1.44037	124.56	24.43	6.91	1.04198	.00	90.00	10.00
271	150.00	.85298	.85633	1.48864	117.22	21.66	8.30	1.06035	10.00	.00	90.00
272	150.00	.85948	.86281	1.48946	116.94	21.52	8.48	1.05972	.00	10.00	90.00
273	150.00	.75124	.75534	1.42203	126.48	25.63	5.95	1.04641	70.00	20.00	10.00
274	150.00	.75907	.76310	1.42817	125.53	25.19	6.10	1.04864	70.00	10.00	20.00
275	150.00	.78377	.78774	1.43513	125.11	24.76	6.62	1.04324	20.00	70.00	10.00
276	150.00	.79811	.80199	1.44388	123.88	24.20	6.94	1.04482	10.00	70.00	20.00
277	150.00	.83079	.83432	1.47195	119.40	22.48	7.71	1.05656	20.00	10.00	70.00
278	150.00	.83730	.84080	1.47457	119.12	22.34	7.88	1.05592	10.00	20.00	70.00
279	150.00	.77209	.77606	1.43341	124.98	24.85	6.37	1.04737	50.00	30.00	20.00
280	150.00	.77992	.78382	1.43955	124.03	24.44	6.53	1.04959	50.00	20.00	30.00
281	150.00	.78510	.78902	1.43865	124.43	24.52	6.65	1.04610	30.00	50.00	20.00
282	150.00	.79944	.80327	1.44740	123.20	23.96	6.97	1.04768	20.00	50.00	30.00
283	150.00	.80861	.81231	1.45706	121.57	23.35	7.18	1.05275	30.00	20.00	50.00
284	150.00	.81512	.81879	1.45968	121.30	23.20	7.33	1.05212	20.00	30.00	50.00
285	150.00	.79337	.79721	1.44595	123.25	24.04	6.83	1.04927	33.34	33.33	33.33

Tableau 6. (Suite 2.)

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	CH	Ri	XP	XN	XA
286	155.00	.73063	.73486	1.41079	137.58	27.07	5.51	1.04548	90.00	10.00	.00
287	155.00	.73740	.74155	1.41626	136.98	26.68	5.63	1.04756	90.00	.00	10.00
288	155.00	.78715	.79117	1.43403	127.50	24.98	6.64	1.04046	10.00	90.00	.00
289	155.00	.80098	.80490	1.44241	125.64	24.39	6.94	1.04192	.00	90.00	10.00
290	155.00	.84806	.85141	1.48326	122.06	22.11	8.09	1.05923	10.00	.00	90.00
291	155.00	.85512	.85845	1.48617	120.80	21.91	8.28	1.05861	.00	10.00	90.00
292	155.00	.75153	.75563	1.42207	134.46	26.15	5.90	1.04631	70.00	20.00	10.00
293	155.00	.75830	.76232	1.42754	133.85	25.78	6.04	1.04839	70.00	10.00	20.00
294	155.00	.78685	.79083	1.43660	128.16	24.88	6.63	1.04317	20.00	70.00	10.00
295	155.00	.80068	.80456	1.44497	126.29	24.29	6.94	1.04463	10.00	70.00	20.00
296	155.00	.82746	.83098	1.46942	124.53	22.92	7.56	1.05569	20.00	10.00	70.00
297	155.00	.83452	.83802	1.47232	123.27	22.70	7.74	1.05506	10.00	20.00	70.00
298	155.00	.77243	.77640	1.43335	131.33	25.27	6.32	1.04713	50.00	30.00	20.00
299	155.00	.77919	.78309	1.43882	130.73	24.92	6.46	1.04922	50.00	20.00	30.00
300	155.00	.78655	.79048	1.43916	128.81	24.78	6.62	1.04588	30.00	50.00	20.00
301	155.00	.80039	.80421	1.44754	126.95	24.19	6.93	1.04735	20.00	50.00	30.00
302	155.00	.80686	.81056	1.45557	127.00	23.77	7.07	1.05214	30.00	20.00	60.00
303	155.00	.81392	.81760	1.45848	125.74	23.54	7.24	1.05152	20.00	30.00	50.00
304	155.00	.79322	.79705	1.44548	128.43	24.40	6.77	1.04887	33.34	33.33	33.33
305	160.00	.73633	.74056	1.41313	140.88	27.13	5.57	1.04497	90.00	10.00	.00
306	160.00	.74403	.74818	1.41922	140.08	26.69	5.71	1.04720	90.00	.00	10.00
307	160.00	.78005	.78407	1.43008	129.64	25.35	6.43	1.04006	10.00	90.00	.00
308	160.00	.79321	.79713	1.43829	127.43	24.74	6.71	1.04168	.00	90.00	10.00
309	160.00	.84933	.85268	1.48486	122.41	22.06	8.05	1.06019	10.00	.00	90.00
310	160.00	.85479	.85812	1.48698	121.00	21.88	8.20	1.05958	.00	10.00	90.00
311	160.00	.75496	.75906	1.42345	137.27	26.25	5.92	1.04597	70.00	20.00	10.00
312	160.00	.76266	.76668	1.42954	136.47	25.82	6.07	1.04821	70.00	10.00	20.00
313	160.00	.78228	.78626	1.43405	130.24	25.16	6.48	1.04291	20.00	70.00	10.00
314	160.00	.79544	.79932	1.44226	128.03	24.55	6.76	1.04454	10.00	70.00	20.00
315	160.00	.82847	.83199	1.47057	125.42	22.92	7.52	1.05633	10.00	10.00	70.00
316	160.00	.83393	.83743	1.47269	124.01	22.73	7.66	1.05572	10.00	20.00	70.00
317	160.00	.77359	.77756	1.43378	133.65	25.39	6.29	1.04698	50.00	30.00	20.00
318	160.00	.78128	.78518	1.43987	132.85	24.99	6.45	1.04923	50.00	20.00	30.00
319	160.00	.78451	.78844	1.43802	130.84	24.97	6.52	1.04576	30.00	50.00	20.00
320	160.00	.79768	.80150	1.44622	128.63	24.37	6.81	1.04738	20.00	50.00	30.00
321	160.00	.80761	.81131	1.45628	128.43	23.82	7.03	1.05247	30.00	20.00	50.00
322	160.00	.81307	.81675	1.45840	127.03	23.63	7.16	1.05186	20.00	30.00	50.00
323	160.00	.79295	.79678	1.44542	130.24	24.52	6.70	1.04895	33.34	33.33	33.33
324	165.00	.74131	.74554	1.41396	141.18	27.10	5.62	1.04330	90.00	10.00	.00
325	165.00	.74921	.75336	1.42063	140.08	26.60	5.77	1.04603	90.00	.00	10.00
326	165.00	.78183	.78585	1.43096	132.28	25.47	6.42	1.04005	10.00	90.00	.00
327	165.00	.79479	.79871	1.43975	130.07	24.82	6.69	1.04235	.00	90.00	10.00
328	165.00	.85292	.85627	1.49095	122.41	21.79	8.08	1.06449	10.00	.00	90.00
329	165.00	.85798	.86131	1.49307	121.30	21.63	8.21	1.06408	.00	10.00	90.00
330	165.00	.75934	.76344	1.42488	137.86	26.19	5.96	1.04521	70.00	20.00	10.00
331	165.00	.76724	.77126	1.43154	136.76	25.72	6.12	1.04792	70.00	10.00	20.00
332	165.00	.78466	.78864	1.43550	132.30	25.21	6.47	1.04317	20.00	70.00	10.00
333	165.00	.79762	.80150	1.44429	130.09	24.57	6.75	1.04548	10.00	70.00	20.00
334	165.00	.83205	.83558	1.47549	125.71	22.70	7.55	1.05946	20.00	10.00	70.00
335	165.00	.83712	.84062	1.47762	124.60	22.53	7.67	1.05906	10.00	20.00	70.00
336	165.00	.77737	.78134	1.43579	134.54	25.33	6.32	1.04710	50.00	30.00	20.00
337	165.00	.78527	.78917	1.44246	133.44	24.88	6.49	1.04982	50.00	20.00	30.00
338	165.00	.78750	.79142	1.44004	132.31	24.95	6.53	1.04629	30.00	50.00	20.00
339	165.00	.80046	.80428	1.44883	130.10	24.32	6.81	1.04860	20.00	50.00	30.00
340	165.00	.81119	.81489	1.46004	129.02	23.66	7.05	1.05445	30.00	20.00	50.00
341	165.00	.81626	.81993	1.46216	127.91	23.49	7.17	1.05403	20.00	30.00	50.00
342	165.00	.79633	.80017	1.44822	131.22	24.43	6.72	1.05006	33.34	33.33	33.33
343	170.00	.73402	.73824	1.40958	141.47	27.41	5.44	1.04257	90.00	10.00	.00
344	170.00	.74294	.74709	1.41674	140.08	26.85	5.60	1.04527	90.00	.00	10.00
345	170.00	.78223	.78626	1.43124	134.92	25.62	6.37	1.04012	10.00	90.00	.00
346	170.00	.79718	.80111	1.44112	132.71	24.91	6.69	1.04253	.00	90.00	10.00
347	170.00	.86252	.86587	1.49574	122.41	21.58	8.26	1.06448	10.00	.00	90.00
348	170.00	.86855	.87187	1.49844	121.59	21.41	8.43	1.06416	.00	10.00	90.00
349	170.00	.75499	.75909	1.42216	138.44	26.40	5.83	1.04467	70.00	20.00	10.00
350	170.00	.76391	.76794	1.42933	137.05	25.87	6.00	1.04737	70.00	10.00	20.00
351	170.00	.78513	.78910	1.43570	134.35	25.33	6.43	1.04314	20.00	70.00	10.00
352	170.00	.80007	.80395	1.44557	132.14	24.63	6.75	1.04553	10.00	70.00	20.00
353	170.00	.83865	.84218	1.47870	126.01	22.56	7.65	1.05938	20.00	10.00	70.00
354	170.00	.84468	.84818	1.48140	125.19	22.39	7.80	1.05906	10.00	20.00	70.00
355	170.00	.77597	.77994	1.43474	135.41	25.45	6.24	1.04675	50.00	30.00	20.00
356	170.00	.78489	.78879	1.44191	134.02	24.95	6.43	1.04947	50.00	20.00	30.00
357	170.00	.78802	.79195	1.44016	133.78	25.03	6.49	1.04615	30.00	50.00	20.00
358	170.00	.80297	.80679	1.45003	131.57	24.35	6.81	1.04855	20.00	50.00	30.00
359	170.00	.81478	.81848	1.46166	129.61	23.62	7.08	1.05427	30.00	20.00	50.00
360	170.00	.82081	.82449	1.46436	128.79	23.43	7.22	1.05395	20.00	30.00	50.00
361	170.00	.79790	.80173	1.44881	132.20	24.45	6.70	1.04986	33.34	33.33	33.33
362	175.00	.73828	.74250	1.41523	145.47	27.29	5.48	1.04609	90.00	10.00	.00
363	175.00	.74845	.75258	1.42299	143.79	26.68	5.66	1.04876	90.00	.00	10.00
364	175.00	.78393	.78796	1.43265	137.97	25.73	6.36	1.04068	10.00	90.00	.00
365	175.00	.79981	.80372	1.44259	135.35	24.99	6.69	1.04269	.00	90.00	10.00
366	175.00	.87547	.87869	1.50247	122.82	21.31	8.55	1.06474	10.00	.00	90.00
367	175.00	.88118	.88437	1.50465	121.88	21.17	8.71	1.06406	.00	10.00	90.00
368	175.00	.75986	.76395	1.42734	141.91	26.30	5.88	1.04741	70.00	20.00	10.00
369	175.00	.77003	.77403	1.43510	140.23	25.73	6.08	1.05008	70.00	10.00	20.00
370	175.00	.78840	.79236	1.43823	137.22	25.36	6.45	1.04403	20.00	70.00	10.00
371	175.00	.80427	.80812	1.44817	134.60	24.64	6.79	1.04603	10.00	70.00	20.00
372	175.00	.84942	.85284	1.48478	127.13	22.35	7.85	1.06007	20.00	10.00	70.00
373	175.00	.85513	.85853	1.48696	126.19	22.19	8.00	1.05940	10.00	20.00	70.00
374	175.00	.78145	.78539	1.43946	138.35	25.36	6.31	1.04874	50.00	30.00	20.00
375	175.00	.79162	.79547	1.44721	136.67	24.81	6.52	1.05140	50.00	20.00	30.00
376	175.00	.79286	.79676	1.44381	136.48	24.99	6.54	1.04738	30.00	50.00	20.00
377	175.00	.80874	.81252	1.45376	133.86	24.29	6.89	1.04938	20.00	50.00	30.00
378	175.00	.82337	.82700	1.46709	131.43	23.45	7.22	1.05541	30.00	20.00	50.00
379	175.00	.82908	.83268	1.46926	130.49	23.29	7.35	1.05472	20.00	30.00	50.00
380	175.00	.80451	.80830	1.45343	134.55	24.35	6.79	1.05118	33.34	33.33	33.33

Tableau 6. (Suite 3.)

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	CH	Ri	XP	XN	XA
381	180.00	.74185	.74607	1.41707	154.66	27.73	5.50	1.04614	90.00	10.00	.00
382	180.00	.74995	.75410	1.42334	153.46	27.25	5.65	1.04836	90.00	.00	10.00
383	180.00	.78885	.79287	1.43567	141.50	25.77	6.41	1.04124	10.00	90.00	.00
384	180.00	.80282	.80675	1.44428	138.65	25.10	6.71	1.04287	.00	90.00	10.00
385	180.00	.86178	.86513	1.49218	130.68	22.21	8.11	1.06129	10.00	.00	90.00
386	180.00	.86766	.87098	1.49451	129.03	22.02	8.26	1.06068	.00	10.00	90.00
387	180.00	.76170	.76580	1.42800	150.17	26.76	5.87	1.04715	70.00	20.00	10.00
388	180.00	.76980	.77383	1.43428	148.97	26.30	6.02	1.04938	70.00	10.00	20.00
389	180.00	.79107	.79505	1.43963	141.94	25.56	6.46	1.04410	20.00	70.00	10.00
390	180.00	.80505	.80893	1.44823	139.09	24.90	6.75	1.04571	10.00	70.00	20.00
391	180.00	.83970	.84322	1.47730	134.73	23.14	7.55	1.05745	20.00	10.00	70.00
392	180.00	.84557	.84907	1.47963	133.08	22.93	7.69	1.05684	10.00	20.00	70.00
393	180.00	.78155	.78553	1.43893	145.68	25.83	6.26	1.04816	.00	30.00	20.00
394	180.00	.78966	.79356	1.44521	144.47	25.39	6.42	1.05038	50.00	20.00	20.00
395	180.00	.79330	.79723	1.44358	142.38	25.36	6.50	1.04693	30.00	50.00	20.00
396	180.00	.80728	.81111	1.45218	139.54	24.71	6.80	1.04854	20.00	50.00	30.00
397	180.00	.81762	.82131	1.46242	138.78	24.12	7.03	1.05361	30.00	20.00	50.00
398	180.00	.82349	.82717	1.46474	137.13	23.91	7.17	1.05299	20.00	30.00	50.00
399	180.00	.80214	.80598	1.45117	141.33	24.87	6.69	1.05010	33.34	33.33	33.33
400	185.00	.75089	.75511	1.42118	154.96	27.48	5.62	1.04574	90.00	10.00	.00
401	185.00	.75739	.76154	1.42638	154.10	27.09	5.74	1.04769	90.00	.00	10.00
402	185.00	.79335	.79738	1.43832	144.20	25.77	6.45	1.04165	10.00	90.00	.00
403	185.00	.80516	.80908	1.44566	141.99	25.22	6.70	1.04308	.00	90.00	10.00
404	185.00	.85183	.85518	1.48514	136.43	22.86	7.78	1.05922	10.00	.00	90.00
405	185.00	.85714	.86047	1.48728	135.08	22.69	7.92	1.05871	.00	10.00	90.00
406	185.00	.76800	.77210	1.43067	151.41	26.66	5.95	1.04667	70.00	20.00	10.00
407	185.00	.77450	.77852	1.43587	150.55	26.29	6.07	1.04862	70.00	10.00	20.00
408	185.00	.79454	.79852	1.44138	144.68	25.62	6.48	1.04411	20.00	70.00	10.00
409	185.00	.80635	.81022	1.44872	142.47	25.08	6.73	1.04554	10.00	70.00	20.00
410	185.00	.83353	.83706	1.47259	139.50	23.64	7.34	1.05582	20.00	10.00	70.00
411	185.00	.83884	.84234	1.47473	138.15	23.46	7.47	1.05531	10.00	20.00	70.00
412	185.00	.78512	.78909	1.44015	147.85	25.88	6.28	1.04759	50.00	30.00	20.00
413	185.00	.79161	.79551	1.44536	146.99	25.53	6.42	1.04955	50.00	20.00	30.00
414	185.00	.79573	.79966	1.44444	145.16	25.48	6.50	1.04658	30.00	50.00	20.00
415	185.00	.80754	.81136	1.45178	142.95	24.93	6.75	1.04801	20.00	50.00	30.00
416	185.00	.81523	.81893	1.46004	142.57	24.47	6.92	1.05242	30.00	20.00	50.00
417	185.00	.82053	.82421	1.46219	141.23	24.27	7.04	1.05193	20.00	30.00	50.00
418	185.00	.80262	.80645	1.45066	144.46	25.08	6.65	1.04935	33.34	33.33	33.33
419	190.00	.74329	.74752	1.41808	155.28	27.70	5.45	1.04643	90.00	10.00	.00
420	190.00	.75087	.75502	1.42409	154.10	27.24	5.58	1.04866	90.00	.00	10.00
421	190.00	.79196	.79598	1.43766	147.08	25.98	6.38	1.04168	10.00	90.00	.00
422	190.00	.80561	.80954	1.44612	144.87	25.36	6.66	1.04332	.00	90.00	10.00
423	190.00	.86011	.86346	1.49179	136.43	22.55	7.93	1.06174	10.00	.00	90.00
424	190.00	.86620	.86952	1.49424	135.40	22.38	8.09	1.06114	.00	10.00	90.00
425	190.00	.76303	.76713	1.42899	152.05	26.80	5.81	1.04747	70.00	20.00	10.00
426	190.00	.77060	.77463	1.43500	150.87	26.37	5.95	1.04970	70.00	10.00	20.00
427	190.00	.79345	.79742	1.44123	146.92	25.76	6.41	1.04453	20.00	70.00	10.00
428	190.00	.80710	.81098	1.44669	144.71	25.15	6.69	1.04614	10.00	70.00	20.00
429	190.00	.83889	.84241	1.47731	139.82	23.43	7.41	1.05786	20.00	10.00	70.00
430	190.00	.84497	.84847	1.47976	138.79	23.25	7.56	1.05728	10.00	20.00	70.00
431	190.00	.78277	.78675	1.43990	148.81	25.95	6.19	1.04852	50.00	30.00	20.00
432	190.00	.79034	.79424	1.44591	147.63	25.54	6.34	1.05074	50.00	20.00	30.00
433	190.00	.79494	.79886	1.44479	146.76	25.55	6.44	1.04732	30.00	50.00	20.00
434	190.00	.80859	.81242	1.45326	144.55	24.95	6.72	1.04896	20.00	50.00	30.00
435	190.00	.81766	.82136	1.46284	143.21	24.35	6.92	1.05401	30.00	20.00	50.00
436	190.00	.82374	.82741	1.46528	142.19	24.17	7.06	1.05341	20.00	30.00	50.00
437	190.00	.80300	.80683	1.45199	145.53	25.07	6.60	1.05049	33.34	33.33	33.33
438	195.00	.74551	.74973	1.41931	155.60	27.64	5.45	1.04656	90.00	10.00	.00
439	195.00	.75416	.75829	1.42614	154.10	27.10	5.60	1.04906	90.00	.00	10.00
440	195.00	.79165	.79568	1.43749	149.95	26.16	6.32	1.04166	10.00	90.00	.00
441	195.00	.80607	.80998	1.44659	147.74	25.50	6.62	1.04355	.00	90.00	10.00
442	195.00	.86949	.87271	1.49893	136.43	22.23	8.11	1.06418	10.00	.00	90.00
443	195.00	.87526	.87845	1.50120	135.72	22.09	8.26	1.06357	.00	10.00	90.00
444	195.00	.76569	.76978	1.43068	152.69	26.74	5.81	1.04783	70.00	20.00	10.00
445	195.00	.77434	.77834	1.43751	151.18	26.23	5.98	1.05034	70.00	10.00	20.00
446	195.00	.79453	.79849	1.44204	149.15	25.85	6.38	1.04478	20.00	70.00	10.00
447	195.00	.80895	.81279	1.45114	146.94	25.20	6.68	1.04667	10.00	70.00	20.00
448	195.00	.84643	.84985	1.48301	140.14	23.17	7.53	1.05980	20.00	10.00	70.00
449	195.00	.85220	.85559	1.48528	139.43	23.02	7.67	1.05918	10.00	20.00	70.00
450	195.00	.78588	.78982	1.44205	149.77	25.88	6.20	1.04911	50.00	30.00	20.00
451	195.00	.79453	.79838	1.44888	148.27	25.40	6.38	1.05161	50.00	20.00	30.00
452	195.00	.79741	.80131	1.44660	148.36	25.54	6.44	1.04789	30.00	50.00	20.00
453	195.00	.81183	.81561	1.45570	146.15	24.90	6.74	1.04979	20.00	50.00	30.00
454	195.00	.82336	.82699	1.46708	143.85	24.17	6.99	1.05540	30.00	20.00	50.00
455	195.00	.82913	.83273	1.46935	143.14	24.01	7.13	1.05479	20.00	30.00	50.00
456	195.00	.80702	.81080	1.45494	146.59	24.97	6.64	1.05143	33.34	33.33	33.33
457	200.00	.75064	.75486	1.42163	168.61	28.23	5.50	1.04631	90.00	10.00	.00
458	200.00	.76039	.76453	1.42919	166.79	27.63	5.67	1.04900	90.00	.00	10.00
459	200.00	.79167	.79570	1.43743	154.23	26.41	6.28	1.04159	10.00	90.00	.00
460	200.00	.80655	.81046	1.44695	150.61	25.65	6.58	1.04367	.00	90.00	10.00
461	200.00	.87944	.88265	1.50540	137.84	22.02	8.31	1.06568	10.00	.00	90.00
462	200.00	.88457	.88776	1.50738	136.04	21.84	8.44	1.06509	.00	10.00	90.00
463	200.00	.77065	.77473	1.43314	163.20	27.18	5.87	1.04782	70.00	20.00	10.00
464	200.00	.78040	.78440	1.44069	161.37	26.62	6.05	1.05049	70.00	10.00	20.00
465	200.00	.79629	.80025	1.44300	154.21	26.08	6.37	1.04485	20.00	70.00	10.00
466	200.00	.81117	.81502	1.45253	150.59	25.33	6.68	1.04695	10.00	70.00	20.00
467	200.00	.85481	.85823	1.48832	143.28	23.09	7.68	1.06091	20.00	10.00	70.00
468	200.00	.85993	.86333	1.49030	141.48	22.90	7.80	1.06034	10.00	20.00	70.00
469	200.00	.79066	.79464	1.44464	157.78	26.18	6.25	1.04931	50.00	30.00	20.00
470	200.00	.80041	.80427	1.45219	155.96	25.65	6.45	1.05199	50.00	20.00	30.00
471	200.00	.80092	.80481	1.44858	154.18	25.75	6.46	1.04812	30.00	50.00	20.00
472	200.00	.81580	.81958	1.45811	150.56	25.02	6.78	1.05021	20.00	50.00	30.00
473	200.00	.83017	.83380	1.47124	148.72	24.22	7.10	1.05616	30.00	20.00	50.00
474	200.00	.83530	.83890	1.47322	146.92	24.02	7.21	1.05557	20.00	30.00	50.00
475	200.00	.81220	.81599	1.45799	152.36	25.12	6.70	1.05189	33.34	33.33	33.33

Tableau 6. (Suite 4.)

Nous appliquons la méthode de la régression multilinéaire aux 65 mélanges binaires considérés; ainsi qu'aux 475 mélanges ternaires. Les corrélations suivantes sont proposées:

*** Pour les mélanges légers ($T_{eb} < 80^{\circ}\text{C}$):**

$$\text{CORR.1 : } XP = 371.2242 - 2.759301 \text{ CI} - 11.83138 \text{ Tnf} \quad (12)$$

$$XN = -271.118 + 2.759097 \text{ CI} + 11.82672 \text{ Tnf} \quad (13)$$

$$\text{CORR.2 : } XP = 543.4281 - 3.179982 \text{ CI} - 4.014548 \text{ Mnf} - 14.89163 \text{ Tnf} \quad (14)$$

$$XN = -442.104 + 3.176795 \text{ CI} + 3.985812 \text{ Mnf} + 14.86673 \text{ Tnf} \quad (15)$$

*** Pour les mélanges moyens ($80^{\circ}\text{C} < T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$):**

$$\text{CORR.3 : } XP = -3601.83 - 799.1836 \text{ d} + 6.528886 \text{ Mnf} + 3918.013 \text{ Ri} \quad (16)$$

$$XN = 6527.896 + 650.3456 \text{ d} - 2.301460 \text{ Mnf} - 6626.318 \text{ Ri} \quad (17)$$

$$XA = -2826.85 + 148.7894 \text{ d} - 4.226687 \text{ Mnf} + 2709.072 \text{ Ri} \quad (18)$$

$$\text{CORR.4 : } XP = -3914.05 - 1096.396 \text{ s} + 16.20115 \text{ Mnf} + 28.86983 \text{ CH} + 4032.358 \text{ Ri} \quad (19)$$

$$XN = 6853.711 + 957.5753 \text{ s} - 12.31130 \text{ Mnf} - 29.90472 \text{ CH} - 6746.129 \text{ Ri} \quad (20)$$

$$XA = -2840.15 + 139.0369 \text{ s} - 3.897671 \text{ Mnf} + 1.009171 \text{ CH} + 2714.418 \text{ Ri} \quad (21)$$

Les valeurs des différentes grandeurs statistiques associées à ces équations sont données dans le tableau 7. suivant:

Corrélation		ea	et	cc
CORR.1	P	2.90	3.79	0.991
	N	2.90	3.79	0.991
	MOY	2.90	3.79	0.991
CORR.2	P	2.76	3.78	0.992
	N	2.77	3.78	0.992
	MOY	2.77	3.78	0.992
CORR.3	P	6.16	8.18	0.948
	N	6.51	8.38	0.925
	A	2.67	3.69	0.986
	MOY	5.11	6.75	0.953
CORR.4	P	5.49	7.52	0.955
	N	5.88	7.69	0.933
	A	2.68	3.70	0.986
	MOY	4.68	6.30	0.958

Tableau 7. Valeurs des différentes grandeurs statistiques données par les corrélations de 1 à 4.

Le calcul des différentes grandeurs statistiques conduit aux résultats suivant:

Les corrélations obtenues pour les mélanges de corps purs donnent une séparation satisfaisante pour les trois familles paraffiniques, naphténiques et aromatiques; toutefois cette précision est moins importante pour les mélanges ternaires ($80 < T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$) que dans le cas des mélanges binaires ($T_{eb} < 80^{\circ}\text{C}$). La précision augmente généralement avec le nombre de paramètres utilisés. Nous remarquons aussi que ces corrélations donnent de meilleurs résultats pour les aromatiques dans le cas des mélanges ternaires.

Ces corrélations peuvent être appliquées aussi bien aux hydrocarbures purs qu'aux mélanges d'hydrocarbures appartenant à des familles différentes; même si l'intervalle de température séparant les hydrocarbures est large. La précision obtenue est généralement bonne. L'écart maximum constatée ne dépassant pas 3% pour les mélanges légers et 7% pour les mélanges moyens.

III.2. Corrélations proposées spécifiquement pour les fractions pétrolières:

Le choix des fractions pétrolières s'est fait en fonctions d'une part des données disponibles au sien du laboratoire de valorisation des énergies fossiles (travaux réalisés); ensuite des informations recueillis à partir des publications scientifiques.

Les données sur les fractions pétrolières sont représentées dans les tableaux 8 et 9.

Nous appliquons la Régression multilinéaire à des compositions XP, XN et XA sur les différentes grandeurs physiques (s, Kuop, Tnf,....), et ceci pour les fractions données dans les tableaux 8 et 9. Nous proposons les corrélations suivantes:

* Pour les fractions pétrolières légères ($T_{eb} < 200^{\circ}C$):

$$\text{CORR.5 : XP} = -1851.93 + 27.21487 \text{ Tnf} + 1265.791 \text{ Ri} \quad (22)$$

$$\text{XN} = 1887.669 - 15.51166 \text{ Tnf} - 1458.581 \text{ Ri} \quad (23)$$

$$\text{XA} = -31.8938 - 11.23265 \text{ Tnf} + 275.0060 \text{ Ri} \quad (24)$$

$$\text{CORR.6 : XP} = -1644.78 - 30.44434 \text{ s} - 4.112763 \text{ Mnf} + 25.3538 \text{ Tnf} + 1226.675 \text{ Ri} \quad (25)$$

$$\text{XN} = 2731.640 - 221.6668 \text{ s} + 9.585018 \text{ Mnf} - 33.8914 \text{ Tnf} - 1959.842 \text{ Ri} \quad (26)$$

$$\text{XA} = -1063.99 + 247.8869 \text{ s} - 5.467181 \text{ Mnf} + 8.68007 \text{ Tnf} + 806.8379 \text{ Ri} \quad (27)$$

* Pour les fractions pétrolières lourdes ($T_{eb} > 200^{\circ}C$):

$$\text{CORR.7 : XP} = -686.969 + 170.0767 \text{ s} + 47.00262 \text{ Kuop} + 5.051123 \text{ CH} \quad (28)$$

$$\text{XN} = 1220.419 + 222.8834 \text{ s} - 85.26502 \text{ Kuop} - 55.67094 \text{ CH} \quad (29)$$

$$\text{XA} = -435.316 - 393.0781 \text{ s} + 38.38633 \text{ Kuop} + 50.69146 \text{ CH} \quad (30)$$

$$\text{CORR.8 : XP} = -659.505 + 208.7526 \text{ s} - 15.8272 \text{ Tnf} + 72.87781 \text{ Kuop} + 0.401365 \text{ CH} \quad (31)$$

$$\text{XN} = 1171.583 + 154.2230 \text{ s} + 28.0887 \text{ Tnf} - 131.1791 \text{ Kuop} - 47.41448 \text{ CH} \quad (32)$$

$$\text{XA} = -413.835 - 362.9269 \text{ s} - 12.3308 \text{ Tnf} + 58.53928 \text{ Kuop} + 47.06495 \text{ CH} \quad (33)$$

Les valeurs des différentes grandeurs statistiques associées à ces équations sont données dans le tableau 10.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	Tnf	Ri	XP	XN	XA
1	35.00	.6160	.6205	1.3610	73.00	24.94	22.76	1.0530	100.00	.00	.00
2	40.00	.6310	.6355	1.3580	79.00	25.82	23.07	1.0425	99.50	.50	.00
3	45.00	.6340	.6385	1.3690	77.60	24.90	22.50	1.0520	85.72	12.08	2.20
4	53.00	.6575	.6620	1.3711	79.00	24.91	22.57	1.0423	89.00	9.00	2.00
5	54.44	.6535	.6580	1.3694	78.00	24.92	22.70	1.0427	82.00	15.50	2.50
6	54.50	.6525	.6570	1.3691	80.00	25.15	22.72	1.0428	92.70	6.00	1.30
7	55.00	.6490	.6535	1.3682	85.10	25.74	22.79	1.0437	87.00	13.00	.00
8	55.00	.6470	.6515	1.3750	82.00	24.96	22.37	1.0515	91.66	15.00	3.34
9	58.00	.6655	.6700	1.3750	81.00	24.86	22.45	1.0422	82.00	16.00	2.00
10	58.00	.6602	.6647	1.3726	82.00	25.12	22.59	1.0425	89.50	9.10	1.40
11	62.00	.6705	.6750	1.3774	83.00	24.90	22.39	1.0422	84.00	13.00	3.00
12	62.00	.6585	.6630	1.3722	82.00	25.14	22.70	1.0430	87.50	11.00	1.50
13	63.00	.6670	.6715	1.3760	82.00	24.89	22.49	1.0425	77.50	19.50	3.00
14	65.00	.6580	.6625	1.3743	89.20	25.72	22.64	1.0453	81.50	18.50	.00
15	65.00	.6620	.6665	1.3820	86.40	24.93	22.19	1.0510	71.26	18.10	10.64
16	65.00	.6770	.6815	1.3890	85.40	24.39	21.79	1.0505	90.43	9.57	.00
17	75.00	.6930	.6975	1.3910	92.10	24.88	21.89	1.0445	65.60	32.90	1.50
18	75.00	.6820	.6865	1.3880	92.00	25.07	22.06	1.0470	70.63	29.37	.00
19	75.00	.6890	.6935	1.3940	90.30	24.53	21.72	1.0495	77.26	32.74	.00
20	79.00	.6890	.6935	1.3871	88.00	24.76	22.19	1.0426	68.00	30.00	2.00
21	80.50	.6904	.6949	1.3929	94.00	24.93	21.89	1.0477	71.20	19.00	9.80
22	82.00	.7129	.7172	1.4058	92.30	23.99	21.23	1.0493	77.20	18.70	4.10
23	85.00	.7010	.7053	1.3990	95.30	24.66	21.65	1.0485	70.56	29.44	.00
24	85.00	.6980	.7025	1.3980	95.30	24.73	21.71	1.0490	64.65	35.35	.00
25	85.50	.7001	.7043	1.3969	96.40	24.89	21.78	1.0469	66.00	20.00	14.00
26	90.00	.7030	.7072	1.3940	100.80	25.45	22.03	1.0425	68.30	31.10	.60
27	90.00	.6895	.6940	1.3880	92.00	25.06	22.36	1.0433	80.00	15.00	5.00
28	90.50	.7062	.7104	1.4001	98.70	24.88	21.70	1.0470	57.90	21.80	20.30
29	91.00	.6980	.7025	1.3921	92.00	24.80	22.15	1.0431	71.50	17.00	11.50
30	91.11	.7322	.7365	1.4074	102.00	24.71	21.32	1.0413	36.20	58.20	5.60
31	92.00	.6918	.6963	1.3893	93.00	25.07	22.33	1.0434	78.60	16.00	5.40
32	93.00	.7067	.7110	1.3964	93.00	24.63	21.96	1.0430	80.00	15.00	5.00
33	94.00	.7048	.7090	1.3955	94.00	24.77	22.03	1.0431	65.00	25.50	9.50
34	94.00	.7038	.7080	1.3951	94.00	24.79	22.05	1.0432	63.70	32.80	3.50
35	95.00	.7150	.7193	1.4050	100.30	24.72	21.53	1.0475	63.78	28.29	7.93
36	95.00	.7060	.7103	1.4020	100.40	24.91	21.69	1.0490	59.20	21.26	19.54
37	95.50	.7095	.7138	1.4022	101.10	24.95	21.69	1.0474	55.30	18.80	25.90
38	97.00	.7088	.7130	1.3976	96.00	24.81	21.97	1.0432	71.00	18.00	11.00
39	97.00	.6955	.7000	1.3913	95.00	25.13	22.32	1.0435	77.50	15.50	7.00
40	100.00	.7117	.7160	1.3993	97.00	24.79	21.93	1.0434	63.50	26.00	10.50
41	100.00	.7237	.7280	1.4052	101.00	24.76	21.61	1.0433	56.50	31.50	12.00
42	100.50	.7160	.7203	1.4040	104.10	25.09	21.69	1.0460	52.80	18.00	29.20
43	101.00	.7153	.7195	1.4010	101.00	25.02	21.86	1.0434	67.00	29.00	4.00
44	102.00	.7300	.7343	1.4100	104.20	24.73	21.40	1.0450	58.00	39.00	3.00
45	103.89	.7168	.7210	1.4019	102.00	25.05	21.87	1.0435	72.00	19.00	9.00
46	104.00	.7017	.7060	1.3947	97.00	25.08	22.27	1.0438	76.50	15.50	8.00
47	105.00	.7300	.7343	1.4098	106.00	24.88	21.47	1.0448	55.10	39.90	5.00
48	105.00	.7240	.7283	1.4090	105.50	24.89	21.51	1.0470	58.33	41.67	.00
49	105.00	.7140	.7182	1.4060	105.50	25.07	21.67	1.0490	63.27	12.24	24.49
50	105.50	.7191	.7233	1.4065	106.30	25.11	21.65	1.0469	53.50	16.00	30.50
51	106.00	.7242	.7284	1.4106	105.40	24.79	21.44	1.0485	88.50	8.50	7.00
52	107.00	.7218	.7260	1.4045	104.00	25.05	21.79	1.0436	64.50	28.50	3.00
53	108.89	.7097	.7140	1.3987	100.00	25.08	22.14	1.0438	68.50	23.00	3.00
54	109.00	.7067	.7110	1.3973	100.00	25.17	22.22	1.0439	75.50	16.00	8.50
55	110.00	.7228	.7270	1.4052	101.00	24.76	21.81	1.0438	56.50	32.50	11.00
56	110.00	.7188	.7230	1.4032	102.00	24.97	21.91	1.0438	60.00	35.00	5.00
57	110.50	.7235	.7278	1.4087	108.90	25.17	21.63	1.0469	53.30	12.60	34.10
58	112.00	.7398	.7440	1.4139	106.00	24.64	21.38	1.0440	48.00	40.00	12.00
59	112.00	.7347	.7390	1.4113	107.00	24.87	21.52	1.0439	64.00	16.50	19.50
60	112.00	.7241	.7283	1.4052	111.60	25.60	21.84	1.0431	59.10	37.00	3.50
61	113.00	.7337	.7380	1.4109	107.00	24.89	21.56	1.0440	63.00	22.00	15.00
62	113.50	.7193	.7235	1.4036	102.00	24.94	21.96	1.0440	67.50	16.00	16.50
63	114.00	.7163	.7205	1.4021	103.00	25.11	22.05	1.0440	66.00	24.00	10.00
64	114.00	.7258	.7300	1.4069	104.00	24.90	21.79	1.0440	59.50	27.50	13.00
65	115.00	.7300	.7343	1.4120	111.00	25.13	21.54	1.0470	54.68	42.10	3.22
66	115.00	.7260	.7303	1.4120	110.40	25.09	21.54	1.0490	61.58	19.20	19.22
67	115.00	.7377	.7420	1.4130	107.00	24.77	21.49	1.0441	52.50	33.00	14.50
68	116.00	.7312	.7355	1.4097	108.80	25.10	21.68	1.0441	61.50	28.00	10.50
69	116.00	.7437	.7480	1.4162	109.00	24.73	21.34	1.0443	47.50	40.00	12.50
70	117.00	.7305	.7348	1.4094	108.00	25.06	21.71	1.0441	66.90	21.10	12.00
71	117.00	.7318	.7360	1.4100	110.00	25.18	21.68	1.0441	68.50	19.50	12.00
72	121.00	.7228	.7270	1.4057	106.00	25.13	21.99	1.0443	63.50	25.50	11.00
73	124.00	.7427	.7470	1.4159	115.00	25.19	21.50	1.0445	51.90	41.70	6.40
74	125.00	.7320	.7362	1.4110	118.00	25.71	21.77	1.0450	58.10	25.90	16.00
75	125.00	.7400	.7442	1.4200	114.60	24.92	21.31	1.0500	58.23	26.22	15.55
76	125.00	.7330	.7372	1.4180	114.50	25.03	21.41	1.0515	53.82	23.40	22.78
77	126.00	.7326	.7369	1.4150	116.60	25.36	21.58	1.0487	73.00	21.50	5.50
78	126.67	.7352	.7395	1.4121	120.90	25.85	21.74	1.0445	61.90	30.60	7.50
79	126.67	.7483	.7525	1.4188	114.00	24.94	21.40	1.0447	51.00	32.50	16.00
80	127.00	.7508	.7550	1.4202	114.00	24.86	21.33	1.0448	45.50	40.50	14.00
81	128.00	.7387	.7430	1.4140	115.00	25.31	21.67	1.0446	68.50	19.00	12.50
82	130.00	.7427	.7470	1.4161	115.00	25.18	21.60	1.0447	56.50	30.50	13.00
83	133.00	.7420	.7463	1.4158	114.00	25.12	21.66	1.0448	66.40	19.60	14.00
84	133.00	.7458	.7500	1.4178	117.00	25.22	21.56	1.0449	56.00	30.00	14.00
85	134.00	.7508	.7550	1.4204	118.00	25.14	21.45	1.0450	62.00	20.00	18.00
86	135.00	.7450	.7492	1.4220	120.50	25.22	21.38	1.0495	50.29	36.84	12.87
87	138.89	.7734	.7774	1.4328	131.00	25.28	20.91	1.0461	39.70	39.60	20.70
88	140.00	.7490	.7533	1.4193	125.80	25.75	21.61	1.0448	67.90	24.20	7.90
89	145.00	.7540	.7582	1.4270	125.70	25.27	21.30	1.0500	60.97	22.37	16.66
90	146.00	.7490	.7532	1.4239	127.20	25.56	21.48	1.0494	62.10	23.00	14.90
91	146.11	.7520	.7558	1.4270	127.00	25.36	21.32	1.0510	65.50	17.00	17.50
92	147.00	.7513	.7555	1.4210	126.00	25.65	21.64	1.0454	60.50	13.50	26.00
93	147.00	.7680	.7720	1.4300	127.00	25.18	21.19	1.0460	51.00	31.00	18.00
94	147.00	.7635	.7675	1.4275	127.00	25.33	21.31	1.0458	50.00	27.00	23.00
95	148.00	.7685	.7725	1.4303	127.00	25.17	21.19	1.0460	42.00	39.00	19.00

Tableau 8. Données sur les fractions pétrolières légères et moyennes considérées.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Mnf	Tnf	Ri	XP	XN	XA
96	150.56	.7590	.7628	1.4240	132.00	25.87	21.55	1.0445	51.00	39.50	9.50
97	151.11	.7590	.7628	1.4325	130.00	25.23	21.13	1.0530	65.00	17.00	18.00
98	152.00	.7700	.7740	1.4312	129.00	25.25	21.21	1.0462	49.00	31.50	19.50
99	153.00	.7626	.7666	1.4272	126.00	25.28	21.43	1.0459	63.70	17.40	18.90
100	153.00	.7715	.7755	1.4319	130.00	25.27	21.19	1.0462	42.00	40.00	18.00
101	153.00	.7670	.7710	1.4296	130.00	25.40	21.31	1.0461	50.00	29.00	21.00
102	155.00	.7670	.7710	1.4290	133.30	25.65	21.37	1.0455	67.80	22.80	9.40
103	155.00	.7640	.7680	1.4340	130.00	25.15	21.13	1.0520	59.41	27.39	13.20
104	155.50	.7627	.7667	1.4274	130.00	25.54	21.46	1.0460	65.60	17.10	17.30
105	157.22	.7620	.7658	1.4350	133.00	25.28	21.11	1.0540	66.50	17.00	16.50
106	158.00	.7720	.7760	1.4324	133.00	25.43	21.25	1.0464	47.50	32.00	20.50
107	158.50	.7650	.7690	1.4286	133.00	25.66	21.45	1.0461	60.00	15.00	25.00
108	158.89	.7711	.7750	1.4356	133.00	25.25	21.11	1.0501	49.00	29.50	21.50
109	159.00	.7745	.7785	1.4338	133.00	25.35	21.20	1.0465	40.50	41.00	18.50
110	160.56	.8008	.8046	1.4436	144.00	25.46	20.76	1.0432	18.60	69.80	10.60
111	161.11	.7581	.7624	1.4251	142.40	26.47	21.67	1.0460	59.30	30.80	9.90
112	164.00	.8648	.8679	1.4889	122.00	21.86	18.88	1.0565	22.00	21.00	57.00
113	165.00	.7690	.7730	1.4370	135.70	25.33	21.14	1.0525	32.48	47.29	20.23
114	165.00	.7760	.7800	1.4347	137.00	25.55	21.25	1.0467	45.50	35.00	19.50
115	165.00	.7820	.7860	1.4370	137.00	25.42	21.14	1.0460	39.00	41.50	19.50
116	165.00	.7756	.7795	1.4382	137.00	25.35	21.08	1.0504	46.00	32.00	22.00
117	166.00	.7627	.7667	1.4311	138.60	25.86	21.45	1.0497	71.80	13.50	14.70
118	175.00	.7790	.7830	1.4345	145.70	26.09	21.42	1.0450	55.10	33.40	11.50
119	175.00	.7750	.7790	1.4400	141.70	25.53	21.16	1.0525	25.93	48.33	25.74
120	186.00	.7713	.7753	1.4354	151.30	26.37	21.55	1.0497	73.80	8.80	17.40
121	188.89	.7790	.7829	1.4398	154.00	26.26	21.38	1.0503	60.00	19.00	21.00
122	190.00	.7850	.7890	1.4398	154.00	26.26	21.40	1.0473	60.00	21.00	19.00
123	196.00	.7856	.7896	1.4402	153.00	26.18	21.47	1.0474	53.80	18.10	28.10
124	196.00	.7915	.7955	1.4434	157.00	26.21	21.31	1.0477	43.50	38.50	18.00
125	196.00	.7990	.8030	1.4476	161.00	26.18	21.12	1.0481	37.50	44.00	18.50
126	196.11	.8010	.8050	1.4470	157.00	26.00	21.15	1.0465	30.00	49.50	20.50
127	200.00	.7930	.7970	1.4443	160.00	26.32	21.33	1.0478	42.50	39.50	18.00
128	200.00	.7880	.7920	1.4490	162.00	26.16	21.11	1.0550	58.00	22.50	19.50

Tableau 8. (Suite.)

Références utilisées:

Fractions no: 1, 2, 3, 7, 8, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 35, 36, 37, 42, 44, 48, 49, 49, 47, 50, 51, 57, 60, 65, 66, 74, 75, 76, 77, 86, 88, 89, 90, 102, 103, 113, 117, 118, 119, 120 (Fractions issues des différentes pétroles bruts Algériens[15]).

Fractions no: 30, 91, 96, 97, 105, 108, 110, 115, 116, 121, 126, 126, 128(Private communication (1977) [5]).

Fractions no: 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 20, 27, 29, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 41, 43, 45, 46, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 92, 93, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 104, 106, 107, 109, 111, 112, 114, 122, 123, 124, 125, 127(Data in this fractions have been taken from the bank of data collected at Penn state from Private open littérature and gouvernement sources [6]).

Ces fractions ont été classées dans l'ordre croissant de leur "température moyenne d'ébullition" de 35 à 200°C.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Tnf	Kuop	CH	XP	XN	XA
1	202.78	.8060	.8101	1.4500	161.00	21.11	11.72	6.55	29.50	49.50	21.00
2	206.11	.7860	.7899	1.4430	165.00	21.49	12.05	6.11	59.00	20.00	21.00
3	206.67	.8045	.8083	1.4444	162.00	21.43	11.78	6.47	30.90	64.30	4.80
4	207.00	.7960	.8000	1.4459	165.00	21.36	11.91	6.30	42.00	40.50	17.50
5	207.00	.8023	.8060	1.4494	166.00	21.19	11.82	6.42	36.50	45.50	18.00
6	207.22	.7920	.7960	1.4500	161.00	21.17	11.97	6.22	56.30	18.70	25.00
7	207.78	.8080	.8121	1.4485	166.00	21.25	11.74	6.54	28.50	50.50	21.00
8	208.00	.7820	.7860	1.4369	168.30	21.82	12.13	6.01	54.00	26.70	19.30
9	208.00	.8004	.8041	1.4510	162.60	21.14	11.85	6.37	18.09	42.71	39.20
10	213.89	.7985	.8025	1.4473	170.00	21.40	11.93	6.29	42.00	41.00	17.00
11	213.89	.8100	.8160	1.4500	171.00	21.27	11.73	6.57	26.00	52.50	21.50
12	216.00	.7919	.7959	1.4453	170.50	21.52	12.04	6.14	54.30	6.00	39.70
13	222.00	.7930	.7970	1.4450	175.50	21.63	12.07	6.11	51.50	26.30	22.20
14	223.50	.9533	.9606	1.5524	155.00	17.44	10.03	10.32	10.40	5.00	84.60
15	235.56	.9308	.9360	1.5321	171.00	18.25	10.37	9.34	3.00	12.30	84.70
16	237.50	.8076	.8113	1.4550	183.20	21.37	11.98	6.26	13.60	15.43	70.97
17	244.61	.9681	.9733	1.5602	158.00	17.44	10.04	10.40	5.30	4.00	90.70
18	244.61	.9501	.9553	1.5459	167.00	17.89	10.22	9.81	5.80	6.00	88.20
19	245.11	.9641	.9693	1.5569	156.00	17.55	10.08	10.26	3.80	2.00	94.20
20	245.72	.9680	.9732	1.5600	161.00	17.45	10.04	10.38	3.00	4.00	93.00
21	246.28	.9657	.9709	1.5581	154.00	17.52	10.07	10.29	3.30	3.30	93.40
22	255.00	.8066	.8104	1.4533	197.90	21.69	12.13	6.10	48.40	20.20	31.40
23	258.50	.9756	.9807	1.5644	156.00	17.46	10.05	10.43	3.90	3.00	93.10
24	262.22	.9664	.9715	1.5565	187.00	17.75	10.17	10.07	2.20	15.10	82.70
25	262.50	.8232	.8270	1.4630	210.00	21.34	11.95	6.37	45.31	5.16	49.53
26	265.00	.9752	.9802	1.5632	156.00	17.57	10.09	10.31	4.60	4.00	91.40
27	265.00	.9602	.9652	1.5513	186.00	17.95	10.25	9.82	4.70	9.60	85.70
28	279.44	.8438	.8475	1.4716	214.00	21.17	11.78	6.64	38.80	41.50	19.70
29	286.11	.8578	.8616	1.4776	227.00	20.98	11.63	6.89	29.80	45.60	23.30
30	287.00	.8277	.8314	1.4660	235.50	21.52	12.06	6.26	59.81	5.58	34.61
31	295.00	.8219	.8256	1.4610	248.70	21.85	12.20	6.09	48.90	26.20	24.90
32	298.67	.9082	.9119	1.5016	233.00	20.13	11.07	7.93	34.10	45.90	20.00
33	305.00	.8310	.8347	1.4652	258.60	21.78	12.14	6.19	51.50	29.20	19.30
34	305.67	.8497	.8535	1.4719	245.00	21.48	11.88	6.56	58.40	31.80	9.80
35	306.27	.8912	.8939	1.4896	250.00	20.71	11.34	7.43	10.50	63.90	25.60
36	306.80	.8770	.8800	1.4838	253.00	20.97	11.53	7.11	58.00	34.00	8.00
37	311.50	.8343	.8381	1.4690	263.10	21.69	12.14	6.21	73.84	5.00	21.16
38	323.67	.8319	.8357	1.4637	265.00	22.09	12.26	6.08	70.00	22.70	7.30
39	326.67	.9360	.9397	1.5212	248.00	19.68	10.92	8.35	30.40	43.00	26.60
40	327.72	.8756	.8788	1.4968	263.00	20.66	11.68	6.91	43.00	45.00	12.00
41	333.22	.8888	.8919	1.5044	265.00	20.41	11.54	7.15	57.00	28.00	15.00
42	336.97	.8980	.9011	1.5100	266.00	20.23	11.45	7.33	42.00	37.00	21.00
43	337.00	.8461	.8499	1.4742	292.80	21.76	12.14	6.26	82.38	6.56	11.06
44	340.35	.8806	.8837	1.4993	277.00	20.70	11.70	6.92	43.00	43.00	14.00
45	340.77	.9036	.9082	1.5138	268.00	20.12	11.38	7.46	40.00	41.00	19.00
46	342.67	.8709	.8746	1.4842	282.00	21.37	11.83	6.71	56.50	30.70	12.80
47	344.67	.9568	.9605	1.5366	267.00	19.31	10.79	8.72	30.90	37.00	32.10
48	345.00	.8400	.8437	1.4710	305.60	22.00	12.28	6.09	56.90	25.90	17.20
49	352.25	.9040	.9107	1.5130	283.00	20.28	11.42	7.42	43.00	39.00	18.00
50	354.19	.9092	.9160	1.5156	284.00	20.20	11.37	7.52	45.00	33.00	22.00
51	357.67	.8425	.8463	1.4694	297.00	22.23	12.33	6.06	69.40	22.40	8.20
52	359.75	.8530	.8563	1.4798	318.10	21.77	12.20	6.23	68.41	19.88	11.71
53	361.64	.9040	.9107	1.5120	296.00	20.42	11.48	7.34	48.00	34.00	18.00
54	362.54	.8868	.8899	1.5004	306.00	20.90	11.75	6.88	51.00	36.00	13.00
55	364.67	.9671	.9708	1.5452	281.00	19.21	10.79	8.80	31.80	34.00	34.20
56	366.23	.8864	.8895	1.5002	311.00	20.95	11.78	6.85	61.00	25.00	14.00
57	367.88	.9180	.9249	1.5190	300.00	20.21	11.34	7.61	47.00	30.00	23.00
58	369.11	.9036	.9104	1.5108	307.00	20.55	11.53	7.27	48.00	35.00	17.00
59	373.03	.8880	.8911	1.5000	321.00	21.03	11.80	6.83	55.00	32.00	13.00
60	374.06	.9214	.9283	1.5207	307.00	20.21	11.34	7.64	46.00	31.00	23.00
61	379.15	.9236	.9305	1.5218	313.00	20.22	11.34	7.65	47.00	29.00	24.00
62	379.15	.8612	.8644	1.4836	343.00	21.81	12.20	6.26	72.00	16.00	12.00
63	380.67	.8845	.8883	1.4919	325.00	21.46	11.89	6.72	58.40	28.90	12.70
64	383.78	.9240	.9309	1.5220	319.00	20.26	11.36	7.62	46.00	31.00	23.00
65	384.67	.8600	.8633	1.4820	353.00	21.95	12.26	6.21	75.00	16.00	9.00
66	384.67	.9742	.9779	1.5492	305.00	19.26	10.82	8.80	32.90	32.20	34.90
67	388.78	.9182	.9251	1.5172	330.00	20.50	11.46	7.45	48.00	32.00	20.00
68	390.87	.8860	.8891	1.4980	348.00	21.31	11.94	6.67	65.00	21.00	14.00
69	391.47	.8602	.8635	1.4821	363.00	22.02	12.29	6.17	75.00	17.00	8.00
70	392.07	.9030	.9097	1.5085	341.00	20.88	11.67	7.09	53.00	32.00	15.00
71	394.25	.8684	.8717	1.4862	364.00	21.86	12.20	6.31	60.00	34.00	6.00
72	394.73	.8532	.8565	1.4766	374.00	22.31	12.42	6.02	68.00	31.00	1.00
73	396.25	.8868	.8901	1.4974	357.00	21.39	11.96	6.65	64.00	23.00	13.00
74	402.62	.8878	.8909	1.4979	366.00	21.44	11.98	6.63	66.00	21.00	13.00
75	404.00	.8620	.8652	1.4820	383.00	22.16	12.35	6.13	76.00	17.00	7.00
76	404.21	.8664	.8700	1.4770	394.00	22.40	12.28	6.21	72.00	25.00	3.00
77	405.39	.9204	.9273	1.5172	354.00	20.67	11.53	7.38	46.00	28.00	26.00
78	407.74	.8640	.8672	1.4830	386.00	22.16	12.34	6.14	77.00	16.00	7.00
79	410.52	.8666	.8698	1.4833	393.00	22.17	12.32	6.17	76.00	17.00	7.00
80	411.63	.8690	.8723	1.4855	392.00	22.08	12.29	6.21	71.00	21.00	8.00
81	412.93	.9070	.9160	1.5142	364.00	20.86	11.46	7.52	10.20	45.50	44.30
82	413.15	.8978	.9009	1.5029	378.00	21.34	11.91	6.76	58.00	29.00	13.00
83	413.60	.9116	.9184	1.5108	372.00	21.01	11.69	7.13	52.00	34.00	14.00
84	415.59	.8720	.8752	1.4870	397.00	22.06	12.27	6.25	71.00	20.00	9.00
85	416.02	.8900	.8931	1.4980	387.00	21.58	12.03	6.59	65.00	23.00	12.00
86	416.88	.8480	.8517	1.4720	415.00	22.77	12.62	5.81	74.00	26.00	.00
87	416.96	.8700	.8733	1.4860	400.00	22.12	12.31	6.20	72.00	20.00	8.00
88	419.69	.8726	.8759	1.4863	405.00	22.13	12.29	6.23	72.00	20.00	8.00
89	422.54	.8920	.8951	1.4980	398.00	21.64	12.04	6.59	64.00	25.00	11.00
90	424.14	.8730	.8763	1.4865	412.00	22.17	12.31	6.22	73.00	20.00	7.00
91	425.67	.9001	.9046	1.5002	403.00	21.58	11.93	6.76	59.00	28.00	13.00
92	427.17	.8568	.8601	1.4764	428.00	22.68	12.56	5.90	74.00	24.00	2.00
93	428.98	.8724	.8756	1.4852	422.00	22.28	12.35	6.18	78.00	15.00	7.00
94	433.10	.8744	.8777	1.4872	426.00	22.23	12.34	6.19	73.00	19.00	8.00
95	433.20	.8448	.8485	1.4694	446.00	23.08	12.77	5.67	81.00	19.00	.00

Tableau 9. Données sur les fractions pétrolières lourdes considérées.

no	Teb(°C)	d	s	n	M	Tnf	Kuop	CH	XP	XN	XA
96	433.52	.8646	.8679	1.4803	435.00	22.56	12.48	6.01	70.00	26.00	4.00
97	434.04	.8732	.8765	1.4856	430.00	22.32	12.37	6.16	78.00	16.00	6.00
98	439.81	.8768	.8801	1.4874	438.00	22.30	12.35	6.20	73.00	19.00	8.00
99	440.18	.8738	.8771	1.4859	440.00	22.37	12.39	6.14	79.00	15.00	6.00
100	442.41	.8776	.8809	1.4878	442.00	22.30	12.35	6.20	73.00	20.00	7.00
101	463.69	.8798	.8831	1.4869	482.00	22.56	12.44	6.12	78.00	15.00	7.00
102	478.32	.9178	.9247	1.5089	483.00	21.73	11.96	6.84	66.00	24.00	10.00
103	481.24	.9100	.9168	1.5040	494.00	21.97	12.08	6.67	79.00	13.00	8.00
104	485.54	.8860	.8891	1.4890	521.00	22.69	12.48	6.12	75.00	20.00	5.00
105	486.27	.9180	.9249	1.5090	497.00	21.80	12.00	6.80	66.00	24.00	10.00
106	502.78	.8750	.8760	1.4865	523.00	22.98	12.76	5.81	78.40	13.30	8.30
107	523.89	.9240	.9309	1.5090	571.00	22.16	12.12	6.71	68.00	22.00	10.00

Tableau 9. (Suite.)

Références utilisées:

Fractions no: 8, 9, 12, 13, 16, 22, 25, 30, 31, 33, 37, 43, 48, 52 Fractions issues des différents pétroles bruts Algériens[15]).

Fractions no: 3, 29(Lenoir and Hipkin (1973)[5]).

Fractions no: 1,2,6, 7, 11(Private communication (1977)[5]).

Fractions no: 32, 34, 38, 39, 46, 47, 51, 55, 63, 66, 91 (VAN NESS and VAN WESTEN (1951)[6]).

Fraction no: 35(Pennzoil (1975)[6]).

Fractions no: 36, 76, 81(A.S.M.E (1953)[6]).

Fraction no: 106(Witco (1973)[6]).

Fractions no: 4, 5, 10, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 40, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 53, 54, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 107(Data in this fractions have been taken from the bank of data collected at Penn state from Private open literature, and government sources[6]).

Toutes ces fractions ont été classées dans l'ordre croissant de leur "température moyenne d'ébullition" de 200 à 523°C.

Corrélation		ea	et	cc
CORR. 5	P	5.98	8.30	0.834
	N	6.87	8.97	0.615
	A	4.51	6.37	0.706
	MOY	5.79	7.88	0.718
CORR. 6	P	5.96	7.92	0.852
	N	6.67	8.50	0.648
	A	3.97	5.92	0.750
	MOY	5.53	7.45	0.750
CORR. 7	P	5.60	8.61	0.928
	N	6.36	9.10	0.732
	A	5.20	8.66	0.938
	MOY	5.72	8.79	0.866
CORR. 8	P	5.40	8.33	0.934
	N	5.86	8.15	0.800
	A	5.29	8.51	0.941
	MOY	5.52	8.33	0.892

Tableau 9. Valeurs des différentes grandeurs statistiques données par les corrélations de 5 à 8.

Pour les fractions légères; les calculs montrent que les corrélations obtenues donnent une bonne séparation pour les trois familles (P,N,A). L'erreur sur les naphènes est cependant la plus importante en moyen ne dépasse pas 7% qui est supérieure aux paraffines 6% et aux aromatiques 5%. Il est intéressant de signaler dans ce cas qu'une bonne corrélation ne dépend pas seulement du nombre de paramètres choisies mais aussi de la nature même du paramètre.

Pour les fractions lourdes; les résultats de ces calculs montrent aussi une meilleure séparation pour les trois familles (P,N,A), en utilisant les corrélations obtenues. De même Pour les propriétés physiques choisies, nous constatons que la précision décroît avec la diminution des paramètres utilisés, pour un nombre de paramètres inférieur à trois les écarts "ea" et "et" deviennent très importants et la composition ainsi calculée ne reflète en aucune manière la nature de la fraction pétrolière. Nous remarquons donc que le choix des paramètres est très important, dans la fiabilité de la corrélation utilisée. Notons de même que la précision due à l'application de corrélations des fractions pétrolières lourdes est supérieure à celle obtenue par l'application des corrélations des fractions pétrolières légères et moyennes pour des corrélations comprenant les mêmes paramètres; ceci servent peut être au nombre "d'isomères" potentiels plus restreint dans les fractions lourdes.

Cependant, il faut noter que les références de comparaison, peuvent être sujettes à caution; tien ne peut affirmer en fait si les compositions proposées pour les fractions pétrolières dans la littérature sont toutes fiables; nous avons vu en fait et en théorie que seul le couplage chromatographie - spectrométrie de masse, peut permettre d'approcher la composition "réelle".

IV. COMPARAISON AVEC LES AUTRES METHODES:

Dans le but de tester la validité des équations proposées; nous comparons les corrélations obtenues avec les principales corrélations connues. Pour cela, nous utilisons la corrélation 5 pour les fractions légères et moyennes et la corrélation 8 pour les fractions lourdes.

IV.1. Pour les fractions légères et moyennes:

a) Comparaison avec les méthodes (n.d.M) [2] et (s.m.CH; s.m) de RIAZI-DAUBERT[6]:

Nous appliquons ces méthodes aux 128 fractions légères et moyennes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données dans le tableau 10 suivant:

Corrélation		ea	et	cc
n.d.M	P	14.15	17.30	1.116
	N	11.61	14.99	1.262
	A	7.33	9.14	0.836
	MOY	6.31	13.81	1.071
s.m.CH	P	7.13	9.02	0.714
	N	8.24	10.93	0.660
	A	6.55	7.74	0.790
	MOY	7.31	9.23	0.721
s.m	P	7.53	9.56	1.015
	N	8.44	11.16	0.717
	A	6.17	7.64	1.099
	MOY	7.38	9.45	0.944
CORR.5	P	5.98	8.30	0.834
	N	6.87	8.97	0.615
	A	4.51	6.37	0.706
	MOY	5.79	7.88	0.718

Tableau 10. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes: n.d.M; s.m.CH; s.m et CORR.5, pour les fractions pétrolières légères et moyennes.

b) Comparaison avec les méthodes Ri.V.G.1[5] et Ri.V.G.2[6] de RIAZI-DAUBERT:

Nous appliquons ces méthodes aux 111 fractions pétrolières légères et moyennes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données dans le tableau 11 suivants:

Corrélation		ea	et	cc
Ri.V.G.1	P	11.49	14.05	0.993
	N	15.40	18.53	1.517
	A	5.31	6.37	1.045
	MOY	10.73	12.98	1.185
Ri.V.G.2	P	6.69	8.85	0.988
	N	8.87	11.38	0.890
	A	3.96	5.12	0.964
	MOY	6.51	8.45	0.947
CORR.5	P	5.61	7.71	0.823
	N	6.92	9.09	0.584
	A	4.03	5.54	0.739
	MOY	5.52	7.45	0.715

Tableau 11. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes: Ri.V.G.1; Ri.V.G.2 et CORR.5, pour les fractions pétrolières légères et moyennes.

c) Comparaison avec la méthode n.d.PA[3]:

Nous appliquons cette méthode aux 27 fractions pétrolières légères et moyennes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données le tableau 12 suivant:

Corrélation		ea	et	cc
n.d.PA	P	6.80	11.18	0.614
	N	7.24	11.07	0.690
	A	5.54	6.93	0.466
	MOY	6.53	9.73	0.590
CORR.5	P	6.69	10.17	0.611
	N	8.02	10.72	0.578
	A	6.28	7.74	0.573
	MOY	7.00	9.54	0.587

Tableau 12. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes: n.d.PA et CORR.5, pour les fractions pétrolières légères et moyennes.

IV.2 Pour les fractions lourdes:

a) Comparaison avec les méthodes (n.d.M)[2] et (Ri.CH ; m.CH) de RIAZI-DAUBERT[6]:

Nous appliquons ces méthodes aux 107 fractions lourdes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données dans le tableau 13 suivant:

Corrélation		ea	et	cc
n.d.M	P	11.71	16.59	0.785
	N	10.35	13.29	0.715
	A	10.07	14.16	0.643
	MOY	10.71	14.68	0.714
m.CH	P	9.67	13.15	0.841
	N	6.99	10.59	0.806
	A	9.35	11.78	0.368
	MOY	8.67	11.84	0.672
Ri.CH	P	9.94	13.17	0.951
	N	9.32	11.81	0.329
	A	6.67	10.01	0.873
	MOY	8.64	11.66	0.718
CORR.8	P	5.37	8.33	0.934
	N	5.83	8.14	0.798
	A	5.29	8.51	0.941
	MOY	5.50	8.33	0.891

Tableau 13. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes: n.d.M; m.CH; Ri.CH et CORR.8, pour les fractions pétrolières lourdes.

b) Comparaison avec les méthodes Ri.V.G.1[5] et Ri.V.G.2[6] de RIAZI-DAUBERT:

Nous appliquons ces méthodes aux 100 fractions lourdes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données dans le tableau 14 suivant:

Corrélation		ea	et	cc
Ri.V.G.1	P	9.23	15.69	0.632
	N	9.47	14.52	1.596
	A	4.96	6.49	0.890
	MOY	7.89	12.23	1.039
Ri.V.G.2	P	4.75	8.30	0.911
	N	5.86	7.77	0.583
	A	4.21	6.46	0.876
	MOY	4.94	7.51	0.790
CORR.8	P	4.74	7.05	0.968
	N	5.21	7.14	0.848
	A	4.86	6.79	0.969
	MOY	4.94	6.99	0.928

Tableau 14. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes: Ri.V.G.1; Ri.V.G.2 et CORR.8, pour les fractions pétrolières lourdes.

c) Comparaison avec la méthode n.d.PA[3]:

Nous appliquons cette méthode aux 14 fractions lourdes. Les valeurs des différentes grandeurs statistiques sont données le tableau 15 suivant:

Corrélation		ea	et	cc
n.d.PA	P	22.66	33.28	1.147
	N	15.64	23.65	1.072
	A	13.07	23.38	0.769
	MOY	17.12	26.77	0.996
CORR.8	P	9.57	16.80	0.514
	N	9.18	15.09	0.570
	A	10.09	19.24	0.514
	MOY	9.61	17.04	0.533

Tableau 15. Comparaison des grandeurs statistiques calculées par les méthodes n.d.PA et CORR.8, pour les fractions pétrolières lourdes.

A partir des différentes grandeurs statistiques moyennes des différentes corrélations; nous pouvons avancer que les corrélations proposées sont fiables et donnent des résultats acceptables.

L'application des différentes méthodes élaborées à un grand nombre de fractions pétrolières en comparant les résultats obtenus par ces méthodes avec ceux obtenus expérimentalement par (C.P.G); donne les conclusions suivantes:

-Les résultats calculés par nos méthodes sont satisfaisants et pratiquement du même ordre que ceux obtenus par les corrélations des méthodes (Ri.V.G.2) et (n.d.PA) dans le cas des fractions légères et moyennes, mais ces deux dernières méthodes présentent respectivement l'inconvénient de la détermination de la viscosité et du point d'aniline; qui n'est pas toujours possible.

-Les méthodes (s.m.CH ; s.m) et (Ri.CH ; m.CH) ont une précision moyenne et de même ordre.

-La précision donnée par les méthodes (n.d.M) et (Ri.V.G.1) est très faible.

V. MISE DES CORRELATIONS SOUS FORME DE NOMOGRAMMES:

Pour rendre encore plus exploitable; et plus facile à atteindre la composition des mélanges de corps purs et fractions pétrolières; nous avons élaboré des nomogrammes qui permettent de déduire graphiquement et d'une façon immédiate les compositions en différentes familles(P,N,A).

V.1. Nomogrammes donnant les valeurs des grandeurs caractéristiques:

Nous avons d'abord élaboré des nomogrammes déterminant les différentes grandeurs caractéristiques utilisées à partir des différentes propriétés physiques(T_{eb} , s , n , ...etc.). Pour cela nous avons utilisé trois types de nomogrammes[14]:

- Abaque cartésien pour la détermination de la "Refractivity Intercept" (R_i) à partir de l'équation (9) (Figure 1.).
- Abaque cartésien rectiligne pour la détermination du rapport en masse C/H (CH) à partir de l'équation (7) (Figure 2.).
- Abaque au compas adapté pour la détermination des grandeurs caractéristiques: (CI), (Kuop), (Mnf), (Tnf) (Figure 3.);
 - a) CI à partir de l'équation (8),
 - b) Kuop à partir de l'équation (6),
 - c) Mnf à partir de l'équation (10),
 - d) Tnf à partir de l'équation (11).

V.2. Nomogrammes donnant les valeurs des compositions des mélanges de corps purs et fractions pétrolières (X_P, X_N, X_A):

Pour cela nous avons utilisé des abaques au compas adaptés pour les corrélations obtenues.

Remarque:

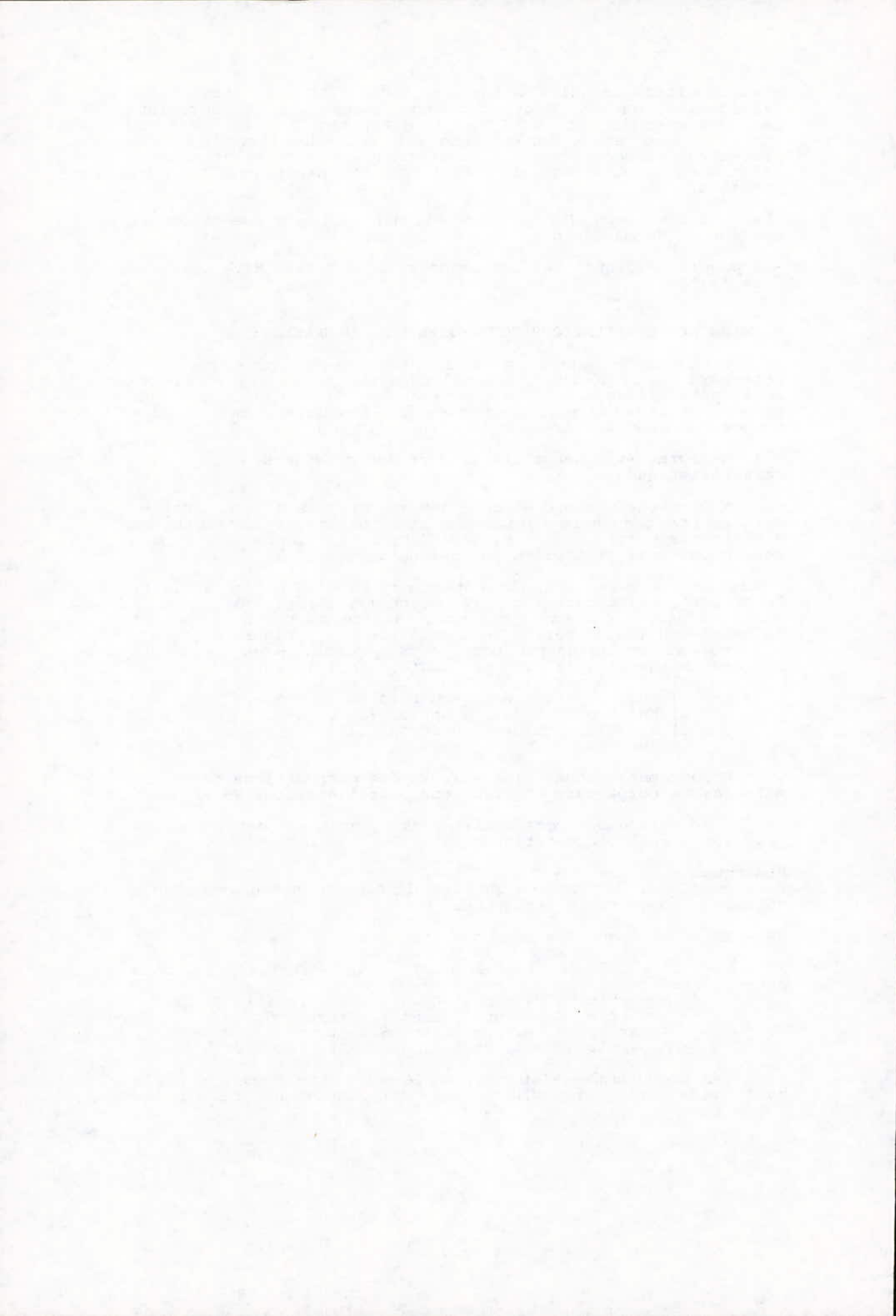
Pour compléter la lecture sur les différents nomogrammes nous utilisons toujours les équations:

$X_P + X_N = 100$ pour les mélanges binaires;

$X_P + X_N + X_A = 100$ pour les mélanges ternaires et les fractions pétrolières.

- A partir de la corrélation 1 (Figure 4.),
- A partir de la corrélation 3 (Figure 5.),
- A partir de la corrélation 5 (Figure 6.),
- A partir de la corrélation 8 (Figures 7 et 8.).

Les nomogrammes élaborés complètent cette étude; car ils nous permettent non seulement de déterminer sans calcul les



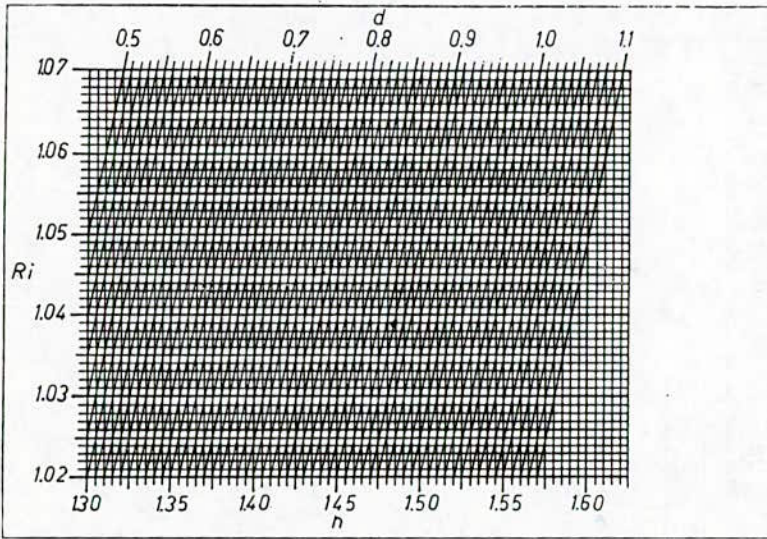


Figure 1. Nomogramme donnant la "Refractivity Intercept" à partir de n et d ; pour l'équation (9).

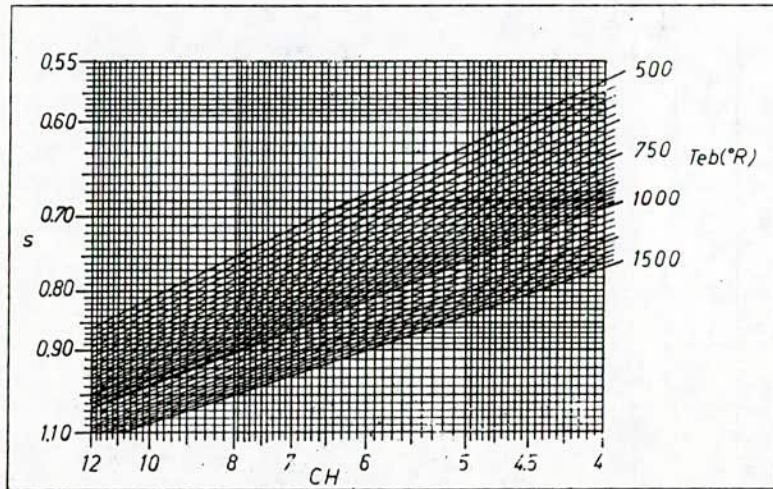


Figure 2. Nomogramme donnant le rapport en masse Carbone/Hydrogène à partir de T_{eb} et s ; pour l'équation (7).

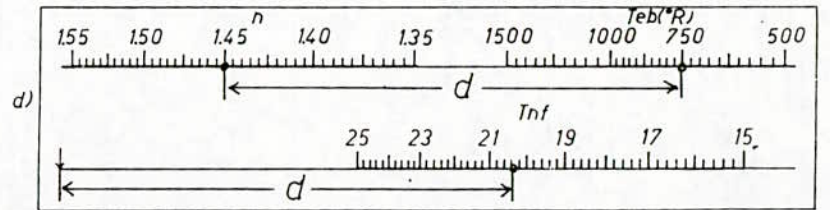
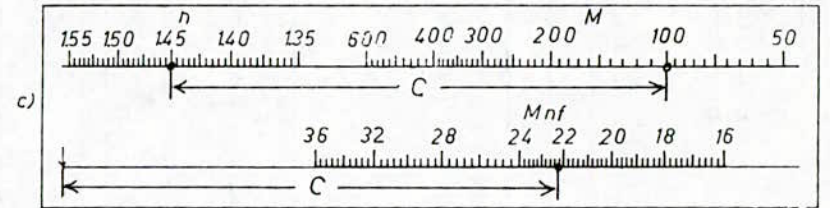
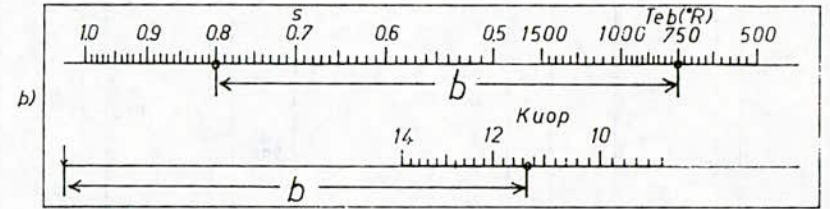
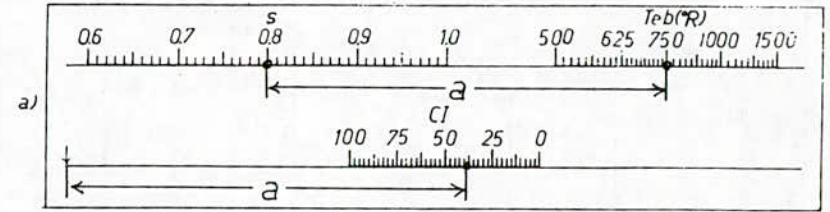


Figure 3. Nomogrammes donnant les grandeurs caractéristiques: Cl , $Kuop$, Mnf , Tnf .

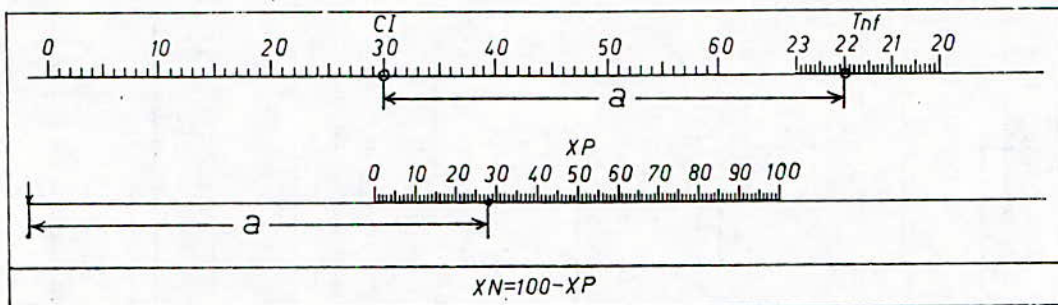


Figure 4. Nomogramme donnant la composition des mélanges de corps purs légers à partir de CI et Tnf; pour la corrélation (CORR.1).

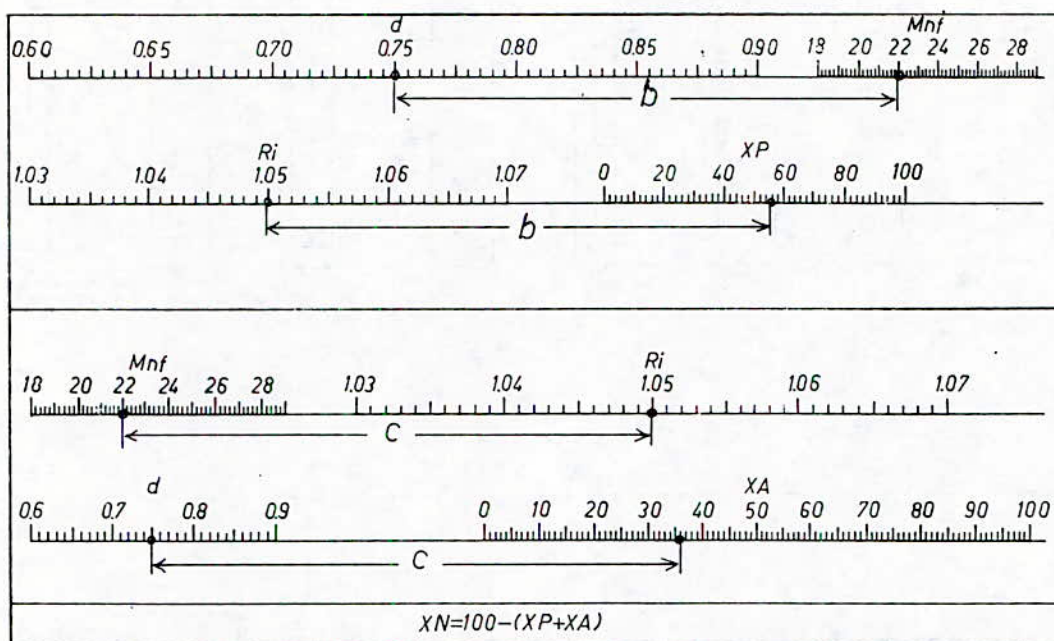


Figure 5. Nomogrammes donnant la composition des mélanges de corps purs moyens à partir de d, Mnf et Ri; pour la corrélation (CORR.3).

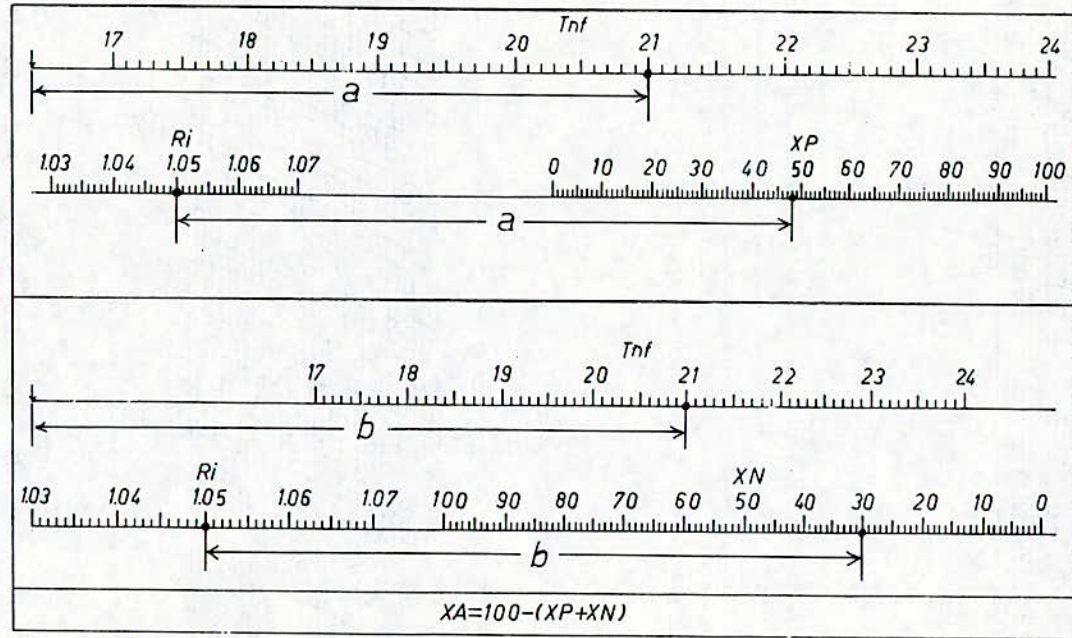


Figure 6. Nomogrammes donnant la composition des fractions pétrolières légères et moyennes à partir de T_{nf} et R_i ; pour la corrélation (CORR.5).

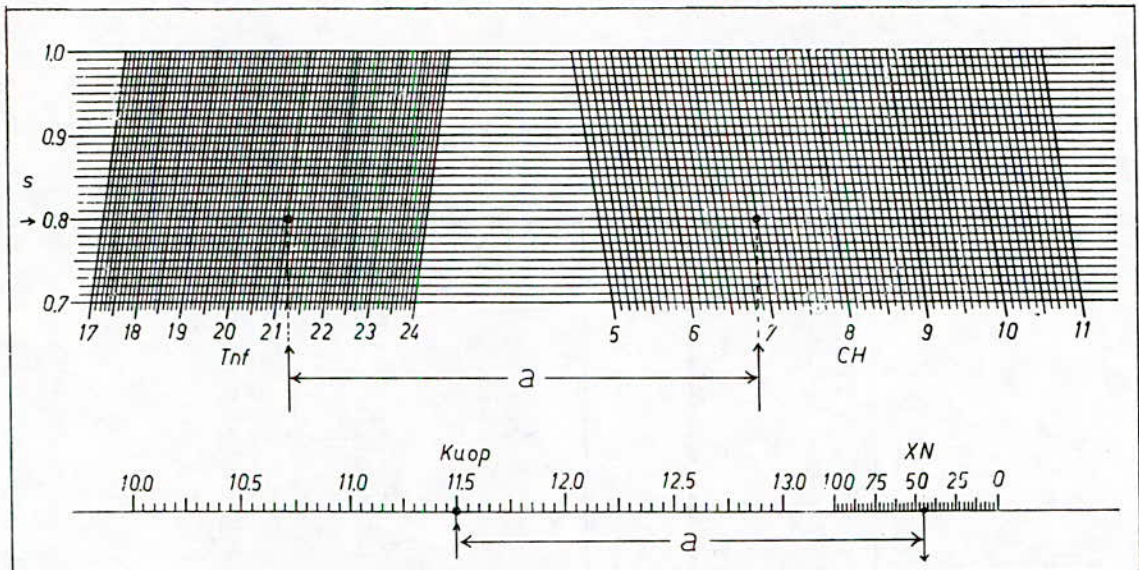


Figure 7. Nomogramme donnant la composition des fractions pétrolières lourdes en naphtènes à partir de s , $Kuop$, CH et Tnf ; pour la corrélation (CORR.8).

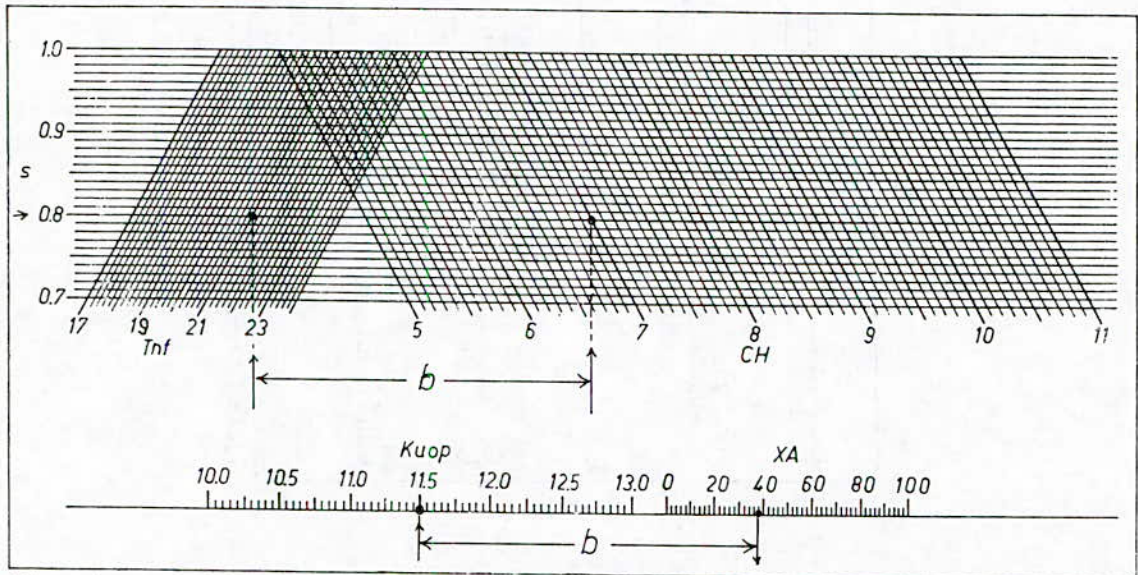


Figure 8. Nomogramme donnant la composition des fractions pétrolières lourdes en aromatiques à partir de s , $Kuop$, CH et Tnf ; pour la corrélation (CORR.8).

différentes compositions; mais aussi de prévoir la bonne corrélation et les bons facteurs influents sur la séparation des différentes familles:

- Une grande élargissement de l'échelle du facteur utilisé indique une bonne séparation pour ce facteur.

- Une faible inclinaison du facteur utilisé indique aussi une bonne séparation pour ce facteur.

Généralement la précision des nomogrammes élaborés est de même ordre que celle des corrélations correspondantes; en tenant compte des erreurs de construction qui sont non considérables.

CONCLUSION GENERALE:

Nous avons proposé 8 corrélations, qui permettent de calculer la composition des mélanges de corps purs dont la température d'ébullition inférieure à 200°C; ainsi que la composition des fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes; en nous basant sur trois grandeurs accessibles expérimentalement d'une façon rapide et économique. Les déviations constatées sont acceptables.

Nous avons de mêmes élaboré des nomogrammes qui permettent par un simple accordement entre les différentes grandeurs physiques, de déduire les différentes compositions avec une erreur négligeable par rapport aux valeurs des corrélations correspondantes. Cette méthode graphique est certainement beaucoup plus pratique et commode comparée par la méthode numérique.

NOTATIONS PRINCIPALES:

- no: numéro du mélange ou fraction.
- P, N, A: Respectivement paraffine, naphtène ou aromatique.
- MOY: Valeur Moyenne.
- Teb: température d'ébullition.
- Sp.Gr,s: Specific Gravity.
- d: densité du corps à 20°C par rapport à la densité de l'eau à 4°C.
- M: masse moléculaire.
- n: indice de réfraction par rapport à la raie jaune de sodium D(589.3 nm) à 20°C.
- PA: point d'aniline.
- Ri: Refractivity Intercept.
- Kuop: facteur de caractérisation.
- CI: indice de corrélation.
- VGf: Viscosity Gravity Fonction.
- VGC: Viscosity Gravity Constant.
- CH: Rapport en masse, Carbone/Hydrogène.
- m: nouvel paramètre caractéristique.
- XP, XN, XA: composition du mélange ou fraction; respectivement en P, N et A (en %massique).
- Mnf: Molecular Weight Refractive Index Function.
- Tnf: Boiling Point Refractive Index Function.
- X : valeur moyenne de l'échantillon: X_1, X_2, \dots, X_n .
- ea: l'erreur absolue moyenne.
- et: l'erreur type d'estimation.
- cc: Coefficient de corrélation.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] A.CROZIER "Contribution aux méthodes d'analyse de fractions supérieures de pétrole" Revue de l'IFP,11,pp 869-912, (1956).
- [2] K.VAN NESS. et H.A.VAN WESTEN "Aspects of the constitution of Mineral Oils", Elsevier Publishing Co., Inc., New York, (1951)
- [3] M.ROBERT: méthode rapportée dans l'article de A. CROZIER "Contribution aux méthodes d'analyse de fractions supérieures de pétrole" Revue de l'IFP,11,pp 869-912, (1956).
- [4] P.HUGGINS "Program produces wide range of distillate properties", Oil & Gas Journal, TECHNOLOGY, Nov.30, (1987).
- [5] M.R.RIAZI and T.E.DAUBERT "Prediction of the composition of petroleum Fractions", Ind.Eng.Chem.Process.Dev.,19., 289-294., (1980).
- [6] M.R.RIAZI and T.E.DAUBERT "Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fraction and Coal Liquids", Ind.Eng.Chem.Process.,Des.Dev.,25,1009-1015., (1986).
- [7] C.A.NWADINIGWE and K.A.OKOROJI "Nouvel équations for quantitative hydrocarbon-type analysis of petroleum fractions", FUEL, Vol69, March., (1990).
- [8] P.WUITHIER "Le pétrole Raffinage et génie chimique", Tome1, Ed. Technip, Paris, (1972).
- [9] Manual on hydrocarbon analysis. ASTM. STP332A.
- [10] Méthodes d'essais des produits pétroliers. AFNOR.
- [11] American Petroleum Institut: A.P.I. Project 44, (1982).
- [12] PERY and CHILTON "Chemical Engineers Handbook", Ed. Mac Graw Hill, New York, (1984).
- [13] M.LAPORTE et J.VIGNES "Algorithmes numériques - Analyse et mise en oeuvre", Tome1, Ed. Technip, Paris, (1974).
- [14] G.KHOVANSKI "Eléments de nomographie", Ed. MIR, MOUSCOU, (1976).
- [15] D.EL-HADI "Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières", Thèse de Magister en Génie Chimique, Sous la direction de C.E.CHITOUR, E.N.P., Mai, (1985).

PREPARATION ET ANALYSE D'UN VERRE OBTENU PAR LA METHODE SOL-GEL

F. AMOKRANE, F. YAGOUB-KSIRET, C.E. CHITOUR

Laboratoire de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique,

10, Avenue Hassen Badi, El-Harrach, ALGER.

ملخص:

في هذه الدراسة نقدّم وسيلة تحضير زجاج مركب من الثلاثي $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ بطريقة محلول-هلام والتي تتمثل في رعة استقرار سليكات الصوديوم $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ بمحلول حامض البور H_3BO_3 . وقد تمّ درس تأثير بعض العوامل على التصلب كالحرارة وتركيز سليكات الصوديوم. بهدف الحصول على أملاح ذات تركيب مختلفة إستعملنا عدة نسب كتلية $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. الأملاح المتحصّل عليها قد حللت بواسطة الأشعة تحت الحمراء.

Abstract :

In this paper, we present a study about experimental conditions to obtaining glass in the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by sol-gel process. The technique consists in the destabilisation of a silicate sodium solution ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2 \text{ nH}_2\text{O}$) by boric acid. The influence of some important parameters on the gelification, like temperature, sodium silicate concentration, has been studied. Moreover, in order to obtain gels with different percentages of B_2O_3 , several ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$) weight ratios have been considered. These gels have been analysed by Infrared spectrometry.

Résumé :

Dans ce papier, nous présentons une possibilité d'obtention d'un verre dans le système $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ par la méthode sol-gel. Le procédé consiste en la destabilisation d'un verre liquide $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ par une solution d'acide borique. L'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur la gélification, notamment la température, la concentration des silicates de sodium, a été menée. De plus, dans le but d'obtenir des gels à différents pourcentages en B_2O_3 , plusieurs rapports massiques $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ ont été considérés. Ces gels ont été analysés par spectrométrie Infra-Rouge.

PREPARATION ET ANALYSE D'UN VERRE OBTENU PAR LA METHODE SOL-GEL

F. AMOKRANE, F. YAGOUB-KSIRET, C.E. CHITOUR

Laboratoire de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique,
10, Avenue Hassen Badi, El-Harrach, ALGER.

I - Introduction

Le procédé sol-gel présente la particularité de synthétiser à température convenable des matériaux chimiquement identiques à ceux obtenus par les techniques classiques de fusion [1], [2]. De plus, il permet d'élaborer des matériaux amorphes impossibles à préparer par les voies classiques (notamment en optique et optoélectronique) [3] - [5]. Il présente aussi l'avantage d'obtenir des verres plus homogènes et de plus grande pureté. Néanmoins, les quantités obtenues sont moindres et de coût plus élevé, ce qui limite l'utilisation de ce procédé à certains matériaux.

Dans cette étude, nous avons opté pour l'obtention et l'analyse d'un gel dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, puis sa conversion en un verre à haute température. La technique consiste en la déstabilisation d'un verre liquide $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ par une solution d'acide borique à 5 %.

II - Expériences

Dans une première étape, nous avons analysé le verre liquide $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ pour déterminer les pourcentages en Na_2O et SiO_2 . Puis, nous avons étudié les facteurs qui influent sur la gélification : la température, la concentration du silicate de sodium, le type d'acide ainsi la présence d'ions fluorures.

a) Analyse du silicate de sodium

L'analyse est basée sur le titrage du silicate de sodium par une solution d'acide chlorhydrique 1N selon la réaction :



qui détermine le pourcentage de Na_2O connaissant le titre d'HCl et le volume nécessaire au titrage.

Le pourcentage de SiO_2 est déterminé après plusieurs étapes :

- Elimination du NaCl formé suite au dosage par HCl par filtration et lavages successifs à l'eau distillée chaude.
- Séchage du précipité à l'étuve.
- Traitement thermique dans un four réglé à 1000°C où seul le SiO_2 subsiste.

Nous avons effectué quatre essais en considérant 10 ml de silicate de sodium pour chaque test. A partir du tableau I, qui résume les résultats obtenus, nous avons retenu, pour la suite de notre étude, les valeurs moyennes suivantes : % $\text{SiO}_2 = 20,42$; % $\text{Na}_2\text{O} = 6,85$.

Tableau I : Résultats de l'analyse du silicate de sodium.

Numéro d'essai	Masse de silicate (g)	Volume de HCl (ml)	Masse de Na_2O (g)	Masse de SiO_2 (g)	% de Na_2O	% de SiO_2
1	13,64	29,60	0,918	2,7718	6,72	20,31
2	13,64	29,60	0,918	2,7529	6,72	20,17
3	13,64	30,70	0,951	2,8006	6,97	20,52
4	13,64	30,00	0,954	2,8233	6,99	20,69

b) Préparation des gels et étude des facteurs de gélification

Les gels ont été préparés dans un bain Marie avec agitation magnétique. Le temps de gélification τ_g a été considéré comme étant celui qui s'écoule entre l'instant "zéro" où l'élément déstabilisant est mis en contact avec le silicate de sodium et l'instant "t" où le gel "prend". Au début, il y a présence d'un tourbillon crée par l'agitateur magnétique. Puis celui-ci disparaît subitement, le mélange liquide se fige et le gel est alors formé.

Dans cette étude, nous avons sélectionné plusieurs rapports ($\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$) afin de faire varier la composition finale des verres (Tableau II).

Tableau II : Différents rapports ($\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$) dans la préparation des gels.

Numéro d'essai	Rapport $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	Na_2O (g)	B_2O_3 (g)	SiO_2 (g)	% Na_2O	% B_2O_3	% SiO_2	Vol. (ml) H_3BO_3
1	0,8	0,93	0,74	2,78	20,90	16,63	62,47	26,36
2	1,0	0,93	0,93	2,78	20,04	20,04	59,91	33,12
3	1,5	0,93	1,40	2,78	18,20	27,39	54,91	49,86
4	2,0	0,93	1,86	2,78	16,69	33,39	49,91	60,25
5	2,5	0,93	2,32	2,78	15,42	38,47	46,10	82,63
6	3,0	0,93	2,80	2,78	14,28	43,01	42,70	99,73
7	3,5	0,93	3,25	2,78	13,36	46,69	39,94	115,76

Influence de la température

Nous présentons dans la figure 1 l'influence de la température sur le temps de gélification pour une solution de silicate de sodium à 25 % et pour un rapport (B_2O_3 / Na_2O) égal à 1. Nous constatons que l'effet de la température est positif sur la vitesse de gélification. Néanmoins, pour des températures supérieures à 50°C, le temps de gélification devient trop court pour pouvoir maîtriser la prise du gel.

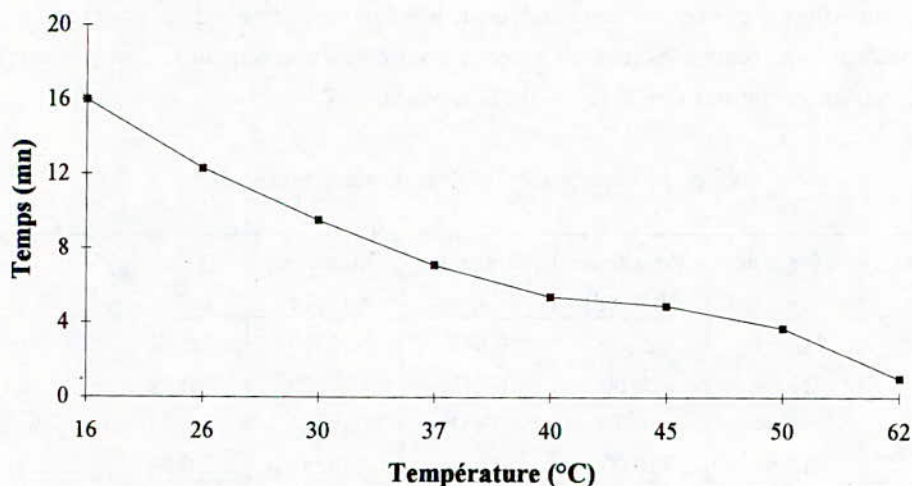


Figure 1 : Evolution du temps de gélification τ_g en fonction de la température t .

Influence de la concentration du silicate de sodium

Plusieurs concentrations de silicate de sodium ont été choisies. Les résultats, pour une température de 40°C et un rapport (B_2O_3 / Na_2O) égal à 1, sont présentées dans le tableau III. Nous remarquons que le temps τ_g diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration. De plus, pour une concentration de 12 %, et cela même après 48 heures, il n'y a pas de gélification. Enfin, pour la concentration 15 %, le gel obtenu est "tremblotant".

Tableau III : Influence de la concentration c du silicate de sodium sur le temps de gélification τ_g .

c (%)	12	15	20	25	30	35	40
τ_g (mn)	—	420	180	78	5,5	3	1,1

Influence du type d'acide

En plus de l'acide borique, trois autres acides ont été utilisés pour déstabiliser le silicate de sodium, à savoir les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. La quantité ajoutée d'acide est de trois gouttes (pour une concentration de 1N). Nous observons que le temps de gélification varie peu d'un acide à l'autre, tout en diminuant comparativement à l'acide borique seul. De plus, le milieu reste toujours acide ($pH \cong 1,5$), lors de la formation du gel.

Influence des ions fluorures

Nous avons effectué les expériences avec des solutions de silicate de sodium à 12,15 et 30 %, en rajoutant des quantités variables en ions fluorures à partir d'une solution $\text{NH}_4\text{F-HF}$ à 0,1 g/l. Le tableau IV regroupe les résultats obtenus pour un rapport ($\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$) égal à 1.

Tableau IV : Influence des ions fluorures sur le temps de gélification.

		Quantité d'ions fluorures (gouttes)		
		0	10	20
τ_g (h)	c = 12 %	pas de gel	24	8
	c = 15 %	gel "tremblotant"	6	4
τ_g (s)	c = 30 %	300	75	70

Il est intéressant de remarquer que nous avons formation d'un gel consistant pour de faibles concentrations de silicate de sodium (12 %) et que le temps de gélification est divisé par 3 pour 20 gouttes d'ions fluorures ajoutés. D'une manière générale, la présence de ces fluorures accélère la gélification et que, même pour une solution à 30 %, 10 gouttes de ces ions divisent le temps par 4.

c) Traitement thermique des gels

Nous avons d'abord procédé à un séchage des gels en trois étapes :

- Séchage à température ambiante pendant 48 heures. Les gels gagnent en maturité et durcissent.
- Séchage dans une étuve à une température de 80°C durant 48 heures. Les gels diminuent de volume.
- La température de l'étuve est augmentée jusqu'à 90°C durant 48 heures. Les gels se fragmentent alors en plusieurs morceaux.

Suite à ce séchage, nous avons réalisé d'autres traitements thermiques à différentes températures : 200, 400, 600 et 800°C. Nous constatons qu'il y a déjà ramollissement de la masse traitée à 600°C et formation d'une phase fondue mais non homogène à 800°C.

III - Analyse des gels

Nous avons analysé les gels obtenus par spectrométrie I.R. à l'aide d'un appareil Perkin Elmer 9836. Le bromure de potassium pur a été séché avant d'être mélangé au gel à analyser. Nous présentons à la figure 2 le spectre du KBr pur. Malgré les précautions prises, nous remarquons que certaines bandes dues à l'absorption de l'eau persistent à un nombre d'onde aux environs de 824 cm^{-1} , 597 cm^{-1} et 304 cm^{-1} . Néanmoins, la bande au delà de 3400 cm^{-1} , caractéristique de la présence d'eau [6], n'apparaît pas sur le spectre. C'est sur cette dernière que nous baserons notre étude de déshydratation des gels en fonction de la température.

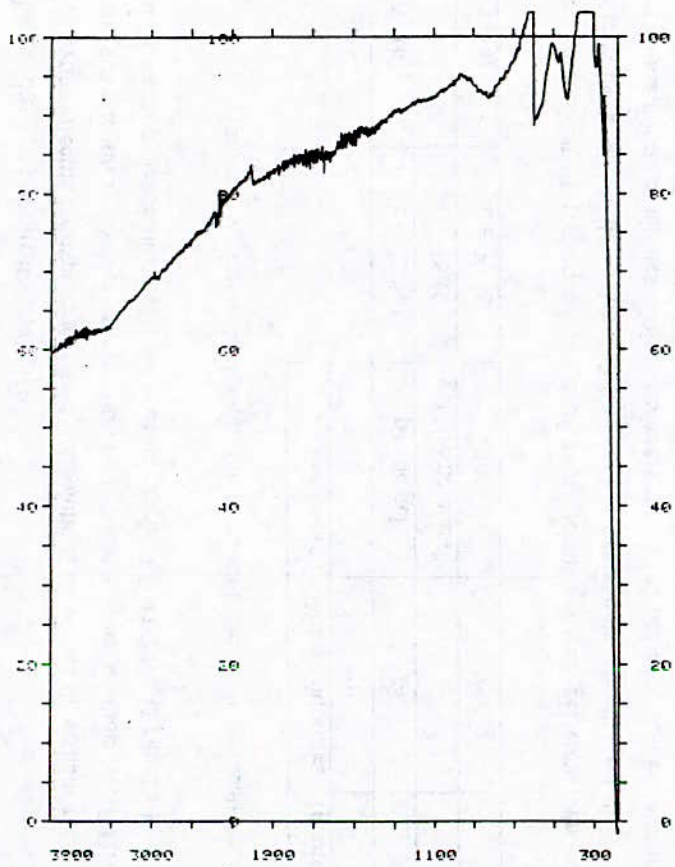


Figure 2 : Spectre I.R. du bromure de potassium pur.

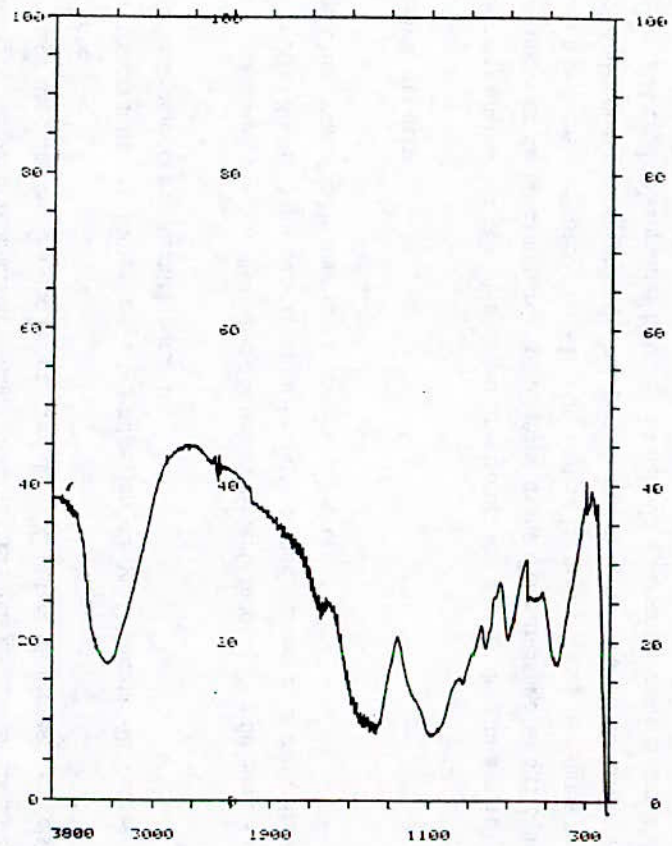


Figure 3 : Spectre I.R. d'un échantillon $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ séché à l'étuve.

a) Analyse d'un échantillon de gel non traité thermiquement

La figure 3, représentant le spectre d'un gel $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ permet de situer les bandes d'absorption caractéristiques du gel de silice. Ces bandes, qui sont aux alentours de 455 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} , sont associées aux vibrations de déformation et d'allongement asymétrique de la liaison Si-O [7]. Sur cette figure, nous remarquons une large bande d'absorption à 3445 cm^{-1} due à l'eau et qui est absente sur le spectre de la figure 2.

b) Evolution de la bande d'absorption de l'eau en fonction de la température de traitement

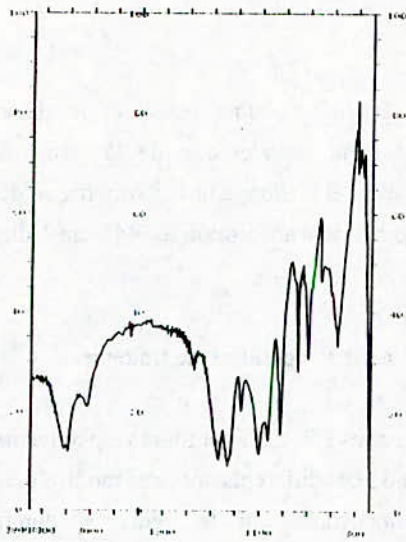
Nous présentons sur les figures 4-a, 4-b, 4-c et 4-d, les spectres I.R. d'un gel traité respectivement à la température de 200, 400, 600 et 800°C . La comparaison de ces différents spectres montre que la bande d'absorption aux environs de 3400 cm^{-1} , très importante sur la figure 3, diminue progressivement avec l'augmentation de la température de traitement, mais, persiste cependant, même pour une température de 800°C .

IV - Conclusion

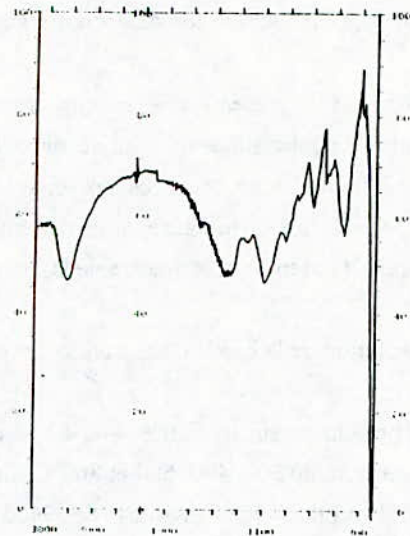
Dans cette étude, nous avons synthétisé des gels dans le système $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et ce, pour un rapport ($\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$) égal à 1. Nous avons étudié différents facteurs influençant la gélification qui peuvent nous permettre de prédire des conditions optimales de préparation des gels. Les traitements thermiques effectués ont montré qu'il est possible d'obtenir un verre à 60 % environ de SiO_2 à des températures voisines de 800°C , alors que les techniques classiques situent cette température au delà de 1000°C . L'analyse par spectrométrie Infra-Rouge a montré l'évolution de la structure du gel en fonction de la température. Cette analyse peut être complétée par d'autres techniques telles que les rayons X.

Références

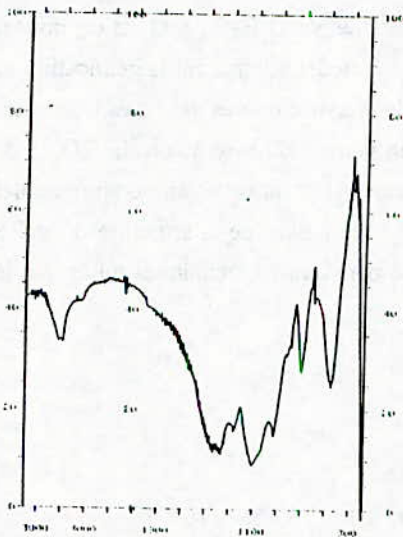
- [1] J. Zarzycki, *J. Non Cryst. Solids*, **48**, (1982), pp. 106-116.
- [2] L.L. Hench, S.H. Wang, *Phase Transitions*, **B24-26**, pt. 2, pp. 785-834 (1990).
- [3] L.L. Hench, D.R. Ulrich, *Ceramic and composites*, J. Wiley & Sons, New-York, (1984).
- [4] A. Kaiser, H. Schmidt, *J. Non Cryst. Solids*, **63**, (1984), pp. 261-271.
- [5] D.R. Ulrich, *J. of Non Cryst. Solids*, **121**, pp. 465-479, (1990).
- [6] Z. Congshen & al, *J. Non Cryst. Solids*, **63**, (1984), pp. 105-115.
- [7] D.L. Wood, E.M. Rabinovitch, *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, (1983), pp. 693-698.



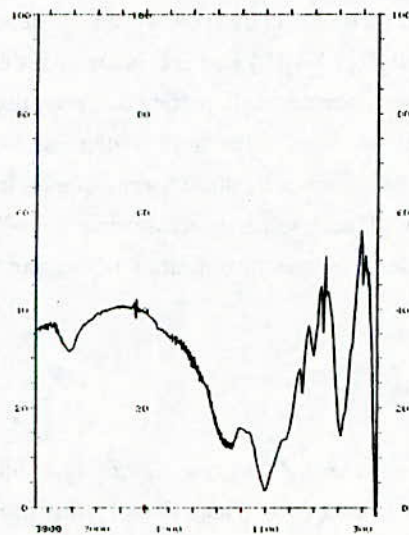
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4 : Evolution du spectre I.R. d'un échantillon $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en fonction de la température

(a) - $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$

(b) - $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

(c) - $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$

(d) - $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

La revue Algerian Journal of Technology (AJOT) publie des articles originaux de travaux de recherche relevant de son domaine scientifique et technologique. Les sujets traités concernent la théorie, la conception, les applications et le développement dans le cadre des disciplines couvertes par les séries A, B, C et D. Les contributions paraîtront sous forme:

1. d'articles présentant un apport significatif en recherche, développement, ou application de concepts (moins de 20 pages),
2. de notes techniques et correspondances courtes, commentant ou corrigeant des articles antérieurs publiés dans l'AJOT (moins de 10 pages),
3. de Synthèses ou Monographies (moins de 40 pages),
4. de Comptes Rendus de Conférences, Colloque, Symposium et Séminaires, regroupés dans un numéro spécial de l'AJOT.

La soumission d'un manuscrit signifie qu'il est déjà protégé par un Copyright, qu'il n'a pas été publié, ou soumis ou accepté pour publication ailleurs.

Les manuscrits doivent être écrits, de préférence, en Anglais. L'AJOT tendra en régime normal à n'accepter les manuscrits en Arabe ou en Français qu'à concurrence de 50% au maximum de son contenu global.

Tous les manuscrits doivent être aussi concis que possible. L'Éditeur se réserve le droit de refuser de considérer les articles dont la pagination dépasse la limite maximale autorisée. En cas d'acceptation les dépassements seront facturés aux auteurs.

A. PROCEDURE DE SOUMISSION D'UN MANUSCRIT

1. Tous les manuscrits seront soumis en 5 exemplaires complets, l'un d'eux étant l'original. Ceci est requis pour permettre au Comité de Lecture d'oeuvrer rapidement.
2. Les auteurs dont les articles sont acceptés, s'ils ne l'ont pas déjà fait, doivent fournir une brève biographie (moins de 100 mots) et 2 photographies de passeport.
3. Les manuscrits seront transmis avec 2 copies de la lettre demande de publication. Cette lettre donnera l'adresse préférée pour la correspondance et, si possible, le numéro de téléphone et/ou de télex/fax. Informer le Directeur de la Rédaction de tout changement d'adresse en temps utile.

B. COPYRIGHT

Par son règlement intérieur, l'AJOT, pour compenser son apport d'éditeur, s'adjudge la moitié des droits de ses auteurs. A cet effet, la lettre demande de publication doit comporter l'accord signé des auteurs sur ce règlement.

C. PRESENTATION DU MANUSCRIT

1. Les manuscrits seront dactylographiés en double colonnes, sur du bon papier blanc de format A4 (21x29,7cm), au recto seulement avec une marge de 3 cm relativement à chaque bord; la revue se présentant en format 19x27 cm avec une impression recto-verso. La police de caractères utilisée est Times-Roman. Le titre en 14pt, les noms d'auteurs et adresse en 12pt et le reste du texte en 10pt.

2. On portera sur la première feuille:

- le titre de l'article (sans symboles) aussi condensé que possible

- les noms des auteurs (en nombre limité - éviter les articles de plus de trois auteurs) qui seront précédés des initiales de leurs prénoms. Un astérisque marquera le nom de l'auteur auquel sera adressée toute correspondance relative à l'article

- les noms et adresses des laboratoires concernés

- les mots clés conformément aux normes admises par les banques de données

- les résumés dans les 3 langues: Arabe, Anglais et Français, dans cet ordre - 300 mots au maximum pour les articles originaux ou de synthèse - 75 mots au maximum pour les notes techniques et correspondances. Ces résumés ne doivent pas contenir des équations, références, ou notes de remerciements.

- Les articles entièrement rédigés en Anglais sont dispensés des résumés en Arabe et en Français.

3. Fournir une introduction qui indique un état du sujet et la contribution de l'article.

4. Indiquer éventuellement les avantages, limitations, et applications possibles en conclusion.

5. Les références bibliographiques numérotées entre crochets, placées à la fin de l'article préciseront dans l'ordre:

- les noms de tous les auteurs précédés des initiales de leurs prénoms,

- le titre de l'article,

- l'abréviation du titre du périodique; dans le cas d'un ouvrage donner le nom de l'Editeur,

- les numéros de pages inclusifs (ou chapitre) à la suite de l'indication du Volume, le Mois et l'Année.

6. Les équations doivent être numérotées dans le texte en chiffres arabes (entre parenthèses) et on évitera l'emploi simultané des indices.

7. Les références dans le texte apparaîtront par numéro entre crochets placé éventuellement après le nom d'un ou deux auteurs au maximum.

8. La liste des références sera frappée en double interlignes à la fin du texte dans l'ordre de leur citation dans le texte.

9. La nomenclature et les abréviations doivent être représentées dans un glossaire en fin de texte après la liste des références.

10. Le Système International (SI) sera employé même si la pratique particulière nécessite l'emploi d'un autre système d'unités. L'équivalence dans le Système International devra apparaître entre parenthèses.

11. L'impression de la frappe de couleur noire doit être bien contrastée (impression laser par exemple). Eviter les imprimantes d'ordinateurs donnant l'impression grise difficile à reproduire.

12. Les caractères de frappe choisis, du type Times-Roman, ne doivent être ni trop serrés ni trop grêles. Les lettres et signes auront une hauteur d'au moins 2 mm. Eviter les caractères et les symboles trop gras.

13. Pour les titres de paragraphe, utiliser des lettres capitales ou des caractères gras, non soulignés. Les titres d'alinéas seront soulignés.

14. Tous les titres de paragraphe ou d'alinéas commencent à partir de la marge gauche de la page.

15. La largeur des colonnes est de 70 mm, et l'espace entre colonnes de 10 mm. Le texte sera écrit en Times-Roman 10pt.

D. COURBES, TABLEAUX ET PHOTOS

1. Il est demandé aux auteurs de soumettre des illustrations de qualité professionnelle. L'AJOT n'a pas de service d'art et de dessin à offrir.

2. Les dessins originaux seront faits à l'encre de chine noire sur calque blanc. La taille recommandée des figures est de 7x7cm. Pour les figures, tableaux et photos impossibles à insérer dans les colonnes, la taille maximum autorisée est limitée à 13x21 cm.

Les impressions sur papier glacé (photographies) des illustrations sont aussi acceptables.

3. Toutes les inscriptions doivent être assez grandes pour qu'elles restent lisibles après tirage.

4. Les figures ne doivent pas être surchargées de légendes et de textes. Ne fournir que le strict minimum nécessaire à la compréhension des symboles et paramètres utilisés.

5. Les figures et tableaux doivent être présentés dans le texte aux emplacements souhaités.

6. La numérotation des figures et photographies est commune. Les tableaux sont numérotés à part.

7. Toutes les figures et tableaux doivent comporter un titre. Leur numérotation dans le texte se fera dans l'ordre croissant.

E. TIRAGE A PART

Quand cela est possible, il sera alloué 30 tirés à part sans couvertures aux auteurs. Dans ce cas, le paiement des frais correspondants doit être acquitté dès acceptation du manuscrit conformément au devis de l'imprimeur.

F. ADRESSAGE DES ARTICLES

Les articles manuscrits conformes aux recommandations sus-citées doivent être adressés à:

Mr.le Directeur de la Rédaction de la Revue AJOT
Ecole Nationale Polytechnique
B.P. No.182, Hassan Badi
El-Harrach, 16200 Alger
ALGERIE
TEL: 52.59.29, 52.53.01/03
TELEX: 64.147 ENP/DZ FAX:(213).2.52.29.73

La revue A.J.O.T. est disponible à la vente auprès :

- de l'O.P.U. de Ben-Aknoun et ses librairies régionales;

- du C.E.R.I.S.T., rue des Frères Aïssou, Ben-Aknoun Alger et dans ses antennes régionales;

- de l'Ecole Nationale Polytechnique - Hassan-Badi 16200 El-Harrach ALGER.

L'abonnement ou l'achat de l'A.J.O.T. se fera dans le cas de l'ENP par règlement au compte CCP N° 16196 - 58. Agent comptable - Ecole Nationale Polytechnique BP N° 182 Hassen - Badi El-Harrach 16200

Achévé d'imprimer sur les presses de

**L'OFFICE DES PUBLICATIONS
UNIVERSITAIRES**

1, Place Centrale - Ben-Aknoun - ALGER