

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



Département de Génie Chimique

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

Présenté par :

BOUTRA Belgassim

Ingénieur d'état en Génie Chimique (USTHB)

Détermination des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges par contribution de groupes avec interactions intramoléculaires

Soutenu le 08 juillet 2009 devant le jury composé de :

M ^r T. AHMED ZAID, Professeur (ENSP)	Président
M ^r C. E. CHITOUR, Professeur (ENSP)	Rapporteur
M ^{me} R. DERRICHE, Professeur (ENSP)	Examineur
M ^{me} F. MOHELLEBI, Maître de conférence (ENSP)	Examineur
M ^{lle} N. SKANDER, Docteur (SONATRACH)	Invitée
M ^{lle} O. REBAS, Magister (ENSP)	Invitée

Année universitaire 2008-2009

تقدير الخصائص الترموديناميكية للأجسام الهيدروكربونية و خلانطها باستعمال مبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات

ملخص :

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إنشاء معادلات قائمة على مبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات تسمح بتقدير بعض الخصائص الترموديناميكية (الحرارة الكامنة للتبخير, السعة الحرارية...) للأجسام التي تنتمي إلى مختلف أنواع العائلات الهيدروكربونية, و لقد تحصلنا على نتائج مقبولة مقارنة مع تلك المحصل عليها باستعمال طرق مذكورة في المراجع. ثم بعد ذلك قمنا بتطبيق هذه المعادلات على بعض الخلانط الهيدروكربونية (ثنائية و ثلاثية) ذات تركيبات معلومة وكذا على بعض الأجزاء البترولية فأعطت نتائج جيدة مما يدل على صلاحية استعمالها في هذه الحالة.

كلمات مفتاحية : مبدأ مساهمة المجموعات, المركبات الهيدروكربونية, الحرارة الكامنة للتبخير, السعة الحرارية, الخلانط الهيدروكربونية, الأجزاء البترولية.

Détermination des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges par contribution de groupes avec interactions intramoléculaires

Résumé :

L'objectif de la présente étude est l'établissement de nouvelles corrélations basées sur le principe de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale, l'entropie de vaporisation normale et la chaleur spécifique des corps purs appartenant à différentes familles ; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, Alcynes, naphènes et aromatiques. Comparées à d'autres méthodes de la littérature, elles présentent une bonne fiabilité.

Dans une seconde approche, nous avons tenté d'appliquer ces nouvelles corrélations, d'une part, aux mélanges de corps purs de compositions connues, et d'autre part, aux fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Les résultats s'avèrent acceptables comparativement aux méthodes de la littérature.

Mots clés : Contribution de groupes avec interactions, hydrocarbures purs, enthalpie de vaporisation, entropie de vaporisation, chaleur spécifique, mélanges d'hydrocarbures, fractions pétrolières.

Prediction of thermodynamic properties of pure hydrocarbons and mixtures by the group contribution method with molecular interactions

Abstract :

In this study, we establish new correlations to predict the enthalpy of vaporisation, entropy of vaporisation at the normal boiling point and heat thermal capacity of pure hydrocarbons. These correlations are based on the principle of group contributions with interactions and they are compared with other methods and reveals better results.

The new equations were also used to estimate the properties of mixtures of known compositions like oil fractions. The comparison between predicted properties and those calculated by others correlations given in literature yields acceptable results.

Key words : group contributions with interactions, pure hydrocarbons, enthalpy of vaporisation, entropy of vaporisation, heat thermal capacity, mixtures of hydrocarbons, oil fractions.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux êtres qui me sont les plus chères, ma mère et mon père. Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

A mes très chers frères et sœurs.

A mes neveux et nièces.

A mes tantes et oncles.

A mes cousins et cousines.

A tous mes camarades de l'ENSP et de l'USTHB.

A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR.

Avant toute chose je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR, pour m'avoir orienté et soutenu tout au long de ce travail.

J'exprime une énorme reconnaissance à M^{lle} N. SKANDER, Docteur d'Etat en Génie Chimique pour m'avoir consacré de son temps, pour son aide, son soutien et ses encouragements.

J'exprime une reconnaissance particulière à M^{lle} O. REBAS, Magister en Génie Chimique pour son aide, son soutien et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier M^r T. AHMED ZAID, professeur à l'ENSP, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame R. DERRICHE, Professeur à l'ENSP et Madame F. MOHELLEBI, Maître de conférence à l'ENSP, Pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

SOMMAIRE**Notations et Abréviations****Introduction Générale****Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole**

I Définition	1
II Origine de pétrole	1
II.1 Hypothèse inorganique (minérale)	1
II.2 Hypothèse organique	2
III Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières	2
III.1 Hydrocarbures saturés	3
III.1.1 Alcanes (Paraffines)	3
III.1.2 Cycloalcanes (Naphtènes)	4
III.2 Hydrocarbures insaturés	4
III.2.1 Alcènes (Oléfines)	4
III.2.2 Alcynes	4
III.3 Hydrocarbures aromatiques	5
III.4 Hydrocarbures mixtes	5
III.5 Composés hétéroatomiques	5
III.5.1 Composés sulfurés	6
III.5.2 Composés oxygénés	6
III.5.3 Composés azotés	6
III.5.4 Composés organométalliques	6
III.6 Composés chimiquement mal définis	6
III.6.1 Les asphaltènes	6
III.6.2 Les résines	6
IV Classification des pétroles bruts	7
IV.1 Classification industrielle	7
IV.2 Classification chimique	7
IV. 3 Classification technologique	8
V Normes et spécifications des produits pétroliers	8
VI Caractérisation des pétroles (Essais préliminaires)	9
VI.1Caractéristiques liées au transport et au stockage	9
VI.1.1 Densité	9
VI.1.2 Viscosité	10
VI.1.3 Point de trouble, de congélation et d'écoulement	11

VI.2 Caractéristiques liées à la combustion	12
VI.2.1 Pouvoir calorifique « P.C »	12
VI.2.2 Teneur en résidu de carbone conradson (CCR)	12
VI.2.3 Nombre d'octane	12
VI.2.4 Nombre de cétane	13
VI.3 Caractéristiques liées à la volatilité	13
VI.3.1 Tension de vapeur	13
VI.3.2 Point d'éclair	14
VI.3.3 Tension superficielle	14
VI.4 Caractéristiques liées à la composition globale	15
VI.4.1 Teneur en soufre	15
VI.4.2 Teneur en eau et sédiments	15
VI.4.3 Teneur en sels	16
VI.4.4 Teneur en asphaltènes	16
VI.4.5 Indice d'acidité	16
VI.5 Caractéristiques spécifiques liées à la nature chimique	17
VI.5.1 Point d'Aniline	17
VI.5.2 Indice de réfraction	17
VI.6 Caractéristiques spécifiques calculées	17
VI.6.1 Facteur de caractérisation	17
VI.6.2 Rapport en masse « H/C »	18
VI.6.3 Facteur de caractérisation de Huang « I »	18
VI.6.4 Indice de corrélation « CI » ou « BMCI »	18
VI.6.5 Intercepte de réfraction « Ri »	18
VII. Distillation de pétrole brut	19
VII.1 Distillation TBP (True Boiling Point)	19
VII.2 Distillation ASTM	20
VII.3 Distillation Simulée	21
VIII Raffinage du pétrole brut	21
Chapitre 2 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges	
I Introduction	24
II Les propriétés critiques	24
II.1 Température critique	25
II.2 Pression critique	25

II.3 Volume critique	26
III Les propriétés thermiques	27
III.1 Température d'ébullition	27
III.2 Tension de vapeur	27
III.3 Température de congélation	28
III.4 Enthalpie de vaporisation	29
IV Les propriétés de transport	31
IV.1 Densité	31
IV.2 Masse molaire	32
IV.3 Volume molaire	33
IV. 4 Tension superficielle	33
IV. 5 Viscosité	35
V Les propriétés optiques	36
V.1 Indice de réfraction	36
V.2 Indice de corrélation	37
VI Les propriétés thermodynamiques	38
VI.1 Capacité calorifique	38
Chapitre 3 : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes	
I. Introduction	42
II. Méthodes empiriques classiques	42
III. Méthodes des états correspondants	42
IV. Méthodes de contribution de groupes	43
IV.1 Principe	43
IV.2 Fondement thermodynamique	43
IV.3 Corrélations de contribution de groupes	44
V Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes	46
V.1 Introduction	46
V.2 Démarche suivie	46
1 ^{ère} Etape : Collecte des données	46
2 ^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux	46
3 ^{ème} Etape : Définition des groupements principaux d'interactions	47
4 ^{ème} Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes	47
5 ^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations	48
6 ^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de la littérature	49

7ème Etape : Applications aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétroliers	49
V.3 Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions	
V.3.1 Enthalpie de vaporisation	49
➤ Sélection de la meilleure corrélation	50
➤ Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature	53
➤ Exemples d'application	56
V.3.2 Entropie de vaporisation	58
➤ Sélection de la meilleure corrélation	58
➤ Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations de la littérature	61
➤ Exemples d'application	64
Conclusion	66
Chapitre 4 : Application des corrélations établies pour les mélanges et les fractions pétrolières	67
I Application des corrélations établies pour les mélanges d'hydrocarbures	67
I.1 Résultats obtenus pour les mélanges binaires	67
I.1.1 Enthalpie de vaporisation	67
I.1.2 Entropie de vaporisation	69
I.2 Résultats obtenus pour les mélanges ternaires	71
I.2.1 Enthalpie de vaporisation	71
I.2.2 Entropie de vaporisation	73
II Application des corrélations établies aux fractions pétrolières	74
II.1 Résultats obtenus pour les fractions légères	74
II.2 Résultats obtenus pour les fractions moyennes et lourdes	76
II.2.1 En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière	77
II.2.2 En se basant sur la température d'ébullition	80
Chapitre 5 : Prédiction de la chaleur spécifique des corps purs à différentes températures	84
I Démarche suivie	84
II Résultats obtenus	84
III Exemple d'application	95
Conclusion Générale	
Bibliographie	
Annexes	

NOTATIONS ET ABRÉVIATIONS

ASTM : American Society for Testing and Materials

API : American Petroleum Institute

AAD (%) : Average Absolute Deviation (%)

AD (%) : Absolute Deviation (%)

C_p : Capacité calorifique à pression constante

CGAI : Contribution de groupes avec interactions intramoléculaires

CGSI : Contribution de groupes sans interactions

C : Cycle

C / H: Rapport carbone / hydrogène

Dev (%) : Déviation ou erreur relative (%)

FP : Fraction Pétrolière

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfiés

H_v : Enthalpie de vaporisation normale

H / C: Rapport hydrogène /carbone

I : Indice de corrélation (facteur de caractérisation de HUANG)

I-p : Iso paraffine

ISO : International Standard Organization

Kuop : Facteur de caractérisation de Watson

M : Masse molaire

MAD (%) : Maximum Absolute Deviation

NF : Normes Françaises

NO : Nombre d'octane

N_b : Nombre

N-p : Normale paraffine

N_{C_P}, N_{C_N}, N_{C_A} : Nombre d'atome de carbone de paraffine, de naphtène et d'aromatique

P_c : Pression critique

P_a : Pression atmosphérique

PNA : Paraffine-Naphtène-Aromatique

PF : point final

R_i : Intercepte de réfraction

R : Radical

S_v : Entropie de vaporisation normale

Spgr : Specific- gravity à 60°F/60°F

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition

T_c : Température critique

T_b : Température d'ébullition

T_{cg} : Température de congélation

T_r : Température réduite

T_v : Tension de vapeur

TBP : True Boiling Point

TRC : Thermodynamic Research Center

V_c : Volume critique

V_m : Volume molaire

X_1, X_2, X_3 : Fractions molaires

X_P, X_N et X_A : Fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques

a, b, c, d, m, n et p : Paramètres des équations de contribution de groupes avec interactions

d_{20} : Densité à 20°C

d_{15} : Densité à 15°C

n_i : Nombre de groupements structuraux

n_j : Nombre de groupements principaux d'interaction

n_{20} : Indice de réfraction à 20°C

σ : Tension superficielle

η : Viscosité dynamique

θ : Propriété physique étudiée

$\Delta\theta_i$: Contributions de groupements structuraux

$\Delta\theta_j$: Contribution de groupements d'interactions

θ_P, θ_N et θ_A : Propriétés des trois pseudocomposants (paraffiniques, naphéniques et aromatiques)

Introduction Générale

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières est essentielle dans l'industrie pétrolière de l'exploitation du pétrole brut, en passant par son transport, jusqu'à son traitement en raffinage et en pétrochimie, elle permet de spécifier, dimensionner ou vérifier le fonctionnement des différents équipements d'une unité de fabrication. Ces propriétés qui sont en partie déterminées pour les fractions pétrolières sont en général obtenues par le biais de méthodes expérimentales.

Cependant, les limitations que présentent ces dernières, à savoir un temps de manipulation long et des équipements onéreux, font que, l'ingénieur en raffinage ou le chercheur pétrolier a souvent recours aux méthodes prédictives qui permettent d'estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût.

Parmi les méthodes de prédiction qui ont connu une grande application, notamment dans l'industrie pétrolière, nous citons les méthodes dites des états correspondants et celles basées sur la structure chimique et plus communément désignées sous le nom de méthodes de contribution de groupes.

Des centaines de corrélations de contribution de groupes ont été proposées depuis le milieu des années cinquante, à la suite des tous premiers travaux effectués par Lydersen en 1955 pour les propriétés critiques ainsi que ceux d'Ambrose (1980), Joback (1984), Klincewicz et Reid (1984), Constantinou et Gani (1994, 1995) et d'autres auteurs comme Rihani et Doraisway (1965), Benson et al (1969) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs.

Le but principal de notre étude est la mise au point de nouvelles corrélations numériques pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale, l'entropie de vaporisation normale et la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs (n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes, aromatiques) et de leurs mélanges.

Pour cela, nous nous sommes basées sur le principe de contribution de groupes en tenant compte des interactions intramoléculaires.

Le rapport de notre travail comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre consiste en des généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières.
- Dans le deuxième chapitre nous avons introduit les différentes propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

- Le chapitre trois a consisté en l'élaboration de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation normale et de l'entropie de vaporisation normale des hydrocarbures purs.
- Ces corrélations sont appliquées pour les mélanges et les fractions pétrolières dans le chapitre quatre.
- Le dernier chapitre a consisté en l'élaboration de corrélations donnant la chaleur spécifique en fonction de la température.



Chapitre 1

Généralités sur le pétrole

I Définition

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

Il est issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales. Ces particules se déposent en même temps qu'une sorte de boue. Le milieu d'accumulation est confiné : lac, lagunes, deltas ou lagons. Ce milieu étant peu oxygéné, des réactions réductrices transforment la matière organique en kérogène. Au fur et à mesure du recouvrement de cet ensemble boue -kérogène, la transformation en hydrocarbures commence. Elle débute vers 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1500 à 2000 mètres. La vitesse de transformation augmente jusqu'à 100°C (3000m) puis, au-delà de cette limite, diminue lorsque la température augmente. Si l'enfouissement est supérieur à 4000m (soit plus de 150°C), il ne se forme plus que du méthane. En tout état de cause, ces transformations sont très lentes et nécessitent plusieurs millions d'années.

La matière organique en décomposition est en quelque sorte coincée dans la roche qui s'est formée au moment de son enfouissement. On parle de roche mère. Le pétrole en formation est moins dense que la roche qui l'entoure, il peut donc migrer vers la surface à condition qu'il ne soit pas arrêté dans sa progression par des roches imperméables par exemple. Si tel est le cas, le pétrole est alors stoppé dans sa remontée et se concentre pour former des poches. Ces pièges sont à l'origine des réservoirs actuels de pétrole. [1]

II Origine de pétrole

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que MOISSAN et SABATIER, et celle de l'origine «organique» défendue par ENGLER et HOFER. C'est cette dernière théorie qui est considérée aujourd'hui comme la plus vraisemblable. ENGLER et HOFER ont obtenu en effet en laboratoire des hydrocarbures à partir de poissons et de végétaux. [2]

II.1 Hypothèse inorganique (minérale)

Parmi ces hypothèses, la plus connue est celle de D.MENDELEEV qui supposait que l'eau en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre entrerait en réaction avec les «carbures métalliques». Les vapeurs d'hydrocarbures ainsi formées remontaient par les mêmes fissures vers les parties supérieures de l'écorce terrestre où elles se concentraient en

formant des accumulations de pétrole. Toutefois, cette idée a également été réfutée par la logique de la découverte de gisement de pétrole dans les roches sédimentaires. [2]

II.2 Hypothèse organique

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de microfaune (plancton) et de microflore, que se serait formé le pétrole [2]. Sa formation passe par trois étapes :

a) Etape biologique :

Elle est constituée par la formation du « Kérogène » dans les zones alluvionnaires à partir des déchets d'animaux et de végétaux. Ces corps vivaient il y a des millions d'années dans les anciens fonds marins où ont été entraînés par l'érosion. Ils se sont ensuite mêlés aux sédiments qui se sont déposés et qui les ont enfouis.

b) Etape chimique :

Ainsi, à l'abri de l'air, donc en milieu réducteur, ces corps vont subir un phénomène de fermentation au cours duquel, l'oxygène qu'ils contiennent est consommé par des bactéries anaérobies. Les hydrocarbures sont donc le produit d'une réduction chimique.

c) Etape physique :

Etant donnée ses propriétés physiques, le pétrole a tendance à « migrer ». Les hydrocarbures quittent le milieu où ils se sont formés « roche mère », sous l'effet :

- Soit de la pression des couches de sédiments qui les recouvrent.
- Soit des phénomènes de capillarité des terrains qu'ils imbibent.
- Ou encore de la poussée d'Archimède lorsqu'ils rencontrent de l'eau.

Leur migration se poursuit jusqu'à ce qu'ils soient arrêtés par une couche de terrain imperméable (argile, sel) où ils sont « piégés ».

Donc pour qu'un gisement d'hydrocarbures se constitue, il faut que soit réunies les conditions suivantes favorables à :

- Leur genèse (roche mère).
- Leur protection contre l'oxydation.
- Leur migration.
- Leur accumulation (piège). [3]

III Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui sont issues sont essentiellement composés de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents, et appelées hydrocarbures. Toutefois, dans le pétrole brut n'existent que certains types de structures moléculaires ; d'autres, telles que les formes

oléfiniques instables, si elles ont pu se former à l'origine du pétrole brut, se sont lentement et totalement transformées en molécules stables au cours des siècles dans les gisements. En effectuant différents traitements sur le pétrole brut, le raffineur pourra faire réapparaître ces combinaisons moléculaires inexistantes, mais intéressantes par leurs propriétés. Le raffinage modifiera également la répartition des différents types de molécules pour créer un produit répondant aux spécifications et n'existant qu'à l'état latent dans le brut. En outre le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote essentiellement sous forme de composés tels que : hydrogène sulfuré, mercaptans R-SH, disulfures et polysulfures (R-S-S-R)_n, acides naphthéniques, etc. se sont les composés sulfurés les plus gênants par suite de leur corrosivité, de leur mauvaise odeur et de leur action sur les catalyseurs ; il sont particulièrement concentrés dans les fractions lourdes du pétrole brut qui renferment souvent à l'état de traces des composés organo-métalliques à base de fer, Nickel, vanadium, etc. [4]

Le pétrole est un mélange complexe de plus d'un millier d'hydrocarbures dont les principaux composés sont répartis en trois familles qui apparaissent suivant l'origine du gisement ou la région. Une quatrième famille peut naître suite à des substitutions entre les premières :

- Les hydrocarbures saturés (paraffiniques et naphthéniques).
- Les hydrocarbures insaturés (oléfiniques et alcynes).
- Les hydrocarbures aromatiques (benzéniques).
- Les hydrocarbures mixtes (noyaux benzéniques avec autres hydrocarbures). [3]

En plus des hydrocarbures, le pétrole contient d'autres composés que nous allons citer après.

III.1 Hydrocarbures saturés [5] [6]

III.1.1 Alcanes (Paraffines)

a) Définition

Les alcanes sont les hydrocarbures (composés de carbone et d'hydrogène seulement), saturés (pas de liaisons multiples), acycliques (chaînes ouvertes, linéaires ou ramifiées). Ils répondent à la formule générale C_nH_{2n+2} .

b) Caractères physiques et chimiques

Dans une série homologue, par exemple celle des alcanes linéaires, les constantes physiques, telles que les points d'ébullition et de fusion augmentent régulièrement avec la masse moléculaire. Dans les conditions ordinaires le méthane est un gaz ($T_{eb} = -164^\circ C$), ainsi que l'éthane, le propane et le butane ($T_{eb} = -0,5^\circ C$) ; à partir du pentane ($T_{eb} = 35^\circ C$), les alcanes linéaires sont des liquides de point d'ébullition élevés et, à partir de $C_{17}H_{36}$ ($T_f = 22^\circ C$), ce sont des solides dont le point de fusion ne dépasse cependant pas $100^\circ C$ (pour

$C_{60} H_{122}$, $T_f = 99^\circ C$). Du point de vue chimique, les paraffines sont inertes, elles donnent lieu à des réactions de substitution radicalaires.

III.1.2 Cycloalcanes (Naphènes)

a) Définition

Quand les chaînes des hydrocarbures saturés se renferment sur elles-mêmes, elles forment des cycles, ce sont des cycloalcanes appelés aussi des hydrocarbures naphéniques ou simplement naphènes. Ils ont une formule générale du type $C_n H_{2n}$.

b) Caractères physiques et chimiques

Leur température d'ébullition est supérieure de 10 à 20 degrés à celle des alcanes linéaires de même nombre d'atomes de carbone. Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : les monocycles, les bicycles et les tricycles. Ils sont plus réactifs que les paraffines. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75 % (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C_5 . Chimiquement ils donnent lieu à des réactions d'ouverture de cycle.

III.2 Hydrocarbures insaturés [6] [7]

III.2.1 Alcènes (Oléfines)

a) Définition

Les alcènes sont les hydrocarbures acycliques possédant une double liaison $C=C$. Leur formule générale est $C_n H_{2n}$. On les appelle également hydrocarbures éthyléniques du nom du premier terme qui est l'éthylène, $H_2C=CH_2$, on les appelle aussi les oléfines.

b) Caractères physiques et chimiques

Les alcènes ne possédant pas plus de quatre carbones, sont gazeux dans les conditions ordinaires. Les suivants sont liquides et leurs points d'ébullition augmentent avec la masse moléculaire. Les plus lourds sont solides.

Les alcènes sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures. Du point de vue chimique, les alcènes sont réactifs, ils donnent lieu à des réactions d'addition.

III.2.2 Alcynes

a) Définition

Les hydrocarbures acycliques qui comportent une triple liaison carbone-carbone, de formule générale $C_n H_{2n-2}$, sont les alcynes. On les appelle également hydrocarbures acétyléniques, du nom du premier terme qui est, l'acétylène $HC\equiv CH$. On distingue, en raison de leurs caractères chimiques partiellement différents, deux types d'alcynes:

- Alcynes monosubstitués $R-C\equiv C-H$.

- Alcynes disubstitués $R-C\equiv C-R'$ (R et R' identiques ou différents).

b) Caractères physiques et chimiques

L'acétylène ($T_{eb} = -83^{\circ}\text{C}$ sous 1 atm), le propyne et le but-1-yne sont gazeux à la température ordinaire. Les autres termes sont liquides puis solides, à mesure que la masse moléculaire augmente. Ils sont chimiquement très réactifs.

III.3 Hydrocarbures aromatiques [5] [6]**a) Définition**

Les arènes sont des hydrocarbures dont la formule dérive de celle du benzène C_6H_6 . Leurs molécules contiennent donc au moins un " cycle benzénique " (on dit aussi " noyau benzénique "). Elles peuvent en comporter plusieurs, soit reliés par des chaînes acycliques, soit directement liés par un sommet, soit encore accolés avec un côté commun. En outre, ces cycles peuvent porter une ou plusieurs chaînes latérales, linéaires, ramifiées ou cycliques, saturées ou insaturées.

b) Caractères physiques et chimiques

Selon leurs masses moléculaires, les arènes sont des liquides ou des solides à la température ordinaire (benzène $T_f = 5.5^{\circ}\text{C}$; $T_{eb} = 80^{\circ}\text{C}$), ils sont insolubles dans l'eau. Les termes liquides (benzène et le toluène surtout) sont de bons solvants pour de nombreuses substances organiques (corps gras, caoutchouc). Ils ont souvent une odeur très marquée.

Les teneurs des hydrocarbures aromatiques varient considérablement suivant les pétroles, la moyenne étant de 10 et 20 % (massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins. Ils ont une forte réactivité chimique, donnent des réactions de substitution électrophyle ou d'addition catalytique.

III.4 Hydrocarbures mixtes [7]

Des cycles saturés ou des noyaux benzéniques peuvent se substituer aux ramifications des chaînes paraffiniques comme ces derniers peuvent se greffer sur les noyaux benzéniques.

Nous aurons donc des constituants paraffiniques et naphténiques avec une certaine proportion d'aromatiques.

Les propriétés de la molécule mixte seront fonction du taux de présence des noyaux et des chaînes dans la structure.

III.5 Composés hétéroatomiques [6]

En plus des hydrocarbures, sont présents à faibles quantités, des produits oxygénés, sulfurés, nitrés et organométalliques. Le but des opérations de raffinage est d'éliminer ces produits gênants soit pour leurs propriétés chimiques, soit pour leurs odeurs.

III.5.1 Composés sulfurés

En plus de la possibilité d'existence du soufre à l'état libre, il intervient sous forme de molécules plus ou moins complexes dans la composition des pétroles bruts :

- Composés acide et malodorants R-SH (appelés: mercaptans ou thiols) et H₂S.
 - Les sulfures, disulfures et polysulfures, respectivement : (R-S-R), (R-S-S-R) et (R-S-S-R)_n.
- Ils sont neutres, sans odeurs et instables.

III.5.2 Composés oxygénés

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. L'oxygène se trouve dans les pétroles bruts sous forme d'acides carboxyliques (R-COOH), de phénols (C₆H₅-OH), de cétones (R-CO-R).

III.5.3 Composés azotés

Leurs teneurs sont plus faibles et vont de 0 à 1%. En réalité, la teneur en azote augmente avec le poids moléculaire. Cet élément est surtout concentré dans les résidus de distillation.

III.5.4 Composés organométalliques

Ils se trouvent surtout dans les fractions lourdes à l'état de traces. Ils sont à base de fer, de nickel et de vanadium. En plus du fait qu'ils sont corrosifs, ils provoquent l'empoisonnement des catalyseurs.

Il est à noter aussi que, malgré la décantation prolongée, le pétrole contient toujours des sédiments et un peu d'eau salée provenant des gisements.

III.6 Composés chimiquement mal définis [8]

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

III.6.1 Les asphaltènes

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

III.6.2 Les résines

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

IV Classification des pétroles bruts [9]

Après la découverte d'un gisement de pétrole, on fait subir des analyses de celui-ci afin de le classer, cette classification à une grande importance dans la détermination de son schéma de traitement, pour cela il existe trois méthodes de classification.

IV.1 Classification industrielle

Les pétroles sont répartis dans la pratique industrielle en : Légers, moyens et lourds (voir le tableau 1.1). Ils sont déterminés par simple mesure de la densité.

Tableau 1.1 : Classification des pétroles bruts.

Type du pétrole	Densité
Pétrole léger	0,77 - 0,84
Pétrole Moyen	0,84 – 0,89
Pétrole lourd	> 0,89

Les pétroles légers contiennent une quantité relativement importante des fractions claires (essences, kérosènes, gas-oil). Ils sont paraffiniques, peu sulfureux, peu gommeux, de faible indice d'octane.

Les pétroles lourds sont aromatiques, contenant beaucoup de cires, ils donnent peut de fractions claires, une quantité importante en gomme, un rendement élevé en coke ainsi qu'un bitume de bonne qualité.

IV.2 Classification chimique

Cette classification divise le pétrole selon la prédominance de l'une des familles d'hydrocarbures qui peuvent être paraffiniques, naphthéniques, aromatiques ou mixtes.

Cette classification peut être mise en œuvre par le facteur de caractérisation Kuop de Watson. Le calcul de ce facteur repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport C/H (à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre de carbone.

Le tableau 1.2 nous donne une idée sur les proportions des hydrocarbures dans chaque type de brut.

Tableau 1.2 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques

Nature des hydrocarbures	brut paraffinique (%)	brut naphthénique (%)	brut asphaltique (%)
- paraffines	40	12	5
- naphthènes	48	75	15
- aromatiques	10	10	20
- asphaltiques	2	3	60

On ne parle pas de pétrole à base aromatique car les hydrocarbures appartenant à ces familles n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. En revanche, on emploie la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions lourdes contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels.

IV. 3 Classification technologique

Elle est basée sur la connaissance de la :

- teneur potentielle en soufre.
- teneur potentielle en fractions claires avec un point final inférieur ou égal à 350°C.
- teneur potentielle en fractions d'huiles de base et de leurs qualités.
- teneur potentielle en paraffines.

IV. 3. 1 Classification d'après la teneur en soufre

Le pétrole se divise en trois classes :

- A faible teneur, lorsque le pétrole ne contient pas plus de 0.5 % de soufre en poids.
- A moyenne teneur, lorsque le pétrole contient de 0.5 à 2 % en poids de soufre.
- Sulfureux, lorsque sa teneur est supérieure à 2% en poids.

IV. 3.2 Classification selon la teneur potentielle en fractions claires PF = 350°C

- Teneur élevée, PF = 350°C supérieure à 45% (pétrole léger).
- Teneur moyenne, entre 30 et 45 % (pétrole moyen).
- Teneur faible, inférieure à 30% (pétrole lourd).

V Normes et spécifications des produits pétroliers

L'industrie du pétrole étant dans son ensemble une industrie à caractère international, il est devenu nécessaire de pouvoir parler un même langage entre pétroliers de différents pays.

La standardisation des méthodes de mesure des propriétés des produits pétroliers s'est révélée indispensable pour obtenir la répétabilité des mesures dans un même laboratoire et la reproductibilité entre différents laboratoires à travers le monde.

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

Parmi ces organismes, nous citons:

A.S.T.M. : American Society for Testing and Materials

I.P. : Institute of Petroleum from England

I.S.O.	: International Standard Organization
A.F.N.O.R	: Association Française de Normalisation
D.I.N	: Deutshes Institut fur Normung
U.O.P	: Universal Oil Product from USA
IANOR	: Institut Algérien de Normalisation

Il existe deux types de normes sur les produits pétroliers :

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

Les produits pétroliers doivent répondre à des spécifications ou caractéristiques de qualité, définies par les autorités locales d'un pays. Ces spécifications ne sont pas nécessairement équivalentes dans tous les pays, elles varient en fonction des conditions locales et sont généralement liées à l'usage. Il existe plusieurs types de spécifications des produits pétroliers. Elles peuvent être administratives ou douanières. Les premières régissent les caractéristiques que doivent respecter les produits sur l'ensemble d'un territoire, les secondes prévoient quant à elles les caractéristiques des produits ayant une incidence fiscale. En raison de l'évolution des besoins des utilisateurs, de l'évolution des techniques et des réglementations, les normes et les spécifications sont en constante évolution et sont, par conséquent, sans cesse remises à jour. [10]

VI Caractérisation des pétroles (Essais préliminaires)

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques globales des pétroles bruts va conditionner le traitements initial (séparation des gaz associés et stabilisation sur le champ de production), le transport, le stockage et le prix.

Une analyse détaillée des propriétés des produits qui en sont issus et d'une importance technique et économique primordiale, car elle va permettre au raffineur de faire un choix pour sélectionner les charges des différentes unités de séparation, de transformation et de conversion, fixer leurs conditions opératoires, afin de satisfaire les exigences du marché dans les meilleurs conditions. [8]

VI.1Caractéristiques liées au transport et au stockage

VI.1.1 Densité

La densité est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume d'eau à une température de référence ; généralement on se réfère à l'eau à 4°C ; elle est notée d_4^T .

$$d_4^T = \frac{\text{la masse d'un volume de corps à } T}{\text{la masse du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} = \text{masse volumique} \quad (1.1)$$

Dans le système francophone, on mesure la d_4^{15} ou la d_4^{20} .

Dans le système Anglo-saxon, la « specific gravity » est définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F , et a pour symbole *sp.gr* ou *sp.gr 60/60 F*. elle peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$\text{sp.gr} = \frac{d_4^{15}}{0,999904} \quad (1.2)$$

Les Américains utilisent également pour mesurer la densité, le degré A.P.I. défini par l'American Petroleum Institute, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity :

$$^\circ\text{A.P.I.} = \frac{141,5}{\text{sp.gr.}60/60\text{F}} - 131,5 \quad (1.3)$$

La détermination de la densité se fait au moyen de trois méthodes :

Méthode du pycnomètre ;

Méthode de l'aréomètre ;

Méthode du densimètre électronique.

Le plus utilisé est le densimètre électronique. Il est caractérisé par une simple manipulation et une bonne précision. [4]

La densité est un critère très simple, qui ne peut définir à lui seul un produit pétrolier, mais qui est très important puisqu'il conditionne pour une large part, son prix et permet de faire une approche dans sa caractérisation. Il reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants.

De plus, cette propriété conditionne pour le cas d'un moteur automobile, la consommation spécifique ; une faible densité entraîne une consommation spécifique exagérée et une mauvaise combustion. [8] [11]

VI.1.2 Viscosité

La viscosité est la propriété physique la plus importante relative à l'écoulement et au pompage des fluides pétroliers.

La viscosité est définie par le pouvoir caractéristique des fluides à résister au déplacement d'une partie du fluide par rapport à l'autre. La viscosité cinématique est le rapport entre la viscosité absolue (ou dynamique) et la masse volumique mesurée à la même température. En pratique, on mesure une viscosité cinématique, qui s'exprime en stockes ou centistockes (mm^2/s). La viscosité absolue est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires. Elle s'exprime en Pa.s ou encore en mPa.s appelée également centipoise (cP). [4] [12]

La connaissance de la viscosité des pétroles bruts permet :

- La détermination du débit des fluides à travers les pipelines et les tubes des échangeurs et donc leur dimensionnement ;
- De prévoir leurs qualités de pompabilité ;
- De définir le type d'écoulement dans les canalisations. [13]

La mesure expérimentale de la viscosité consiste, le plus souvent, à déterminer le temps d'écoulement d'une quantité donnée de fluide à travers un orifice ou un tube capillaire.

En général, la viscosité des liquides varie très rapidement avec la température, d'où la nécessité d'effectuer la mesure à une température donnée parfaitement contrôlée. [10]

VI.1.3 Point de trouble, de congélation et d'écoulement

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes et quand ils sont exposés au froid, leur passage à l'état solide ne se fait pas à température constante, contrairement à un corps pur, mais dans un intervalle de température. Au fur et à mesure que la température diminue, ils cessent d'être des fluides et s'approchent de l'état solide en s'épaississant. [14]

➤ **Point de trouble :**

La cristallisation des paraffines, donc leur refroidissement, est accompagnée de trouble du produit pétrolier. L'apparition de « nuages », de petits cristaux dans le produit, est considérée comme le moment de trouble. La température correspondante est dite « point de trouble ».

➤ **Point de congélation :**

Si on refroidit encore ce produit, il finit par prendre en masse et ne s'écoule pas en maintenant l'éprouvette horizontale. La température relevée est « le point de congélation ». [4] [7]

➤ **Point d'écoulement :**

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées, La mesure de cette température est régie par la norme NF T60-105, ASTM 97 et ISO 3016. [10]

Ces points caractérisent soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à hauts points de congélation des autres produits. Ils permettent aussi d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier pour leur pompage en hiver.

De plus la connaissance de ces points permet d'éviter les problèmes de colmatage lorsque le produit est soumis à des températures basses, par exemple pour le maintien de la fluidité d'une huile moteur. En général, les points de congélation des paraffines sont inférieurs à ceux des naphthènes qui sont inférieurs à ceux des aromatiques [3] [15].

VI.2 Caractéristiques liées à la combustion

VI.2.1 Pouvoir calorifique « P.C »

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

La différence entre les pouvoirs calorifiques de différents fuels dénote une différence dans la nature chimique des hydrocarbures constituant ces produits. [10]

L'importance de mesurer cette grandeur est :

- Pour le technicien : dans l'établissement de tout bilan énergétique ;
- Pour l'utilisateur du véhicule : qui souhaite à la fois minimiser sa dépense pour un parcours déterminé et accroître son rayon. [11] [12]

VI.2.2 Teneur en résidu de carbone conradson (CCR)

Elle est définie par la quantité de résidu de pétrole brut qui a subi une mauvaise combustion appelée « pyrolyse ».

Elle nous renseigne sur la tendance à former du coke ou des dépôts charbonneux au cours d'une combustion incomplète du pétrole brut ou par suite de présence d'un fort pourcentage de produit lourd.

Un CCR élevé dénote d'un pétrole contenant beaucoup de produits lourds (fuel et résidu) et pas assez de légers. [4]

VI.2.3 Nombre d'octane

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

Le nombre d'octane d'un produit pétrolier dépend de la structure chimique de ses constituants. En effet, les normales paraffines ont des NO faibles. Les isoparaffines, les oléfines et les aromatiques ont des NO élevés.

Deux méthodes normalisées sont utilisées pour mesurer le nombre d'octane d'un carburant, il s'agit de la méthode Research (ASTM D 2699) et de la méthode Motor (ASTM D 2700). La principale différence entre ces deux méthodes réside dans la vitesse de rotation du moteur CFR qui est respectivement de 600 tr/mn et 900 tr/mn pour les méthodes Research et Motor. Notons que la valeur du nombre d'octane Motor (MON) est inférieure au nombre d'octane Research (RON). [10]

VI.2.4 Nombre de cétane

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

Le délai d'allumage ne peut être mesuré directement. Les performances d'un carburant sont évaluées indirectement par la détermination de son nombre de cétane dans un moteur diesel CFR standard. Ce nombre correspond au volume x de cétane (nC_{16}) mélangé à $(100-x)$ parties en volume d'un composé aromatique (1-méthyl naphtalène) et qui a le même délai d'allumage dans le moteur CFR que le carburant testé. Cet essai fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D 613. Un gasoil riche en normales paraffines, possède un nombre de cétane élevé, contrairement à un gasoil de type oléfinique ou aromatique qui présente un nombre de cétane faible. La relation entre le nombre de cétane et la composition chimique d'un gasoil a été exprimée en introduisant l'indice diesel obtenu par calcul à partir de la densité et du point d'aniline. L'indice de cétane est relié à l'indice diesel par une courbe expérimentale. [10]

VI.3 Caractéristiques liées à la volatilité

VI.3.1 Tension de vapeur

Elle exprime la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. Elle est spécifique à chaque corps pur et varie avec la température.

La tension de vapeur d'un mélange complexe est définie par sa pression de bulle à température donnée. Elle est mesurée à 37,8°C.

La tension de vapeur est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait, sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport.

La tension de vapeur est mesurée à l'aide d'une bombe Reid, elle permet la détermination de la tension de vapeur Reid (T.V.R) qui est la somme des pressions partielles de l'échantillon et de l'air. Deux chambres normalisées, l'une pour le produit, et l'autre pour l'air, sont connectées entre elles. L'ensemble est ensuite agité jusqu'à l'équilibre de la pression. La T.V.R sera relevée sur le manomètre. Cette dernière nous permettra à l'aide des relations graphiques de trouver la vraie tension de vapeur (T.V.V). [4]

VI.3.2 Point d'éclair

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée sous l'effet d'une cause extérieure (flamme, étincelle électrique ...etc.). L'éclair est une faible explosion qui est possible dans un mélange d'hydrocarbure et d'air. [16]

La connaissance du point d'éclair permet de connaître :

- la teneur en produits volatils ;
- La limite supérieure de la température de chauffe d'un produit sans danger ;
- Le degré de stabilisation du pétrole ;
- Les pertes accidentelles en produits légers lors de la manipulation (remplissage où vidange des citernes et des bacs par exemple), et notamment ce qui concerne les conditions de stockage et de sécurité. [13]

➤ Méthode d'analyse

L'essai consiste à chauffer dans un creuset fermé ou ouvert, à une vitesse déterminée, une prise d'essai jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisée et enflammée à l'aide d'une petite torche que l'on déplace au dessus du creuset. La température à laquelle les vapeurs s'enflamment exprime « le point d'éclair » ou « flash point ». Si l'on continue à chauffer, on obtient alors une flamme stable ; c'est le point d'inflammabilité qui est de quelques degrés supérieur au point d'éclair. [4]

VI.3.3 Tension superficielle [3]

Des interactions s'établissent entre les molécules d'un liquide et celles d'un autre liquide ou d'une substance gazeuse insoluble dans le premier liquide ; ces interactions donnent lieu à la formation d'une interface. Pour modifier la forme de cette interface ou surface il faut apporter une énergie au système. Le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface est ainsi défini comme étant la tension interfaciale ou tension de surface, que nous avons notée T_S et est exprimée en erg/cm^2 ou en dyne/cm . Elle s'écrira alors :

$$T_S = \left(\frac{\delta G_S}{\delta S} \right)_{T,P} \quad (1.4)$$

Avec :

δG_S : Energie libre de surface ;

δS : Surface correspondant à 1 cm² ;

T : Température ;

P : Pression.

VI.4 Caractéristiques liées à la composition globale

VI.4.1 Teneur en soufre

Le pétrole brut peut contenir du soufre sous différentes formes. Si la teneur en soufre ne dépasse pas 0,5%, les pétroles sont considérés comme peu sulfureux, sinon il sont dits sulfureux. [16]

La connaissance de la teneur en soufre d'un brut est primordiale car le soufre est à l'origine de plusieurs problèmes dont : [4] [13]

- La corrosion des réservoirs ou récipients qui le renferment ;
- Les composés sulfurés sont malodorants ;
- Le soufre est un poison de catalyseurs utilisés au cours du raffinage ;
- Il diminue la qualité des essences ;
- Corrosion des tuyaux d'échappement et les cheminées ;
- Pollution de l'atmosphère « par SO₂, H₂S, SO » ;
- Détérioration de la qualité des produits finis en altérant leur couleur et en leur conférant une odeur désagréable ;
- Réduit la durée de vie des huiles lubrifiantes ;
- Des incendies causés par le contact entre le sulfure de fer de tuyauterie corrodée et l'eau.

VI.4.2 Teneur en eau et sédiments

Les pétroles bruts contiennent en très faibles quantités, de l'eau et des sédiments dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins.

La connaissance de la teneur en eau et sédiments des pétroles bruts et des fractions pétrolières présente une grande importance pour le raffineur à cause des problèmes qu'ils engendrent dans les installations de raffinage ; problèmes liés à la corrosion des équipements et au bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts.

La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon une méthode normalisée qui consiste à déterminer le volume d'eau et de sédiments séparés du brut par

centrifugation en présence d'un solvant « du toluène » et d'un agent désémulsionnant. [17]
[13] [12]

VI.4.3 Teneur en sels (Teneur en cendres) [10]

La teneur en sels dans les pétroles bruts est faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Les chlorures (de sodium, magnésium et calcium) sont presque toujours dominants. Malgré cette faible concentration, leur présence dans les produits pétroliers pose de sérieux problèmes de dépôts au niveau des parois du puits et dans les installations de raffinage. La mesure de la teneur en chlorures est obtenue par les normes NF M07-023, ASTM D3230 et IP 71/66.

VI.4.4 Teneur en asphaltènes

On appelle « asphaltènes », les fractions du pétrole brut précipitant en présence d'un solvant paraffinique, plus précisément le n-heptane ou le n-pentane. La partie soluble constitue les maltènes.

Les asphaltènes sont constitués de cycles polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées. Ils se présentent sous forme de solides noirs, brillants, de masse moléculaire généralement comprise entre 1 et 100 kg/mol. [11]

La connaissance de la teneur en asphaltènes est importante puisque leur présence dans les fuels lourds est génératrice de beaucoup de problèmes :

- Difficultés de transport, en effet, les asphaltènes élèvent la densité et la viscosité des pétroles bruts ;
- Bouchage et obstruction des turbines ;
- Combustion incomplète et formation de dépôts ;
- Emission de polluants, causée par la présence d'organométalliques (N, S, Ni, V) ainsi que l'empoisonnement des catalyseurs. [7] [11]

La détermination de la teneur en asphaltène se fait à partir d'une opération d'extraction par solvant où sont solubles les asphaltènes, Ils sont extraits en utilisant comme solvant : le benzène, le toluène ou le chloroforme. [18]

VI.4.5 Indice d'acidité

L'indice d'acidité totale d'un pétrole brut est défini comme la quantité de potasse en milligrammes nécessaire pour neutraliser les constituants acides présents dans un gramme de celui-ci. [18]

L'acidité des pétroles bruts est déterminée afin de prévoir les problèmes de corrosion qui peuvent être engendrés dans les pipes ou les réservoirs de stockage. [12]

VI.5 Caractéristiques spécifiques liées à la nature chimique

VI.5.1 Point d'Aniline [18]

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

La connaissance du point d'aniline nous permet de classer les hydrocarbures en différentes familles. En effet, un point d'aniline élevé dénote une nature paraffinique, par contre un point d'aniline bas dénote une nature aromatique, les naphthéniques se classent intermédiairement.

VI.5.2 Indice de réfraction

Lorsque un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction, le rayon change de vitesse et de direction, l'indice de réfraction « n » exprime la capacité d'un produit à imposer un changement de direction à la lumière qui le traverse. [12] [19]

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence (i) et celui de l'angle de réfraction (r) pour une radiation qui traverse le produit ;

$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} \quad (1.5)$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt pour les hydrocarbures. Il varie à la fois avec la structure chimique et avec la masse molaire avec laquelle il croit. Il est d'autant plus petit que la teneur en hydrogène est plus élevée.

n des paraffines < n des naphthènes < n des aromatiques. [15]

L'indice de réfraction est déterminé à l'aide d'un appareil appelé réfractomètre d'ABBE. Un système de refroidissement à eau a été utilisé pour maintenir l'échantillon à une température constante de 20° C. [3]

VI.6 Caractéristiques spécifiques calculées

VI.6.1 Facteur de caractérisation « Kuop »

Ce facteur a été proposé par les chercheurs Watson et Murphy de la société U.O.P (Universal Oil Products), afin de discriminer entre les pétroles bruts.

Il s'exprime pour un corps pur comme suit :

$$Kuop = \frac{(Teb \times (1.8))^{1/3}}{sp.gr\ 60^\circ F / 60^\circ F} \quad (1.6)$$

La température d'ébullition est exprimée en degré Rankine (°R). Pour les mélanges complexes d'hydrocarbures, tels que les fractions pétrolières, Teb est remplacée par la température moyenne d'ébullition notée T_{mav} de la coupe. [8] [14]

Le Kuop est un indice approximatif de la nature chimique des hydrocarbures. Il permet donc de situer les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. [20] C'est à dire que :

- Kuop = 13 dénote une nature paraffinique normale et iso.
- Kuop = 12 si les hydrocarbures sont mixtes où le cycle et les chaîne sont équivalentes.
- Kuop = 11 pour les naphènes purs et aromatiques légèrement substitués.
- Kuop = 10 pour les aromatiques purs.

VI.6.2 Rapport en masse « H/C »

C'est le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène sur celui du carbone.

Il peut donner beaucoup d'information sur la nature des pétroles bruts, en effet un rapport H/C élevé indique que les molécules du brut sont paraffiniques, par contre celui des aromatiques est faible. [4]

VI.6.3 Facteur de caractérisation de Huang « I »

Ce facteur, appelé aussi indice de corrélation est défini comme suit :

$$I = \left(\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \right) \quad (1.7)$$

Ce facteur a été proposé comme critère d'identifications de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures. Il croit des paraffines aux aromatiques. [3]

VI.6.4 Indice de corrélation « CI » ou « BMCI »

Le BMCI (Bureau of Mines Corrélation Index) a été développé par un chercheur appelé Smith. Il est égal à zéro pour les paraffines et 100 pour le benzène. Les valeurs du BMCI relient le point d'ébullition moyen de la fraction distillée à sa densité par la formule suivante :

$$BMCI = \frac{48640}{T_{eb}} + 473,7 * sp.gr - 456,8 \quad (1.8)$$

T_{eb} : Température moyenne d'ébullition de la fraction légère.

Dans le but de déterminer la nature chimique des hydrocarbures, Le BMCI a été proposé. Les faibles valeurs indiquent une prédominance paraffiniques alors que les valeurs élevées du BMCI dénotent la prédominance des aromatiques. [19]

VI.6.5 Intercepte de réfraction « Ri » [18]

C'est un nouveau paramètre, introduit par les chercheurs Kurtz et Ward sous la forme suivante :

$$Ri = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2} \quad (1.9)$$

Cette constante dépend de la température mais la pression n'a pas d'effets significatifs sur elle. C'est une propriété additive et très utile pour différencier les naphthènes des paraffines et des aromatiques.

La variation des différentes grandeurs caractéristiques spécifiques, pour les trois familles considérées est résumée dans le tableau suivant [21]:

Tableau 1.3 : Caractéristiques de différentes familles d'hydrocarbures

Facteur	Paraffines	Naphthènes	Aromatiques
Kuop	12 - 13	11 - 12	9,5 - 10,5
C/H	5 - 6	6 - 7,5	8 - 11
I	0,267 - 0,273	0,278 - 0,308	0,298 - 0,362
BMCI	0 - 5	25 - 40	70 - 100
RI	1,047 - 1,050	1,025 - 1,045	1,06 - 1,07

VII. Distillation de pétrole brut

La distillation sous ses différentes formes garde son importance en tant que procédé physique de séparation des composés du pétrole et des produits dérivés suivant leurs températures d'ébullition. Parmi les différents types de distillations, nous citons :

VII.1 Distillation TBP (True Boiling Point)

La distillation TBP correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent.

Elle présente une haute sélectivité de séparation, puisqu'elle décompose le pétrole en une cinquantaine de coupes ayant un intervalle de distillation très étroit. Ceci, va nous permettre de les considérer comme des hydrocarbures purs fictifs dont le point d'ébullition (T_{mav}) sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de distillation :

$$T_{mav} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (1.10)$$

La TBP est d'abord effectuée sous une pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le bouilleur atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu. Nous avons alors recours à une distillation sous vide (40 mmHg). Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé (10 mmHg). La distillation TBP permet :

- De tracer la courbe de distillation, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (pourcentages massiques ou volumiques en fonction de leurs différentes températures d'ébullition) ;

- La courbe de distillation elle même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume. [13] [14]

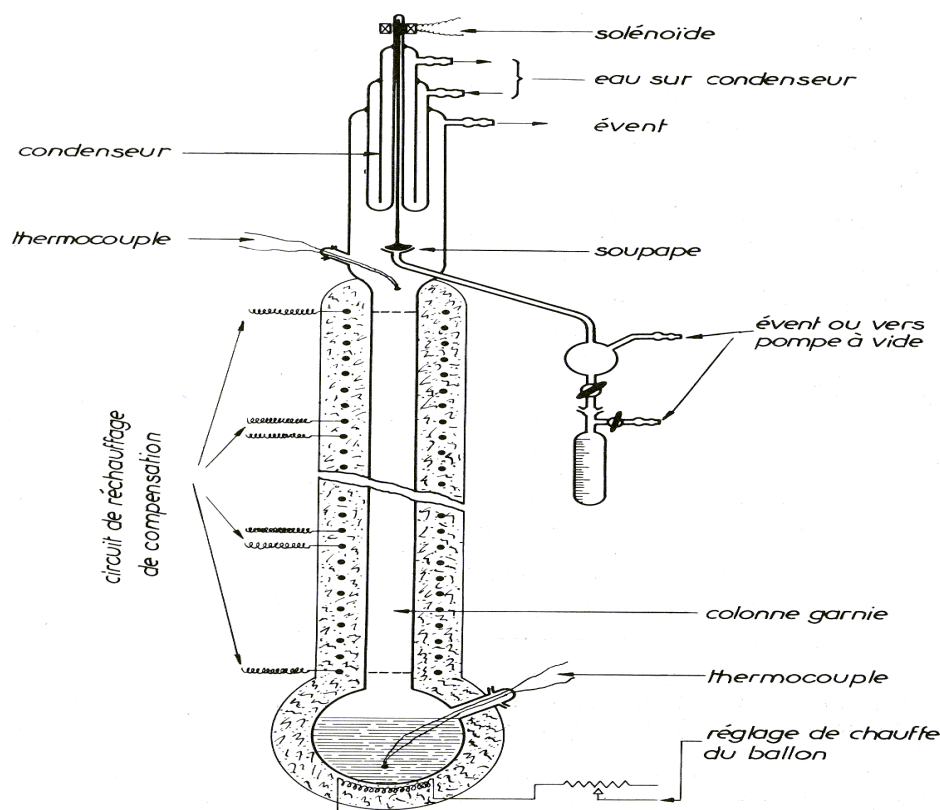


Figure 1.1 : Appareil de la distillation TBP

VII.2 Distillation ASTM [4]

La figure (1.2) présente l'appareillage de la distillation ASTM qui comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée. L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie de du tube ; c'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 15, 20 ...90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum, puis décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation, correspondant a une recette de distillat représentant d %. Après refroidissement du ballon, on mesure la quantité de liquide résiduel, soit un résidu r %. Le bilan volumétrique de l'opération fait apparaître un poste de pertes (p %), tel que :

$$d + r + p = 100 \quad (1.11)$$

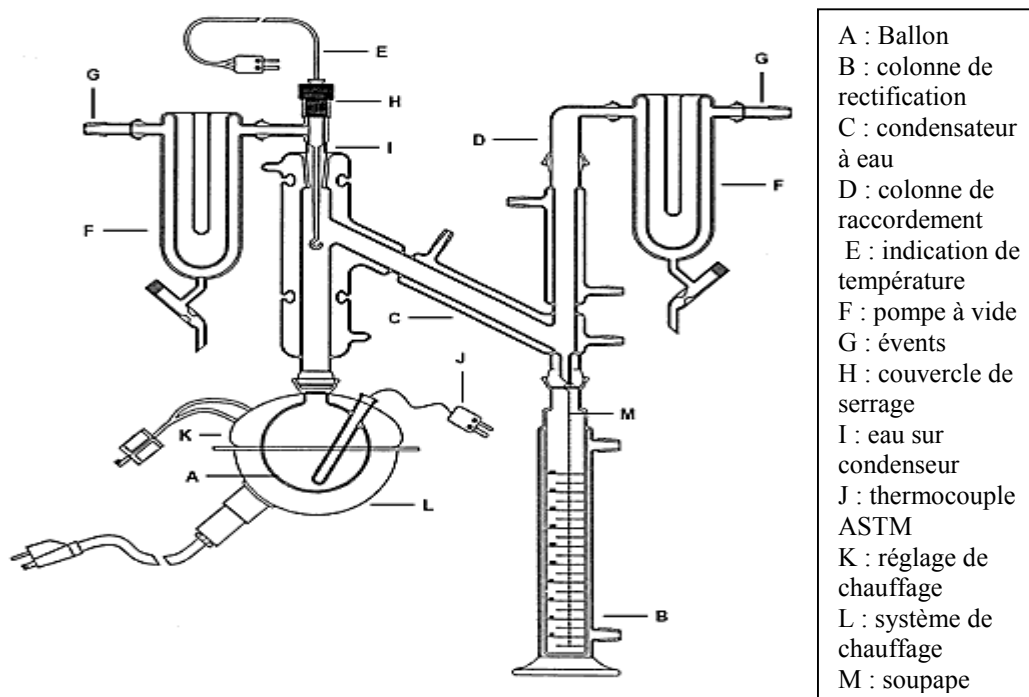


Figure 1.2 : Appareil de la distillation ASTM

VII.3 Distillation Simulée

La distillation simulée est une technique analytique qui permet, à partir du chromatogramme de l'échantillon, de tracer la courbe de distillation d'un produit pétrolier à l'aide de corrélations donnant le pourcentage distillé en fonction du point d'ébullition. Les différents composés contenus dans le produit à distiller sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse.

L'utilisation de cette technique dans les laboratoires de l'industrie pétrolière est de plus en plus répandue. Ses applications ont connu un développement très rapide dû essentiellement à l'évolution sans cesse croissante enregistrée dans le traitement de données issues des procédés analytiques. Tout ceci a conduit à un gain de temps considérable ainsi qu'à l'amélioration de la précision des résultats, comparativement aux distillations conventionnelles.

La distillation simulée s'applique à tous les types de produits pétroliers, des essences aux résidus. De nombreuses procédures sont disponibles et ne cessent d'être améliorées. Elle fait l'objet de la norme ASTM D3710 pour les produits dont le point final est inférieur à 260°C et la norme ASTM D2887 pour les produits dont les points d'ébullition sont supérieurs à 38°C et des points finaux de 538°C au maximum. [8]

VIII Raffinage du pétrole brut

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en œuvre pour transformer et traiter le pétrole brut au moindre coût, et fabriquer toute une gamme de produits : essence, diesel, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie,

carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc. Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire, en laboratoire, permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un nouveau pétrole brut. Ainsi, un brut "léger", c'est-à-dire de faible densité, produira plus d'essence ; un brut "lourd" produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes.

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstitution des molécules du pétrole brut en vue de la fabrication des produits désirés.

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

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

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ses schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux

spécifications, d'où l'importance de pouvoir prévoir les rendements en divers produits et leurs qualités. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées. A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes expérimentales et ce, particulièrement dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables. [10]



Chapitre 2

Les propriétés physiques des
hydrocarbures et de leurs
mélanges

I Introduction

La détermination des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges, fait appel à des techniques expérimentales. Cependant, la plupart de ces mesures exigent un temps de manipulation plus ou moins long et surtout un coût onéreux des équipements requis. A cet effet ces techniques sont souvent remplacées par des méthodes prédictives (corrélations et approches graphiques) pour estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût.

Dans ce chapitre nous proposons quelques corrélations permettant le calcul de certaines propriétés critiques, thermiques, de transport, optiques et thermodynamiques.

II Les propriétés critiques

Le terme « critique » a été proposé par Andrews (1869, 1876, 1887) dans ses travaux sur les propriétés du dioxyde de carbone. Les travaux de Van Der Waals (1873) et le développement de la loi des états correspondants furent le point de départ d'une multitude de méthodes expérimentales visant à mesurer les propriétés critiques des corps purs et des mélanges.

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

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

Le point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur. La séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point où la chaleur de vaporisation est nulle. [4], [9]

II.1 Température critique

Nous citons quelques corrélations d'estimation de la température critique :

➤ Cas des corps purs

a) Corrélacion de Joback [22]

$$T_c (K) = T_b \left[0.584 + 0.965 \left\{ \sum_k N_k (tck) \right\} - \left\{ \sum_k N_k (tck) \right\}^2 \right]^{-1} \quad (2.1)$$

$\sum N_k (tck)$: la somme des contribution de groupements ;

T_b : température d'ébullition en kelvin.

b) Corrélacion de Lee et Kesler [23]

Lee et Kesler proposent la corrélation suivante pour l'estimation de la température critique :

$$T_c = 189.8 + 450.6 * SpGr + (0.4244 + 0.1174 * SpGr) * T_b + (0.1441 - 1.0069 * SpGr) * 10^5 / T_b \quad (2.2)$$

SpGr : specific gravity 60/60°F;

T_c : température critique en Kelvin ;

T_b : température d'ébullition en Kelvin.

➤ Cas des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières

a) Règle de Kay [24]

Les propriétés pseudo-critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay :

$$T_{Pc} = \sum X_i * T_{Ci} \quad (2.3)$$

T_{Pc} : Température pseudo-critique du mélange ;

X_i : Fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange ;

T_{Ci} : Température critique de l'hydrocarbure i.

b) Equation de Riazi-daubert [24]

Ces auteurs proposent une équation pour estimer la température pseudo-critique des fractions pétrolières en fonction de la température mean-average et de la specific gravity.

$$T_{Pc} = 24.2787 * T_{mav}^{0.58848} * SpGr^{0.3596} \quad (2.4)$$

T_{mav} : température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

II.2 Pression critique

Pour l'estimation de la pression critique des hydrocarbures et les fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs :

➤ Cas des corps purs

a) Corrélation de Riazi – Daubert [23]

$$P_c(\text{bar}) = 5.53027 * 10^7 * T_b^{-2.3125} * SpGr^{2.3201} \quad (2.5)$$

P_c : pression critique en bar ;
 T_b : température d'ébullition en kelvin ;
 $SpGr$: specific gravity.

b) Corrélation de Lee et Kesler [23]

Lee et Kesler proposent la corrélation suivante pour l'estimation de la pression critique :

$$\ln P_c = 5.689 - 0.0566 / SpGr - (0.43639 + 4.1216 / SpGr + 0.21343 / SpGr^2) \times 10^{-3} \times Tb + \\ (0.47579 + 1.182 / SpGr + 0.15302 / SpGr^2) \times 10^{-6} \times Tb^2 - \\ (2.4505 + 9.9099 / SpGr^2) \times 10^{-10} \times Tb^3 \quad (2.6)$$

$SpGr$: specific gravity 60/60°F ;

P_c : pression critique en bar ;

T_b : température d'ébullition en Kelvin.

➤ Cas des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières

- Règle de Kay [24]

$$P_{pc} = \sum X_i * P_{ci} \quad (2.7)$$

P_{pc} : pression pseudo-critique du mélange ;

X_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange ;

P_{ci} : pression critique de l'hydrocarbure i.

II.3 Volume critique

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour l'estimation du volume critique des hydrocarbures et des fractions pétrolières, les plus utilisées sont citées ci-après :

a) Méthode de Lydersen [24]

Lydersen a proposé une relation basée sur les contributions de groupes :

$$V_c = 40 + \sum \delta V_i \quad (2.8)$$

V_c : volume critique du mélange (cm³/mole) ; $\sum \delta V_i$: contribution des groupements i.

Cette méthode estime le volume critique avec un pourcentage de déviation moyenne de l'ordre de 3.3 %.

b) Méthode de Watanasiri, Owens et Starling [24]

Ces auteurs ont proposés la relation suivante :

$$\ln V_c = 80.4479 - 129.8083 * SpGr + 63.1750 * SpGr^2 - 13.1750 * SpGr^3 \\ + 1.10108 \ln M + 42.1958 \ln SpGr \quad (2.9)$$

V_c : volume critique (cm³/g.mol).

III Les propriétés thermiques

III.1 Température d'ébullition

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide à une température bien déterminée. A la pression atmosphérique (1.013 bars abs), cette température est appelée température normale d'ébullition.

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

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

a) Corrélation de Joback et Reid [10]

Ces auteurs ont établi une équation simple basée sur le principe de contribution de groupes de la forme :

$$T_b = 198 + \sum n_i \cdot \Delta T_{bi} \quad (2.10)$$

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

b) Corrélation de Riazi-Daubert [23]

$$T_b = 3.76587 \left[\exp(3.7741 \times 10^{-3} M + 2.98404 SpGr - 4.25288 \times 10^{-3} M \cdot SpGr) \right] M^{0.40167} \cdot SpGr^{-1.58262} \quad (2.11)$$

Cette corrélation est utilisée pour les hydrocarbures et les fractions pétrolières avec :

$M \in [70-300]$.

III.2 Tension de vapeur

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température, spécifique de chaque corps pur. [4]

Certains auteurs ont proposé des corrélations donnant la tension de vapeur des corps purs et de leurs mélanges.

a) Equation d'Antoine [16]

$$\log T_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.12)$$

T_v : tension de vapeur en mmHg ;

A, B, C : coefficients d'Antoine, qui ont été déterminés pour un grand nombre de composés organiques ;

T : température en °C.

b) Equation de Kalkwarf [16]

$$\log T_v = A + \frac{B}{T} + C \log T + \frac{DT_v}{T^2} \quad (2.13)$$

T_v : tension de vapeur ;

T : température en Kelvin ;

A, B, C et D : des constantes expérimentales.

III.3 Température de congélation

La température à laquelle un liquide demeure immobile lorsqu'il est refroidi dans une éprouvette inclinée de 45° est appelée température de congélation.

Cette caractéristique est en relation directe avec la teneur en paraffines d'un produit pétrolier. Sa connaissance est indispensable lors du pompage des produits et plus particulièrement en période d'hiver.

Pour estimer la température de congélation des hydrocarbures, il existe plusieurs corrélations parmi lesquelles:

a) Equation de Joback [25]

Pour une approximation de cette propriété, Reid et al (1987), dans leurs ouvrage sur les propriétés des gaz et des liquides, recommandent d'utiliser la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) qui a fournit une erreur moyenne de 11% lorsqu'elle a été testée sur 388 composés organiques.

$$T_{cg} = 122 + \sum \delta T_{cg} \quad (2.14)$$

Avec:

T_{cg} : Température de congélation (K) ;

δT_{cg} : Incrément évalué par sommation des contributions de groupes d'atomes.

b) Equation de Riazi et El-Sahhaf [26]

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

$$T_{cg} = a - e^{(b + cM^d)} \quad (2.15)$$

Avec:

T_{cg} : Température de congélation (K) ;

M : Masse moléculaire ;

a, b, c et d : Constantes dépendant de la famille chimique.

c) Equation de Constantinou et Gani [3]

Constantinou et Gani ont proposé une relation permettant de calculer la température de congélation des hydrocarbures qui nécessite la connaissance de la structure chimique :

$$\exp\left(\frac{T_{cg}}{102,425}\right) = \sum \delta T_{cg} \quad (2.16)$$

T_{cg} : Température de congélation (K) ;

δT_{cg} : Incrément évalué par sommation des contributions de groupes d'atomes.

III.4 Enthalpie de vaporisation

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

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

Pour estimer l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures, il existe plusieurs corrélations parmi lesquelles :

➤ **Cas des corps purs****a) Méthode de Basarova et Svoboda (1995) [27]**

Svoboda et Dockalova (1990) ont proposé une équation de contribution de groupes qui permet d'estimer la chaleur de vaporisation en fonction de la température réduite. Une extension de cette méthode à d'autres types de composés a été effectuée par Basarova et Svoboda (1995) qui proposent d'utiliser l'expression suivante :

$$\Delta H_v = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r) \quad (2.17)$$

Les termes A et α sont exprimés en terme de contribution de groupes :

$$A = \sum v_j * p_j (A) ;$$

$$\alpha = \sum v_j * p_j (\alpha) ;$$

T_r : température réduite.

b) Méthode de Ma et Zhao (1993) [28]

Ils ont proposé une équation de contribution de groupes :

$$\Delta S_{vb} = \Delta H_{vb} / Tb = A + \sum n_i \Delta_i \quad (2.18)$$

Avec :

A= 86,9178 ;

ni : nombre de groupements i ;

Δi : la contribution de groupements i.

c) Corrélacion Reidel (1954) [29]

$$\Delta H_{vb} = 1.093RT_b \left(\frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_b/T_c} \right) \quad (2.19)$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits (8.314 j/mole.k) ;

Tb : la température d'ébullition (k) ;

Pc : la pression critique (bar) ;

Tc : la température critique (k).

d) Corrélacion de Vetere (1995) [29]

$$\Delta H_{vb} = 4.1868T_b \left(8.27 + 4.20 \log_{10} T_b + \frac{0.0068T_b}{M} + \frac{0.0009T_b^2}{M} \right) \quad (2.20)$$

M : masse molaire (g/mole) ; Tb : température d'ébullition en K.

e) Corrélacion de Liu (2001) [29]

$$\Delta H_{vb} = RT_b \left(\frac{T_b}{220} \right)^{0.0627} \times \left(\frac{(1 - T_b/T_c)^{0.38} \ln(P_c/P_a)}{1 - Tb/Tc + 0.38(T_b/T_c) \ln(T_b/T_c)} \right) \quad (2.21)$$

Avec :

Pa: pression atmosphérique (1.013 bars) ; Pc : pression critique en bar ;

Tb : température d'ébullition (K) ; Tc : température critique (K).

f) Corrélacion de Riazi-Daubert (1987) [23]

$$\Delta H_{vb} = a\theta_1^b \theta_2^c \quad (2.22)$$

θ₁, θ₂ : sont des couples de paramètres ;

a, b, c : des constantes donnés dans ce tableau :

θ ₁	θ ₂	a	b	c
Tb (k)	SG	37.32315	1.14086	9.77089 x 10 ⁻³
Tb (k)	I	39.7655	1.13529	0.024139
M	I	5238.3846	0.5379	0.48021

➤ Cas des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières

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

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

Enfin, des méthodes graphiques sont fournies par Nelson (1958), Maxwell (1961) et Wuithier (1972) pour la prédiction des enthalpies de vaporisation à différentes températures. Elles nécessitent la connaissance de la température moyenne d'ébullition et de la specific- gravity de la fraction. [10]

IV Les propriétés de transport

IV.1 Densité

La mesure de la densité fait l'objet des normes : NF T 60-101 pour les produits courants et T 66-007 pour les produits bitumineux. La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids du même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à 4 °C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. La densité légale en France se mesure à 20 °C et a pour symbole :

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}} = \text{masse volumique} \quad (2.23)$$

Pour les mesures précises de densité, correspondant à quatre décimales exactes, on utilisera de préférence le pycnomètre (méthode du flacon) ou encore la balance de précision équipée d'un plongeur. [4]

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

$$\text{SpGr} = 1.001 d_4^{15} \quad (2.24)$$

Les Américains utilisent également ; pour mesurer la densité, le degré A.P.I. définie par l'American Petroleum Institute, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity : [23]

$$^{\circ}\text{A.P.I} = \frac{141.5}{\text{SpGr}(\text{à } 60^{\circ}\text{F})} - 131.5 \quad (2.25)$$

- Equation de Rackett [30]

L'équation de Rackett est la plus connue en ce qui concerne l'estimation de la densité du liquide saturé, elle est de la forme :

$$\frac{1}{\rho_s} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (2.26)$$

ρ_s : masse volumique du liquide saturé (g/cm³) ;

V_c : Volume critique (cm³/g) ;

T_r : température réduite (T/T_c) ;

Z_c : facteur de compressibilité.

IV.2 Masse molaire

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

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

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

Nous disposons également de plusieurs corrélations permettant d'estimer la masse molaire des hydrocarbures tel que :

a) Méthode de Riazi-Daubert [23]

Riazi et Daubert ont proposé une équation qui permet d'estimer la masse molaire des hydrocarbures :

$$M = 1.6607 \times 10^{-4} \times T_b^{2.1962} \times SpGr^{-1.0164} \quad (2.27)$$

b) Equation de Huang [15]

Cette équation donne une relation entre la masse molaire, la température d'ébullition, l'indice de corrélation et la densité :

$$M = 7.7776 * 10^{-6} (T_b)^{2.1197} \times (I)^{-2.089} \times (d_4^{20}) \quad (2.28)$$

L'erreur constatée est de 4 à 5 %

T_b : température d'ébullition en ° R ;

I : indice de corrélation.

La masse molaire des mélanges finis peut être calculée en utilisant la règle de Kay en pourcentages molaires.

Dans le cas des fractions pétrolières, il est possible d'estimer leur masse molaire en admettant l'additivité des masses molaires de la paraffine, le naphène et l'aromatique

hypothétiques de mêmes masses molaires ou températures d'ébullition que la fraction pétrolière.

IV.3 Volume molaire [10]

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

$$V_M = \frac{M}{d_4^T} \quad (2.29)$$

Le volume molaire des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone et, à même nombre de carbone, il diminue des paraffines aux aromatiques, les naphthéniques possédant des volumes intermédiaires.

Pour estimer le volume molaire des hydrocarbures, il existe plusieurs corrélations parmi lesquelles :

a) Méthode de Constantinou, Gani et O'Connell (1995)

Ces auteurs ont établi une méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume molaire à 298K. Leur équation est de la forme :

$$V_M = 0.01211 + \sum \Delta V_{Mi} \quad (2.30)$$

b) Corrélation de Skander, Souahi et Chitour (2000)

Ces auteurs ont proposé une corrélation en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ pour l'estimation des volumes molaires au point d'ébullition des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes :

$$V_M = a + b.N_c \quad (2.31)$$

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

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

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

IV. 4 Tension superficielle

Les molécules situées à la surface d'un liquide en équilibre avec une phase gazeuse, sont soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur du liquide. La

surface de séparation est ainsi soumise à une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle.

Il existe des corrélations permettant de calculer cette propriété, nous citons les équations les plus courantes :

a) Equation de Brock et Bird [31]

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

$$\sigma = P_C^{2/3} T_C^{1/3} (0,133 \alpha_C - 0,281) (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.32)$$

Où α_C est appelé paramètre de Reidel (1954) et donné par la relation:

$$\alpha_C = 0,9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_C}{1 - T_{br}} \right) \quad (2.33)$$

Avec:

σ : Tension superficielle (dyn/cm) ;

P_C : Pression critique (atm) ;

T_C : température critique (K) ;

T_r : Température réduite ;

Les erreurs commises par cette méthode atteignent 5 à 10%.

b) Equation de Riazi et El-Sahhaf [26]

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour l'estimation de la tension superficielle des n-alcane, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction de la masse molaire.

$$\sigma = a - e^{(b + cM^d)} \quad (2.34)$$

Avec:

σ : Tension superficielle (dyn/cm) ;

M : Masse moléculaire ;

a, b, c et d : Constantes dépendant de la famille chimique.

L'écart moyen absolu ne dépasse pas les 1,7 %.

La tension superficielle d'un mélange n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des composants vue que la composition de la surface est différente de celle à l'intérieur du liquide. Généralement, la tension superficielle d'un mélange est inférieure à celle calculée en pondérant les tensions superficielles des constituants en fractions molaires. Un calcul plus adapté consiste à utiliser la corrélation de Macleod - Sugden appliquée aux mélanges. Dans ce cas, il est recommandé d'utiliser les corrélations donnant le Parachor qui

peut être calculé par les équations établies par Ahmed (1989), Fanchi (1990) ou encore Katz et Firoozabadi (1978). [10]

IV. 5 Viscosité

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

La viscosité cinématique μ est le rapport de la viscosité absolue à la masse volumique mesurée à la même température. Elle s'exprime en m^2/s et plus couramment en mm^2/s ou centistoke (cSt). [10]

Parmi les équations empiriques proposées pour estimer la viscosité des corps purs, nous citons :

- Equation d'Orrick-Erbar

La méthode de Orrick-Erbar relie la viscosité à la densité, la température et la masse moléculaire ; elle est dérivée de l'équation d'Antoine :

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (2.35)$$

Ils emploient la technique de contribution de groupes pour estimer les constantes A et B.

$$A = - (6,95 + 0,21 * n) + CG.$$

$$B = (275 + 99 * n) + CG.$$

Avec:

η_L : Viscosité liquide (cP) ;

ρ_L : Masse volumique du liquide à 20°C (g/cm^3) ;

M : Masse moléculaire ;

T : Température (K) ;

CG : Contribution de groupes (données dans des tables) ;

n : Nombre d'atomes de carbone. [32]

Cette méthode est valable pour les liquides purs à température modérée. L'équation a été testée sur 188 liquides organiques, l'erreur maximale est de 15%.

Des corrélations empiriques liant la viscosité cinématique des pétroles bruts et des fractions pétrolières à d'autres paramètres physiques ont également été établies. Parmi elles, nous citons celle de Amin et Madox (1980) qui ont proposé une corrélation basée sur une modification de l'équation d'Eyring (1936) dans laquelle les constantes A et B sont en fonction du point d'ébullition et du facteur de caractérisation de Watson. [10]

V Les propriétés optiques

V.1 Indice de réfraction [24]

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

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} \quad (2.36)$$

On peut facilement mesurer l'indice de réfraction au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'ABBE. L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle on fait la détermination de la longueur d'onde de la lumière. En général, elle est faite par rapport à la raie jaune du sodium D = 589.3 nm à 20°C.

Pour l'estimation de l'indice de réfraction des hydrocarbures, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs :

a) Corrélation de Skander-Chitour [1]

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.37)$$

Avec :

N : nombre d'atomes de carbone ;

a, b, c, d: sont des constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures :

Famille	a	b	c	d
Paraffine	1,0383849	0,43547681	1,9777596	-1,1058713
Naphtènes	1,4044036	0,063993849	8,998799	-2,1008282
Aromatiques	1,4795363	0,032544169	7,6142466	2,7867861

b) Corrélation de Riazi-Daubert [33]

A partir de la connaissance de l'indice de corrélation, Riazi et Daubert ont proposé la corrélation suivante :

$$n_D^{20} = \left[\frac{2I + 1}{I - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

L'indice de réfraction des mélanges simples peut être déterminé par une simple pondération molaire des indices des différents constituants. Enfin, s'agissant des fractions pétrolières, la corrélation de Lipkin et Martin est valable. De même qu'il est possible de déterminer une valeur moyenne de cette propriété connaissant les indices de réfraction des hydrocarbures moyens représentatifs des trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques et le pourcentages de chacune des trois familles dans le mélange. [10]

V.2 Indice de corrélation

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

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \quad (2.39)$$

Etant donné son caractère discriminant par rapport aux différentes familles d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut, ce paramètre a été introduit comme critère d'identification de la nature chimique. Les variations de cet indice à l'intérieur des trois principales familles d'hydrocarbures rencontrées dans les pétroles bruts sont les suivantes :

Paraffines : 0.267 - 0.273

Naphènes : 0.278 - 0.308

Aromatiques : 0.298 - 0.362

Les indices de corrélation peuvent être obtenus à partir de la définition, si les indices de réfraction sont disponibles. D'autres corrélations ont été proposées, dont les plus connues sont données ci-après :

- Corrélation Huang (1977) [24]

Pour $M < 200$

$$I = 3.58 \times 10^{-3} \times T_b^{1.0147} \times \left[\frac{M}{d_4^{20}} \right] - 0.4787 \quad (2.40)$$

Pour $M > 200$

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_b^{1.09} \times \left[\frac{M}{d_4^{20}} \right] - 0.3984 \quad (2.41)$$

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

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

$$I = 0.3824 T_{mav}^{-0.02269} SpGr^{0.9182} \quad (2.42)$$

VI Les propriétés thermodynamiques

VI.1 Capacité calorifique [16]

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

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.43)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.44)$$

H est l'enthalpie ;

U est l'énergie interne.

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

On définit aussi la chaleur spécifique dans les conditions de saturation notée C_{sat} . A une température inférieure à la température d'ébullition et à une pression proche de l'atmosphère, la chaleur spécifique dans les conditions de saturation, et la chaleur spécifique à pression constante sont pratiquement identiques, cependant de grandes différences apparaissent près du point critique.

Une augmentation de pression augmente la chaleur spécifique, particulièrement près du domaine critique, de même une augmentation de température augmente la chaleur spécifique des liquides et des vapeurs. Dans un domaine large de température la variation peut être évaluée, notamment en utilisant la règle de Simpson pour déterminer la chaleur spécifique moyenne.

La chaleur spécifique des liquides varie avec la température et peut être exprimée par la corrélation quadratique de la forme :

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + \dots \quad (2.45)$$

C_p : chaleur spécifique du liquide en $\text{cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$;

A, B, C et D sont des constantes propres à chaque substance dont les valeurs sont données dans les tables. Les déviations varient de 1 à 3%.

Pour l'estimation de la chaleur spécifique des hydrocarbures, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs :

a) Corrélation de San José et Reid [16]

San José et Reid proposent une corrélation permettant d'estimer la chaleur spécifique des liquides dans un intervalle de température compris en moyenne entre 100 et 500 °R, et ceci pour 300 hydrocarbures :

$$C_p = A + B.T + C.T^2 \quad (2.46)$$

T : température en K ;

A, B et C : constantes de corrélation pour chaque corps pur ;

C_p : est la chaleur spécifique des liquides à la température T.

b) Chaleur spécifique des corps purs au dessous de leur température d'ébullition d'après l'API PR 44 [16]

D'une façon générale, les chaleurs spécifiques des n-paraffines sont supérieures à celles des isoparaffines, oléfines et naphtènes et aromatiques. L'API PR 44 rapporte une corrélation donnée à la fois de façon numérique et sous forme de nomogramme. La chaleur spécifique des hydrocarbures au delà du pentane est donnée par :

$$C_p = 0.740 + F(0.02N - 0.10) \quad (2.47)$$

C_p : la chaleur spécifique à l'état liquide à une température inférieure à la température normale d'ébullition ;

N : nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure ;

F : facteur compris entre 0 et 1.

c) Méthode de Rihani et Doraiswamy [16]

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

$$C_p^0 = \sum n_i a_i + \left(\sum n_i b_i\right)T + \left(\sum n_i c_i\right)T^2 + \left(\sum n_i d_i\right)T^3 \quad (2.48)$$

Ou n_i représente le nombre de type i ;

a, b, c, d : contributions de groupes données dans des tableaux.

d) Méthode de Skander et Chitour [10]

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour estimer cette propriété à l'état standard en fonction du nombre de groupements -CH₂- dans le cas des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. Ces équations ont pour expression :

$$C_p^0 = a + b.N_c + c.N_c^2 + d.N_c^3 \quad (2.49)$$

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

e) Corrélation de Joback [34]

Joback a proposé une corrélation de contribution de groupes pour estimer la chaleur spécifique des hydrocarbures en fonction de la température :

$$C_p = \left(\sum_j n_j \cdot \Delta a - 37.93 \right) + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta b + 0.21 \right) T + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta c - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta d + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (2.50)$$

C_p : chaleur spécifique (J/mol.K) ;

n_j : nombre de groupements de type j ;

Δ : Contribution de groupes ;

T : température en Kelvin.

Les différentes contributions de groupes de la corrélation de Joback sont données dans le tableau suivant :

Contributions des familles non cycliques	Δa	Δb	Δc	Δd
-CH ₃	1.95 E+1	-8.08 E-3	1.53 E-4	- 9.67 E- 8
-CH ₂ -	-9.09 E-1	9.50 E-2	-5.44 E- 5	1.19 E- 8
-CH<	-2.30 E+1	2.04 E-1	-2.65 E- 4	1.20 E- 7
>C<	-6.62 E+1	4.27 E-1	-6.41 E- 4	3.01 E- 7
=CH ₂	2.36 E+1	-3.81 E-2	1.72 E- 4	-1.03 E- 7
=CH-	-8.0	1.05 E-1	-9.63 E- 5	3.56 E- 8
=C<	-2.8/ E+1	2.08 E-1	-3.06 E- 4	1.46 E- 7
=C=	2.74 E+1	-5.57 E-2	1.01 E -4	-5.02 E- 8
≡CH	2.45 E+1	-2.71 E-2	1.11 E -4	-6.78 E- 8
≡C-	7.87	2.01 E-2	-8.33 E- 6	1.39 E- 9
Contributions des familles cycliques				
-CH ₂ -	-6.03	8.54 E-2	-8.00 E- 6	-1.80 E- 8
-CH<	-2.05 E+1	1.62 E-1	-1.60 E- 4	6.24 E- 8
>C<	-9.09 E+1	5.57 E-1	-9.00 E- 4	4.69 E- 7
=CH-	-2.14	5.74 E-2	-1.64 E- 6	-1.59 E- 8
=C<	-8.25	1.01 E-1	-1.42 E- 4	6.78 E- 8

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

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

Lee et Kesler (1976) et l'API (1983) proposent également des méthodes de calcul de la capacité calorifique isobare des fractions pétrolières pris à l'état de gaz parfaits à différentes températures. [10]



Chapitre 3

Etablissement de nouvelles
corrélations de contribution de
groupes

I Introduction

Les propriétés thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges ont fait l'objet de plusieurs centaines de corrélations dont le but principal est d'arriver à cerner au maximum les propriétés des mélanges, et particulièrement celles des pétroles bruts et de leurs fractions.

Dans ce chapitre nous avons tenté de donner un petit aperçu sur les méthodes de calcul et plus particulièrement les méthodes dites de contribution de groupes.

II Méthodes empiriques classiques

La caractérisation des pétroles bruts consiste principalement en la détermination de leurs propriétés physico-chimiques, fait appel à des techniques expérimentales. Cependant, dans la majeure partie des cas, ces méthodes présentent des limitations, à savoir la complexité de leur mise en œuvre, le temps de manipulation plus ou moins long et surtout le coût onéreux des équipements requis pour effectuer ces mesures. A cet effet ces techniques sont souvent remplacées par des méthodes prédictives (corrélations et approches graphiques) pour estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût.

Les méthodes empiriques classiques qui donnent les propriétés des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience comme la densité, indice de réfraction et la température d'ébullition. [3]

III Méthodes des états correspondants

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose très souvent sur la loi des états correspondants, soit de manière explicite, comme lorsqu'on applique la méthode de Lee et Kesler, soit implicitement lorsqu'on utilise une équation d'état dont les paramètres sont corrélés en fonction, par exemple, de la température réduite et du facteur acentrique.

Cette loi s'applique en premier lieu aux corps purs, mais, en fait, elle a été étendue aux mélanges. Utilisée dans des limites raisonnables, elle est d'une valeur inestimable ; il convient cependant de se garder d'extensions abusives. On ne peut l'appliquer aux composés polaires. Son extension à des composés de haut poids moléculaires est sujette à caution et il conviendrait, dans ce cas, d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule, et, bien entendu, de tenir compte de la taille et de la forme de celle-ci. Il faut également rappeler que l'on ne dispose pas toujours des paramètres (coordonnées critiques) nécessaires, soit qu'ils n'aient pas été mesurés, soit qu'ils se situent dans une zone de températures où la molécule se dissocie. Il faut alors les prédire, à l'aide des corrélations propriétés- structure. [35]

IV Méthodes de contribution de groupes

On rassemble sous le terme de "méthodes de contribution de groupes" l'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules.

Les méthodes de contribution de groupes permettent un calcul rapide et simple de différentes grandeurs thermodynamiques des substances pures ou des mélanges.

IV.1 Principe

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

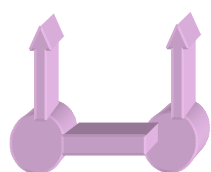
Cette correspondance établie, il découle que chaque liaison, atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule donnée, apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Ceci suggère que toute propriété macroscopique d'une substance peut être calculée à partir des contributions des groupements chimiques constituant la molécule.

Les méthodes basées sur ce concept portent le nom de méthodes de contribution de groupes et ont pour objectif principal de rapporter les propriétés des corps purs à leurs structures moléculaires. [3]

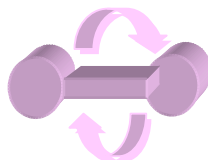
IV.2 Fondement thermodynamique

Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

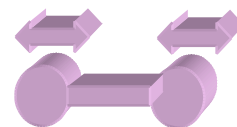
La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie. Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques ε_i des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



Translation



Rotation



Vibration

La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (3.1)$$

Où n_i représente le nombre de molécules occupant le niveau ε_i .

En utilisant la relation de proportionnalité entre n_i et la constante de Boltzman et en posant

$$Q = \sum e^{-\varepsilon/kT} \quad (3.2)$$

On arrive à démontrer que l'énergie interne ainsi que toutes les fonctions thermodynamiques qui en découlent sont liées à la fonction de partition Q de la manière suivante :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (3.3)$$

Q représente la fonction de partition totale. Elle est liée aux fonctions de partition relatives aux différents mouvements de translation, rotation et vibration de la molécule par la relation :

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} \quad (3.4)$$

Les deux premiers termes sont fonction des paramètres caractéristiques de la molécule (masse moléculaire dans le cas du mouvement de translation, symétrie et moment d'inertie dans le cas des mouvements de rotation). Quand aux mouvements de vibration, la fonction de partition correspondante est une fonction des fréquences de vibration.

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire. En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concerné différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.

[35]

IV.3 Corrélations de contribution de groupes

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

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

expérimentales. Cette dernière doit en effet, permettre un bon lissage des données expérimentales et extrapoler convenablement les propriétés aux composés à grande masse moléculaire.

Parmi ces corrélations, les plus simples sont celles établies pour des séries homologues de composés chimiques et qui lient les propriétés en fonction de la longueur de la chaîne.

D'autres, plus élaborées, décomposent la valeur d'une propriété donnée en contributions qui sont attribuées aux différents groupes constitutifs de la molécule. Il s'agit là d'une approche particulièrement intéressante du fait qu'elle permet de ramener le traitement d'un très grand nombre de composés chimiques à celui d'un nombre nettement plus restreint de groupements chimiques rencontrés dans la plupart des composés organiques.

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

C'est dans un tel contexte que se place une série de travaux menés par divers auteurs tels que Benson et al. (1969), Rihani et Doraiswamy (1965) pour la prédiction des propriétés thermodynamiques, ou encore Lydersen (1955), Joback (1984), Ambrose (1980), Klineciewicz et Reid (1984), Constantinou et Gani (1994, 1995) dans le cas des propriétés critiques, etc.

L'extension de ce concept aux mélanges a été suggérée pour la première fois par Langmuir (1925) et depuis, plusieurs méthodes ont été développées pour l'estimation des propriétés des mélanges et plus particulièrement les grandeurs d'excès et les coefficients d'activité. Les méthodes les plus connues sont, sans nul doute, la méthode proposée par Abrams et Prausnitz (1975) et connue sous le nom de méthode UNIFAC et, la méthode ASOG développée par Derr et Deal (1969). Ces deux méthodes font intervenir dans leurs expressions la différence de taille et de forme des constituants d'un mélange par le biais d'un terme dit combinatoire et, des interactions entre groupes différents par l'intermédiaire d'un terme résiduel. Les deux méthodes sont similaires de part leur principe, elles diffèrent par la définition des groupes et les modèles utilisés pour exprimer les termes combinatoire et résiduel. Elles présentent des limitations quant à leur applicabilité aux systèmes dont les constituants présentent une trop grande différence de volumes molaires, malgré la prise en compte, dans le modèle, de ce facteur par le terme combinatoire. [10]

V Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

V.1 Introduction

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

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

- l'enthalpie de vaporisation normale ;
- l'entropie de vaporisation normale ;
- la chaleur spécifique à différente température.

V.2 Démarche suivie

La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après :

1^{ère} Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter la banque TRC (1994) développée par The Thermodynamic Research Center de l'Université de Houston au Texas.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs de propriétés étudiées pour des hydrocarbures de différentes familles chimiques : normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

2^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux

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

Tableau 3.1 : Différents groupements structuraux

Groupements structuraux	Caractéristiques
-CH ₃ -CH ₂ -	Normales paraffines
-CH< >C<	Paraffines ramifiées
=CH ₂ =CH- =C< =C=	Alcènes (ou oléfines)
≡CH ≡C-	Alcynes

Pour les facteurs correctifs, dans notre travail nous n'avons retenu que les corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.

3^{ème} Etape : Définition des groupements principaux d'interactions

La démarche suivie pour introduire les termes d'interactions dans la corrélation de contribution de groupes est la suivante :

- 1- Ecrire la formule semi développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.
- 2- Définir les termes principaux d'interactions, Les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques (à titre d'exemple, normale paraffine C₅H₁₂) et leurs groupements.
 - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH₃- et -CH₂- , dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]
 - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B- et -B-B-B- ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
- 3- Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille.

4^{ème} Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

Dans notre cas, pour établir nos corrélations, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée F(θ) reliant la propriété θ et les contributions Δθ_i et Δθ_j des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type i et j, tel que le montre l'équation 3.5 suivante:

$$F(\theta) = a + b\left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j\right) + c\left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j\right)^n + d\left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j\right)^m \quad (3.5)$$

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau 3.2. Les paramètres a, b, c, d, m, n et p sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot 8.0).

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

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

Tableau 3.2 : Différentes formes de l'équation F (θ).

$\theta = b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (1)
$\text{Exp} (\theta / p) = b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (2)
$(1 / \theta)^p = b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (3)
$(M / \theta) = b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (4)
$(T_b / \theta) = b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (5)
$\theta = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (6)
$\text{Exp} (\theta / p) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (7)
$(1 / \theta)^p = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (8)
$(M / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (9)
$(T_b / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	Equation (10)
$\theta = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	Equation (11)
$\text{Exp}(\theta / p) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	Equation (12)
$(1 / \theta)^p = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	Equation (13)
$(M / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	Equation (14)
$(T_b / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	Equation (15)
$\theta = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	Equation (16)
$\text{Exp}(\theta / p) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	Equation (17)
$(1 / \theta)^p = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	Equation (18)
$(M / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	Equation (19)
$(T_b / \theta) = a + b * (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d (\sum n_i . \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	Equation (20)

5^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt testées, nous avons retenu, dans une première phase, et pour chacune des propriétés étudiées, les équations ayant fourni, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures. Dans une seconde phase, nous avons appliqué aux équations présélectionnées le deuxième critère de sélection en choisissant pour chaque propriété l'équation qui permet d'extrapoler au mieux la propriété lorsque le nombre de carbone augmente. Nous avons été amené à prendre comme références des corrélations de la

littérature, celles qui permettent d'estimer correctement les propriétés des hydrocarbures lourds.

6^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes

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

7ème Etape : Applications aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétroliers

La dernière étape consiste à appliquer les corrélations établies aux calculs des propriétés des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières en appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants.

V.3 Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions

En adaptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement des corrélations pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale et de l'entropie de vaporisation normale.

V.3.1 Enthalpie de vaporisation

Les enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque de données TRC. L'analyse des données par la régression multilinéaire, a permis de dresser le tableau 3.3 suivant dans lequel nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par rapport à la référence par les différentes formes d'équations de contribution de groupes avec interactions (CGAI) et celles enregistrées par la méthode de contribution de groupes sans interactions (CGSI) de Skander- Chitour (2004).

Tableau 3.3 : Déviations absolues moyennes (AAD) (%) enregistrées par 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupe sans et avec interactions.

Famille	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Naphtènes		Aromatiques			
Nb.points	16		296		71		60		48		491	
intervalle	C5 - C 28		C5 - C11		C5 - C20		C5 - C22		C6-C22		AAD (%)	
	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI
Eq 1	6,8	3,6	1,4	0,7	3,3	1,6	1,5	6,2	1,7	0,9	1,9	1,6
Eq 2	0,3	0,2	1,0	0,7	1,3	0,9	0,8	1,1	1,9	0,9	1,1	0,8
Eq 3	0,9	0,3	1,1	0,7	1,4	0,9	0,9	0,8	1,7	0,9	1,2	0,7
Eq 4	2,9	1,3	1,1	0,8	2,6	1,1	1,2	5,7	2,7	1,2	1,6	1,5
Eq 5	1,3	0,8	1,0	0,7	1,2	0,9	0,6	12,8	1,5	0,8	1,1	2,2
Eq 6	6,8	3,6	1,4	0,8	3,3	1,6	1,5	1,7	1,7	1,0	1,9	1,1
Eq 7	0,3	0,2	1,0	0,7	1,3	0,9	0,8	0,8	1,9	1,1	1,1	0,8
Eq 8	0,9	0,3	1,1	0,7	1,4	0,9	0,9	0,8	1,7	1,1	1,2	0,8
Eq 9	2,9	1,3	1,1	0,8	2,6	1,1	1,2	0,6	2,7	1,2	1,6	0,9
Eq 10	1,3	0,8	1,0	0,8	1,2	0,9	0,6	0,5	1,5	0,8	1,1	0,8
Eq 11	2,4	0,2	1,2	0,7	1,9	0,9	1,7	0,8	1,5	1,0	1,4	0,8
Eq 12	0,3	0,1	1,0	0,7	1,3	0,8	0,8	0,7	1,9	1,2	1,1	0,7
Eq 13	0,3	0,1	1,0	0,8	1,3	0,9	0,8	0,8	1,9	1,1	1,1	0,8
Eq 14	0,3	0,2	1,1	0,7	1,3	0,9	0,8	0,5	2,0	1,0	1,1	0,7
Eq 15	0,3	0,2	0,8	0,7	1,2	0,7	0,9	0,7	1,7	0,8	1,0	0,7
Eq 16	0,3	0,2	1,0	0,7	1,3	0,9	0,8	0,8	1,9	1,1	1,1	0,8
Eq 17	0,3	0,2	1,0	0,7	1,3	0,8	0,8	0,7	1,9	1,2	1,1	0,7
Eq 18	0,3	0,1	1,0	0,7	1,3	0,9	0,8	0,8	1,9	1,2	1,1	0,8
Eq 19	0,2	0,2	1,1	0,7	1,3	0,9	0,8	0,5	2,1	1,1	1,1	0,7
Eq 20	0,5	0,2	0,9	0,8	1,1	0,7	0,6	0,6	0,9	0,8	0,9	0,7

Le tableau 3.3 montre que les AAD enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont acceptables pour toutes les familles.

La comparaison entre la méthode de contribution de groupes avec et sans interaction, a montré que, la méthode de CGAI donne de meilleurs résultats par rapport à la méthode de CGSI pour la majorité des équations, ce qui signifie que les groupements principaux d'interactions jouent un rôle important dans la prédiction de l'enthalpie de vaporisation normale.

➤ Sélection de la meilleure corrélation

Nous avons sélectionné les équations qui ont fourni, relativement, les plus faibles écarts, à savoir les équations 10, 14, 15, 19 et 20. Nous nous sommes par la suite basés sur le pouvoir d'extrapolation ($2^{\text{ème}}$ critère de sélection) à des hydrocarbures de haut poids moléculaires des équations présélectionnées en prenant la corrélation de Riazi-D'aubert (1987) [23] comme référence. Nous avons retenu l'équation 15 (3.6) comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation normale des hydrocarbures purs pour chaque famille d'hydrocarbures.

$$Hvb = T_b / \left(a + b \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right)^m \right) \quad (3.6)$$

Ou :

T_b : Température d'ébullition de l'hydrocarbure (k) ;

$\Delta\theta_i$: les valeurs des contributions de groupements structuraux (CH₃, CH₂, CH...etc) ;

$\Delta\theta_j$: les valeurs des contributions de groupements principaux d'interaction (CH₃-CH₂-CH₂-, CH₂-CH₂-CH₂...etc) ;

n_i : nombre de groupements structuraux ;

n_j : nombre de groupements principaux d'interaction.

Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux 3.4 et 3.5 :

Tableau 3.4 : Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines et Oléfines.

N-paraffines (N-p)		I-paraffines (I-p)		Oléfines	
a	9,0817	a	-54,6937	a	8,5269
b	-0,2601	b	86,6126	b	0,6058
c	2,4086	c	-38,8244	c	2,6658
m	-0,1796	m	1,4726	m	-1,0796
-CH ₃	0,238	-CH ₃	1,2280	-CH ₃	0,0003
-CH ₂ -	0,4134	-CH ₂ -	-0,0398	-CH ₂ -	-0,2857
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	-0,5621	-CH<	-1,3040	-CH<	-0,6664
CH ₂ - CH ₂ - CH ₂	-0,3044	>C<	-2,5640	>C<	-0,2765
		CH ₃ - CH- CH ₂	-0,0018	=CH ₂	2,7436
		CH ₃ - CH- CH ₃	-0,0022	=CH-	2,6734
		CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	-0,0070	=C<	2,3889
		CH ₃ - CH ₂ - CH	-0,0107	cis	-0,1599
		CH ₃ - C- CH ₃	-0,0002	trans	-0,1743
		CH ₂ - CH ₂ - CH	0,0006	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,2877
		CH ₃ - C- CH ₂	0,0023	CH ₂ -CH ₂ -CH=	-0,0823
		CH ₂ - CH- CH ₂	0,0064	CH ₂ -CH=CH ₂	-0,0880
		CH ₃ - CH- CH	0,0007	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0762
		CH ₂ - CH ₂ - CH ₂	-0,0019	CH ₃ -CH-CH ₃	0,3404
		CH ₂ - CH- CH	0,0082	CH ₃ -CH=CH-	-0,0303
		CH ₃ - C- CH	0,0050	CH ₂ -CH=CH	-0,0741
		CH ₃ - CH ₂ - C	0,0019	CH ₃ -C=CH-	-0,0970
		CH ₂ - CH ₂ - C	0,0012	CH ₃ -C-CH ₃ -	0,1196
		CH ₃ - CH- C	-0,0012	CH ₃ -CH-CH ₂	-0,0426
		CH ₂ - C- CH ₂	0,0001	CH ₃ -C-CH ₂ -	0,0105
		CH ₂ - C- CH	0,0006	CH ₃ -CH-CH=	-0,0453

Tableau 3.5 : paramètres de la corrélation sélectionnée des Naphtènes et Aromatiques.

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	a	9,7149	Paramètres	a	8,5966
	b	-0,2709		b	-0,4301
	c	1,6662		c	3,3694
	m	0,4588		m	0,2342
Groupements Structuraux	-CH ₃	0,5749	Groupements structuraux	-CH ₃	0,0087
	-CH ₂ -	0,4087		-CH ₂ -	0,4392
	-CH<	0,5483		-CH<	0,4633
	>C<	-0,0361		>C<	-0,2875
	cis	-6,1788		=CH-	0,3180
	trans	-8,5648		=C<	-0,0744
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0123	Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=CH-	-0,2011
	CH ₂ -CH ₂ -CH	0,5541		CH-CH=C-	-0,1555
	CH ₂ -CH-CH ₂	-1,1583		CH=CH-C=	0,0723
	CH ₂ -CH-CH	1,1589		CH=C-CH=	-0,0354
	CH ₂ -CH ₂ -C	0,4819		C=CH-C=	-0,0686
	CH ₂ -C-CH ₂	-0,0361		C=C-CH=	-0,1442
	CH-CH ₂ -CH	-0,5354		C-C=CH-	0,0584
chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,6411	chaîne linéaire	C-C=C-	-0,0435
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,5961		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,4559
cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -CH _C -CH _{2C}	0,2564	cycle-chaîne linéaire	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,5127
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	-0,6411		CH ₃ -CH-CH ₂	0,0208
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	2,6034		CH ₃ -C-CH ₃	0,5711
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	1,1589		CH-CH ₂ -CH ₃	0,7192
	CH _{3R} -C _C -CH _{2C}	0,7409		CH ₃ -CH-CH ₃	0,4829
	CH _{3R} -C _C -CH _{3R}	-0,0361		Cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -C _C -CH _C =

R : radical

C : cycle

La comparaison entre les valeurs de l'enthalpie de vaporisation enregistrées par la corrélation établie (CGAI), et celles données par les tables (TRC) est illustrée graphiquement sur les figures 3.1 pour les différentes familles :

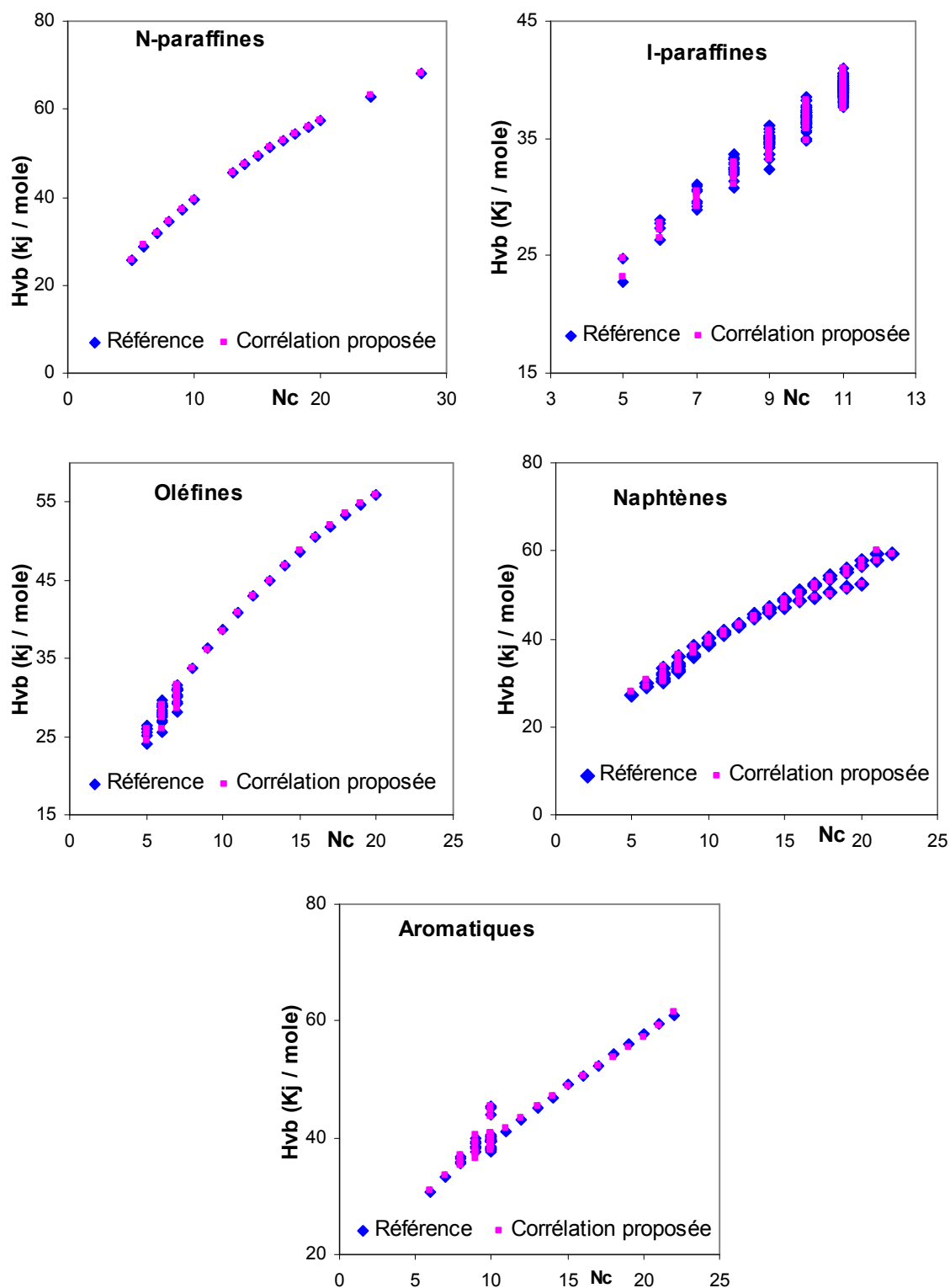


Figure 3.1 : Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des différentes familles chimiques pour l'enthalpie de vaporisation.

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature**

Pour étudier la fiabilité de la corrélation sélectionnée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation et ceux obtenus par d'autres

corrélations de la littérature. Le tableau 3.6 résume les déviations absolues moyennes (AAD) enregistrées par les différentes méthodes de calcul par rapport aux données des tables.

Tableau 3.6 : AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes.

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	
Intervalle	C5 - C 28	C5 - C10	C5 - C20	C5 - C22	C6-C22	
N. points	16	138	36	50	48	288
Corrélation proposée	0,2	1,0	0,5	0,8	0,8	0,9
Reidel [29]	3,7	1,4	2,1	2,1	3,1	2,0
Liu [29]	4,0	1,1	1,7	3,2	2,7	2,0
Basarova et Svoboda [28]	5,2	2,2	1,7	3,4	3,5	2,7
Intervalle	C5 - C 20	C5 - C11	C5 - C20	C5 - C22	C6-C22	
N. points	14	296	71	60	48	489
Corrélation proposée	0,2	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7
Ma-Zhao [28]	3,7	2,9	2,1	2,6	1,9	2,7
Intervalle	C5 - C 28	C5 - C11	C5 - C20	C5 - C22	C6-C22	
N. points	16	296	71	60	48	491
Corrélation proposée	0,2	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7
Vetere [29]	3,0	1,2	1,2	2,1	1,9	1,4
Intervalle	C5 - C 28	C5 - C11	C5 - C20	C5 - C22	C6-C22	
N. points	15	294	71	60	48	488
Corrélation proposée	0,2	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7
Riazi-Daubert [23]	0,8	1,8	1,1	3,3	2,2	1,9

D'après le tableau précédent, nous remarquons que la corrélation choisie a donné de faibles écarts par rapport à la référence comparativement aux autres corrélation de la littérature (Reidel, Liu, Basarova-Svoboda, Ma-Zhao, Vetere et Riazi-D'aubert) et cela pour toutes les familles d'hydrocarbures étudiées. Les enthalpies calculées par la corrélation établie restent les plus proches de la référence comparativement aux autres méthodes.

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles enregistrées par des méthodes de la littérature (Basarova-Svoboda, Liu et Reidel) pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation est illustrée graphiquement sur les figures 3.2.

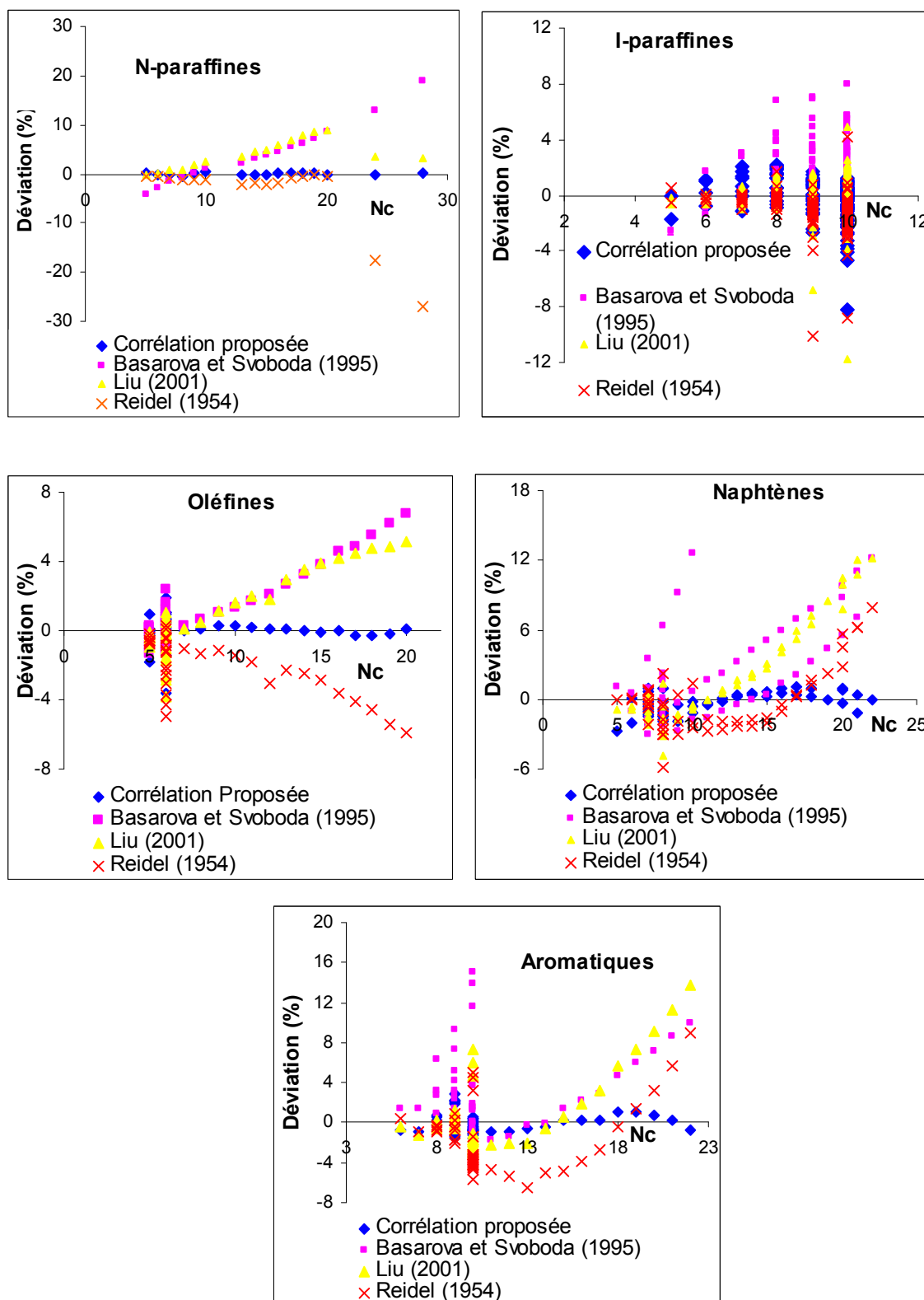
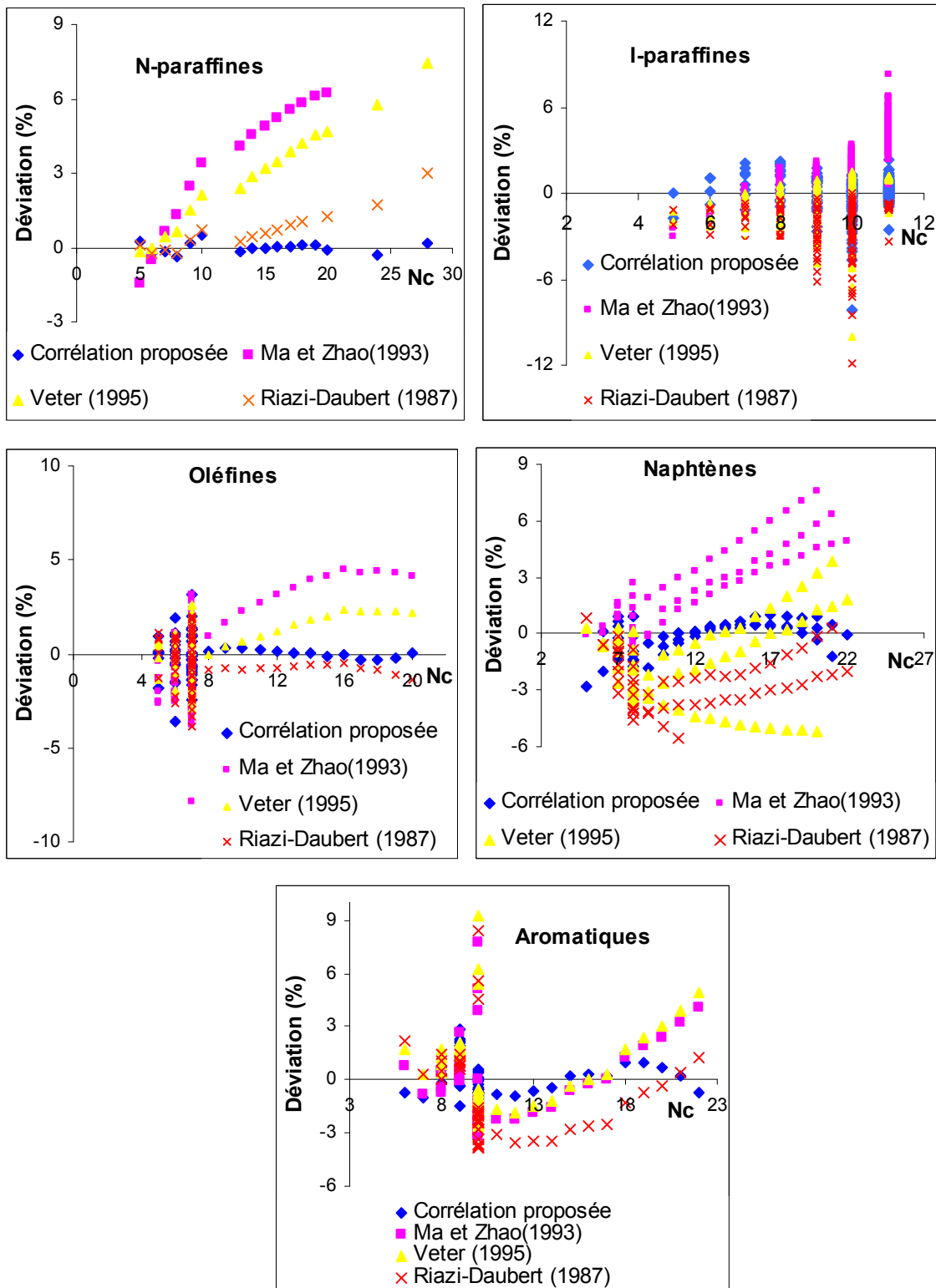


Figure 3.2 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul (méthode proposée, Basarova-Svoboda, Liu et Reidel) de l’enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs.

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles enregistrées par des méthodes de la littérature (Ma-Zhao, Vetere et Riazi-D’aubert) pour la prédiction de l’enthalpie de vaporisation est illustrée graphiquement sur les figures 3.3.



Figures 3.3 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul (méthode proposée, Ma-Zhao, Vetere et Riazi-D'aubert) de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs.

➤ **Exemples d'application**

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des enthalpies de vaporisation normales d'un naphtène (n-pentylcyclohexane) et d'une isoparaffine (2, 3, 4

triméthylpentane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Exemples d'application du calcul de l'enthalpie de vaporisation

n-pentylcyclohexane (A)			2, 3, 4 triméthylpentane (B)		
Groupement	Nombre	Contribution	Groupement	Nombre	Contribution
a	-	9,7149	a	-	-54,6937
b	-	-0,2709	b	-	86,6126
c	-	1,6662	c	-	-38,8244
m	-	0,4588	m	-	1,4726
-CH ₃	1	0,5749	-CH ₃	5	1,2280
-CH ₂ -	9	0,4087	-CH<	3	-1,3040
-CH<	1	0,5483	CH ₃ - CH- CH ₃	2	-0,0022
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	3	0,0123	CH ₃ - CH- CH	6	0,0007
CH ₂ -CH ₂ -CH	2	0,5541			
CH ₂ -CH-CH ₂	1	-1,1583			
(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂) _R	1	-0,6411			
(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂) _R	2	-0,5961			
CH _{2R} -CH _C -CH _{2C}	2	0,2564			
CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	1	-0,6411			

➤ Pour le composé (A) :

$$\begin{aligned}
 H_{vA}(\text{Calculé}) &= T_b / [a+b (\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) + c (\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) ^{(m)}] \\
 &= 476,8 / [9,7149 - 0,2709 (1 \times 0,5749 + 9 \times 0,4087 + 1 \times 0,5483 + 3 \times 0,0123 + 2 \times 0,5541 + 1 \times (-1,1583)) + 1 \times (-0,6411) + 2 \times (-0,5961) + 2 \times (0,2564) + 1 \times (-0,6411)) + 1,6662 \times (1 \times 0,5749 + 9 \times 0,4087 + 1 \times 0,5483 + 3 \times 0,0123 + 2 \times 0,5541 + 1 \times (-1,1583) + 1 \times (-0,6411) + 2 \times (-0,5961) + 2 \times (0,2564) + 1 \times (-0,6411)) ^{(0,4588)}] \\
 &= 41,0 \text{ kJ/mole}
 \end{aligned}$$

$$H_{vA}(\text{référence}) = 40,8 \text{ kJ/mole}$$

$$\text{Donc : AAD (\%)} = (\text{ABS}(H_{vA}(\text{référence}) - H_{vA}(\text{calculé})) / H_{vA}(\text{référence})) \times 100 = 0,5 \%$$

➤ Pour le composé (B) :

$$\begin{aligned}
 H_{vB} &= T_b / [a+b (\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) + c (\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) ^{(m)}] \\
 &= 386,622 / [-54,6937 - 86,6126 \times (5 \times 1,2280 + 3 \times (-1,3040) + 2 \times (-0,0022) + 6 \times 0,0007) - 38,8244 \times (5 \times 1,2280 + 3 \times (-1,3040) + 2 \times (-0,0022) + 6 \times 0,0007) ^{(1,4726)}] \\
 &= 32,3 \text{ kJ/mole}
 \end{aligned}$$

$$H_{vB}(\text{référence}) = 32,4 \text{ kJ/mole}$$

Donc :

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS}(H_{vB}(\text{référence}) - H_{vB}(\text{calculé})) / H_{vB}(\text{référence})) \times 100 = 0,3 \%$$

V.3.2 Entropie de vaporisation

Comme pour l'enthalpie de vaporisation, les données des entropies de vaporisation des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque de données TRC. Les résultats obtenus suite à l'analyse de ces données par régression multilinéaire sont regroupés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : AAD (%) enregistrées par les 20 équations F (θ) par la méthode de contribution de groupe sans et avec interactions.

Famille	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Naphtènes		Aromatiques			
Nb,points	14		296		71		60		48		489	
intervalle	C5 - C20		C5 - C11		C5 - C20		C5 - C22		C6 - C22		AAD (%)	
	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI	CGSI	CGAI
Eq 1	0,7	0,5	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	-	1,6	0,9	0,9	-
Eq 2	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	0,9	-	1,8	0,9	0,9	-
Eq 3	0,6	0,3	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	-	1,6	0,9	0,9	-
Eq 4	1,7	0,4	1,0	0,8	1,2	0,7	1,2	0,4	1,8	1,1	1,1	0,8
Eq 5	5,6	2,2	1,5	1,1	3,2	1,1	3,2	-	2,7	1,5	2,3	-
Eq 6	0,7	0,5	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,4	1,6	0,9	0,9	0,7
Eq 7	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,7	0,9	0,4	1,8	1	0,9	0,7
Eq 8	0,6	0,4	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,4	1,6	1	0,9	0,7
Eq 9	1,7	0,5	1,0	0,8	1,2	0,7	1,4	0,4	1,8	1,1	1,2	0,8
Eq 10	5,6	2,2	1,5	1,1	3,2	1,1	3,2	1,9	2,7	1,5	2,3	1,3
Eq 11	0,7	0,1	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,5	1,6	1	0,9	0,7
Eq 12	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	0,9	0,5	1,8	1	0,9	0,7
Eq 13	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	0,9	0,5	1,8	1	0,9	0,7
Eq 14	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	2,1	0,4	1,7	1	1,1	0,7
Eq 15	0,3	0,1	1,2	0,8	1,1	0,6	1,7	0,5	1,7	0,9	1,3	0,7
Eq 16	0,2	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	0,9	0,5	1,8	0,9	0,9	0,7
Eq 17	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	0,9	0,5	1,8	1,1	0,9	0,7
Eq 18	0,7	0,1	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,5	1,6	1,1	0,9	0,7
Eq 19	0,3	0,1	0,8	0,7	1,0	0,6	1,9	0,5	1,7	1,1	1,0	0,7
Eq 20	0,3	0,1	1,2	0,8	1,1	0,6	1,7	0,5	1,7	1	1,3	0,7

Il est à noter que les résultats des équations (1, 2, 3, 5) n'ont pas été présentés du fait de la divergence de l'algorithme.

➤ Sélection de la meilleure corrélation

Le tableau 3.8 montre que les AAD (%) enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables sont faibles et de même ordre de grandeur pour toutes les équations. De ce fait, la sélection de la meilleure corrélation a été basée sur le 2^{ème} critère, nous avons comparé leur aptitude à estimer correctement l'entropie de vaporisation des n-paraffines à nombre d'atomes de carbone élevé. Pour cela, nous avons pris comme référence la corrélation de Riazi- D'aubert (1987) [23], et nous avons trouvé que l'équation 13 (3.7) est celle qui convient le mieux pour la prédiction de l'entropie de vaporisation normale des corps purs.

$$S_{vb} = \left(a + b \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right)^m \right)^{-1/p} \quad (3.7)$$

La comparaison entre la méthode de contribution de groupes avec et sans interactions, a montré que la méthode de CGAI donne de meilleurs résultats par rapport à la méthode de CGSI, cela signifie que les groupements principaux d'interactions jouent un rôle important pour la prédiction de l'entropie de vaporisation normale des hydrocarbure purs.

Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour l'estimation de l'entropie de vaporisation de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux 3.9 et 3.10 :

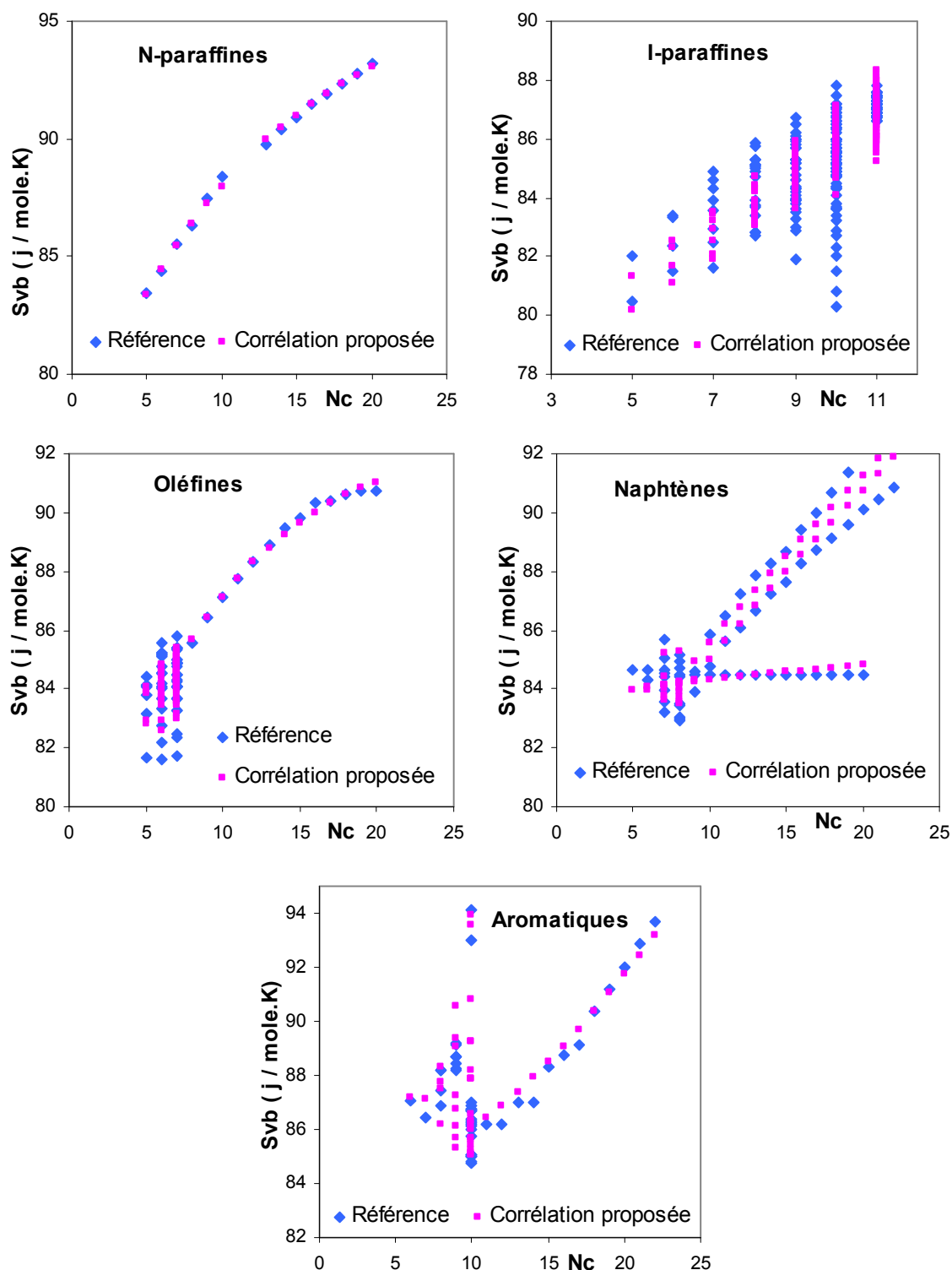
Tableau 3.9 : paramètres de la corrélation sélectionnée des N-P, I-P et Oléfines.

N-paraffines (N-p)		I-paraffines (I-p)		Oléfines	
p	-0,9975	p	-0,5056	p	-1,0006
a	73,0005	a	7,7254	a	56,4583
b	-1,2788	b	0,0020	b	-1,7641
c	4,0057	c	0,0171	c	8,4669
m	0,7829	m	0,7631	m	0,6848
-CH ₃	-0,0169	-CH ₃	93,0272	-CH ₃	-0,1138
-CH ₂ -	-0,2261	-CH ₂ -	11,3088	-CH ₂ -	1,3400
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	2,9863	-CH<	-72,5675	-CH<	2,4463
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	1,7514	>C<	-156,445	>C<	1,4389
		CH ₃ - CH- CH ₂	0,9689	=CH ₂	6,1831
		CH ₃ - CH- CH ₃	0,6739	=CH-	6,0273
		CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	2,2078	=C<	7,7464
		CH ₃ - CH ₂ - CH	3,7438	cis	0,5845
		CH ₃ - C- CH ₃	-0,5109	trans	0,8037
		CH ₂ - CH ₂ - CH	0,1850	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-1,7060
		CH ₃ - C- CH ₂	-0,9306	CH ₂ -CH ₂ -CH=	0,5855
		CH ₂ - CH- CH ₂	-1,9768	CH ₂ -CH=CH ₂	0,0831
		CH ₃ - CH- CH	-0,1420	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0434
		CH ₂ - CH ₂ - CH ₂	0,9345	CH ₃ -CH-CH ₃	-1,2548
		CH ₂ - CH- CH	-2,6154	CH ₃ -CH=CH-	0,5383
		CH ₃ - C- CH	-1,7449	CH ₂ -CH=CH	0,7564
		CH ₃ - CH ₂ - C	-0,7763	CH ₃ -C=CH-	0,7792
		CH ₂ - CH ₂ - C	0,3776	CH ₃ -C-CH ₃ -	-0,3013
		CH ₃ - CH- C	0,1411	CH ₃ -CH-CH ₂	0,1867
		CH ₂ - C- CH ₂	-0,4179	CH ₃ -C-CH ₂ -	-0,4547

Tableau 3.10 : paramètres de la corrélation sélectionnée des Naphtènes et Aromatiques

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	p	-1,0023	Paramètres	p	-1,8077
	a	84,2788		a	3091,4483
	b	0,5568		b	-4,7185
	c	0,5182		c	1,8471
	m	0,3836		m	1,2985
Groupements Structuraux	-CH ₃	-0,4452	Groupements structuraux	-CH ₃	17,9615
	-CH ₂ -	0,3786		-CH ₂ -	-17,7592
	-CH<	-0,5099		-CH<	-29,7247
	>C<	-0,9955		>C<	-48,2920
	cis	0,0175		=CH-	6,7993
	trans	-0,3547		=C<	22,1083
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,3062	Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=CH-	4,8561
	CH ₂ -CH ₂ -CH	-0,1022		CH-CH=C-	-5,4899
	CH ₂ -CH-CH ₂	0,9943		CH=CH-C=	-9,1680
	CH ₂ -CH-CH	0,5574		CH=C-CH=	-5,8053
	CH ₂ -CH ₂ -C	0,0024		C=CH-C=	-6,4779
	CH ₂ -C-CH ₂	-0,9955		C=C-CH=	-5,3193
	CH-CH ₂ -CH	0,7113		C-C=CH-	5,1908
chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,8663		C-C=C-	-10,8924
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,5506		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	5,7711
cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -CH _C -CH _{2C}	0,4611	chaîne linéaire	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	26,4910
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	-0,8663		CH ₃ -CH-CH ₂	-0,8552
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	-0,2038		CH ₃ -C-CH ₃	-15,0974
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	0,5574		CH-CH ₂ -CH ₃	-26,5420
	CH _{3R} -C _C -CH _{2C}	0,5011		CH ₃ -CH-CH ₃	-30,0159

La comparaison entre les valeurs de l'entropie de vaporisation enregistrées par la corrélation établie (CGAI), et celles données par les tables est illustrée graphiquement sur les figures 3.4 pour les différentes familles :



Figures 3.4 : Comparaison entre la méthode établie et les données de tables des différentes familles chimiques pour l'entropie de vaporisation.

➤ **Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations recommandées dans la littérature**

Pour étudier la fiabilité de la corrélation sélectionnée, nous avons procédé à une comparaison des AAD (%) enregistrés par notre corrélation et ceux obtenus par d'autres

corrélations recommandées dans la littérature. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature.

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	
Intervalle	C5 - C 20	C5 - C10	C5 – C20	C5 – C22	C6-C22	
N. points	14	138	36	50	48	286
Corrélation proposée	0,1	0,9	0,4	0,6	1,0	0,8
Reidel [29]	1,1	1,4	2,1	2,0	3,2	1,9
Liu [29]	4,1	1,1	1,7	3,2	2,7	1,9
Basarova et Svoboda [28]	3,7	2,2	1,7	3,4	3,5	2,7
Intervalle	C5 - C 20	C5 - C11	C5 – C20	C5 – C22	C6-C22	
N. points	14	296	71	60	48	489
Corrélation proposée	0,1	0,7	0,6	0,5	1,0	0,7
Ma-Zhao [28]	3,7	2,9	2,2	2,6	1,9	2,7
Vetere [29]	2,4	1,2	1,0	2,1	1,9	1,4
Intervalle	C5 - C 20	C5 - C11	C5 – C20	C5 – C22	C6-C22	
N. points	13	294	71	60	48	486
Corrélation proposée	0,1	0,7	0,6	0,5	1,0	0,7
Riazi-Daubert [23]	0,5	1,7	1,0	3,3	2,3	1,8

D'après le tableau 3.11, nous remarquons que la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour les différentes familles comparativement aux corrélations de la littérature. Les AAD enregistrées par l'équation proposée sont plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes.

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles enregistrées par des méthodes de la littérature (Basarova-Svoboda, Liu et Reidel) pour la prédiction de l'entropie de vaporisation est illustrée graphiquement sur les figures 3.5.

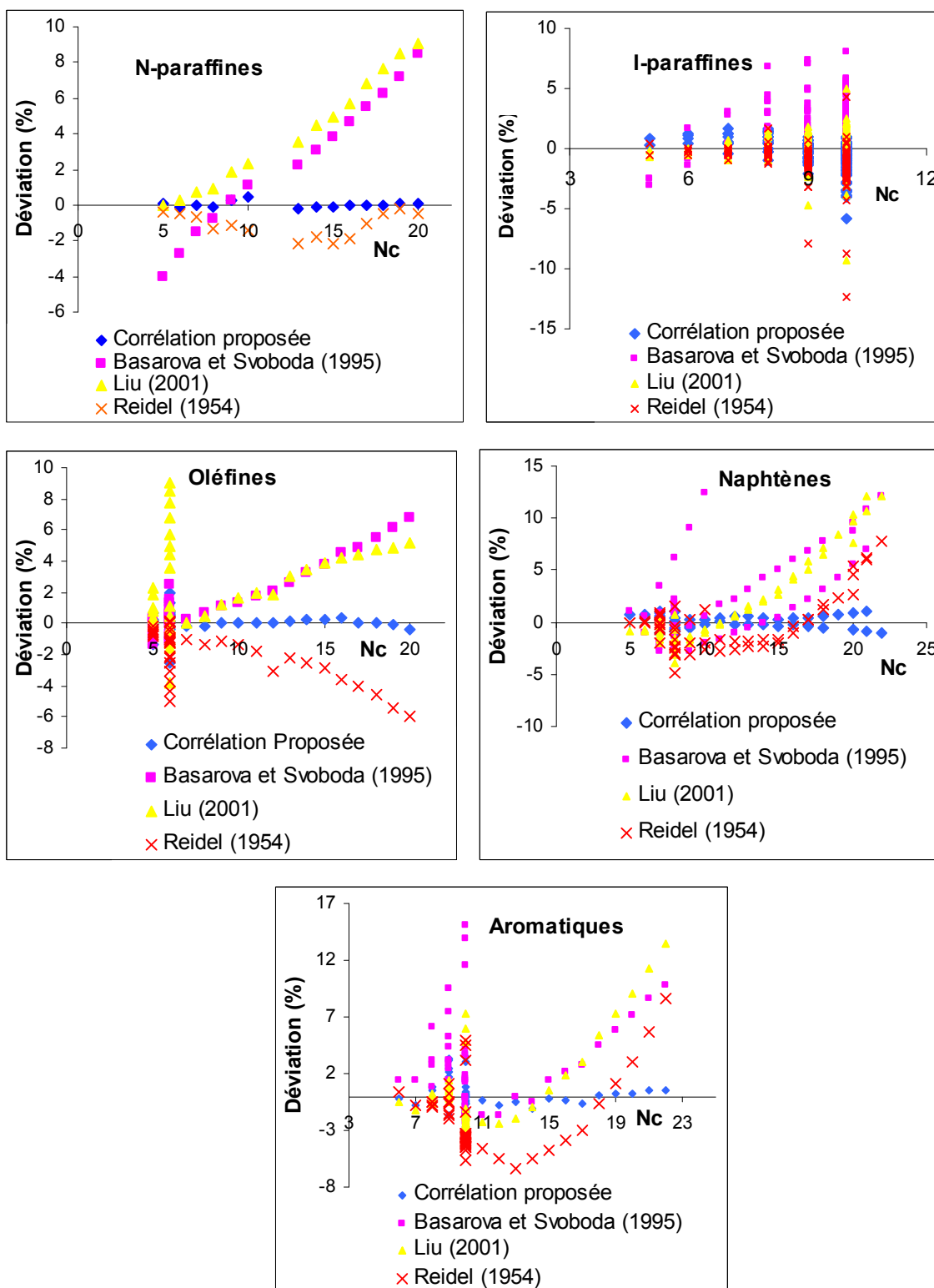
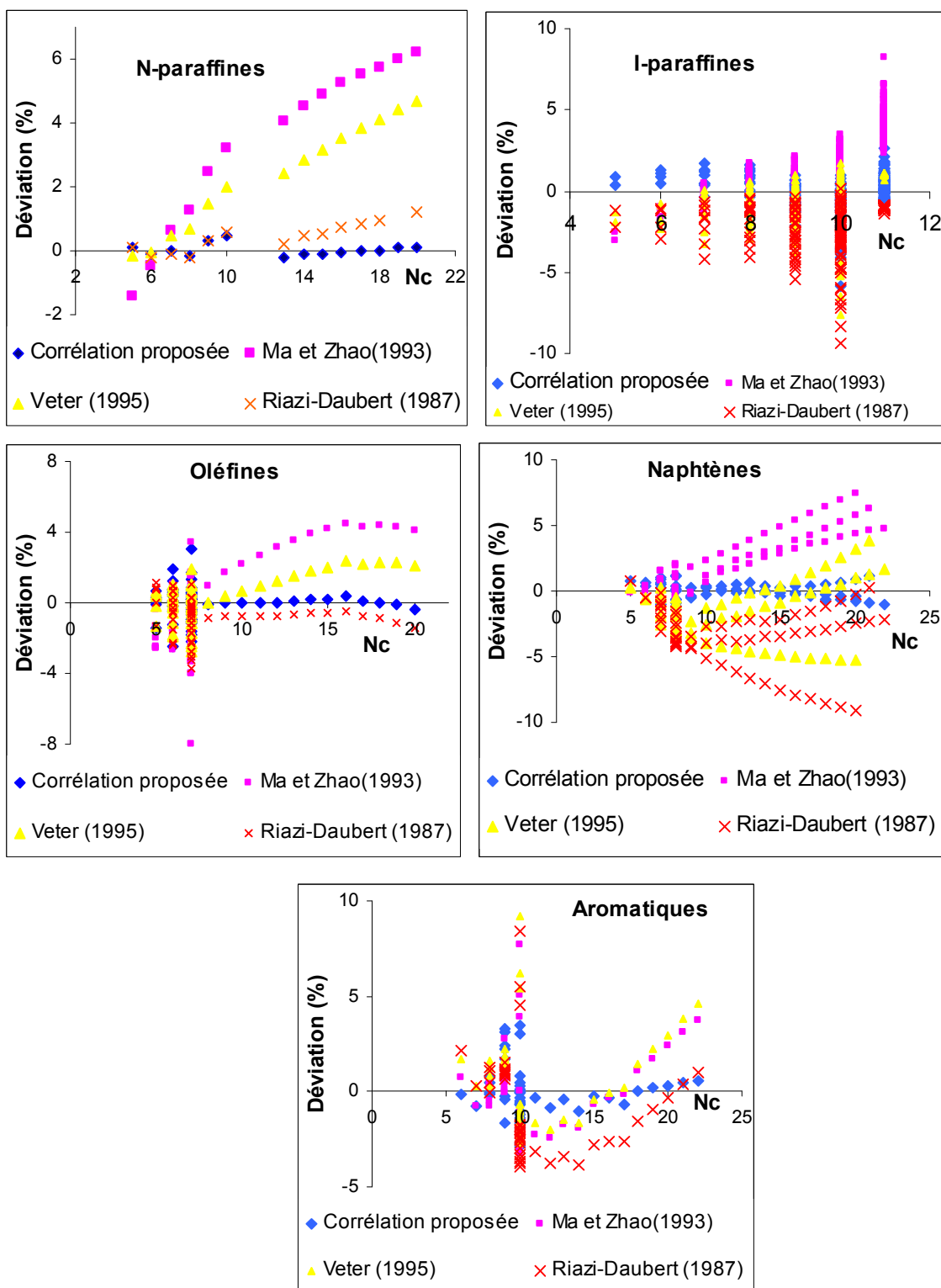


Figure 3.5 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul (méthode proposée, Basarova-Svoboda, Liu et Reidel) de l'entropie de vaporisation des hydrocarbures purs.

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles enregistrées par des méthodes de la littérature (Ma-Zhao, Vetere et Riazi-D'aubert) pour la prédiction de l'entropie de vaporisation est illustrée graphiquement sur les figures 3.6.



Figures 3.6 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul (méthode proposée, Ma-Zhao, Vetere et Riazi-D'aubert) de l'entropie de vaporisation des hydrocarbures purs.

➤ Exemples d'application

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des entropies de vaporisation normales d'un aromatique (Ethylbenzene) et d'une paraffine (n-Décane) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : Exemples d'application du calcul de l'entropie de vaporisation.

Ethylbenzene (C)			n-Décane (D)		
Groupements	Nombre	Contribution	Groupements	Nombre	Contribution
p	-	-1,8077	p	-	-0,9975
a	-	3091,4483	a	-	73,0005
b	-	-4,7185	b	-	-1,2788
c	-	1,8471	c	-	4,0057
m	-	1,2985	m	-	0,7829
-CH ₃	1	17,9615	-CH ₃	2	-0,0169
-CH ₂ -	1	-17,7592	-CH ₂ -	8	-0,2261
=CH-	5	6,7993	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	2	2,9863
=C<	1	22,1083	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	6	1,7514
CH-CH=CH-	3	4,8561			
CH-CH=C-	1	-5,4899			
CH=CH-C=	1	-9,1680			
CH=C-CH=	1	-5,8053			

➤ Pour le composé (C) :

$$\begin{aligned}
 S_{VC}(\text{Calculé}) &= [a+b(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) + c(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j))^{(m)}]^{-1/p} \\
 &= [3091,4483 - 4,7185 \times (17,9615 - 17,7592 + 6,7993 \times 5 + 22,1083 + 4,8561 \times 3 - 5,4899 - \\
 &9,1680 - 5,8053) + 1,8471 \times (17,9615 - 17,7592 + 6,7993 \times 5 + 22,1083 + 4,8561 \times 3 - 5,4899 - \\
 &9,1680 - 5,8053) + (1,2985)]^{-1/-1,8077} \\
 &= 86,1 \text{ j/mole. K}
 \end{aligned}$$

et $S_{VC}(\text{référence}) = 86,9 \text{ j/mole. K}$

Donc :

$$AAD(\%) = (\text{ABS}(S_{VC}(\text{référence}) - S_{VC}(\text{calculé})) / S_{VC}(\text{référence})) \times 100 = 0,9 \%$$

➤ Pour le composé (D) :

$$\begin{aligned}
 S_{VD}(\text{Calculé}) &= [a+b(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) + c(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j))^{(m)}]^{-1/p} \\
 &= [73,0005 - 1,2788 \times (-0,0169 \times 2 - 0,2261 \times 8 + 2,9863 \times 2 + 1,7514 \times 6) + 4,0057 \times (-0,0169 \times 2 - \\
 &0,2261 \times 8 + 2,9863 \times 2 + 1,7514 \times 6) + (0,7829)]^{-1/-0,9975} \\
 &= 88,01 \text{ j/mole. K}
 \end{aligned}$$

et $S_{VD}(\text{référence}) = 88,40 \text{ j/mole. K}$

Donc :

$$AAD(\%) = (\text{ABS}(S_{VD}(\text{référence}) - S_{VD}(\text{calculé})) / S_{VD}(\text{référence})) \times 100 = 0,4 \%$$

Conclusion

De nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires ont été établies pour l'estimation des enthalpies de vaporisation et des entropies de vaporisation des hydrocarbures purs de type n-paraffines, isoparaffines, oléfines, naphènes et aromatiques. Les résultats obtenus ont montré que les corrélations établies sont fiables et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables pour les deux propriétés étudiées. Comparées à d'autres méthodes de la littérature, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats en termes de déviations standard moyennes.

A decorative graphic of a scroll with a grey shadow, containing text. The scroll is oriented horizontally and has a rounded right end. The text is centered within the scroll's body.

Chapitre 4

Application des corrélations
établies aux mélanges et aux
fractions pétrolières

Parmi les plus importantes applications des corrélations établies pour les hydrocarbures purs c'est celle du calcul des propriétés moyennes des mélanges simples, dont la composition est parfaitement connue, mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières. Dans ce qui suit, nous avons appliqué les corrélations établies à quelques mélanges et fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes). En se basant sur la règle d'additivité.

I Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures

Pour ce type de mélanges, nous allons considérer en première approximation que les propriétés étudiées sont additives, de ce fait il suffit d'appliquer les règles de mélange conventionnelles de types règles de Kay (1936).

Nous avons considéré 90 mélanges binaires et 35 ternaires (voir Annexe 1), dont les constituants appartiennent soit à une même famille soit à des familles différentes. Le calcul de la propriété consiste dans un premier temps, au calcul de la propriété de tous les constituants présents dans chaque mélange, en utilisant les méthodes de contribution de groupes établies, puis dans un deuxième temps, à la détermination de la propriété moyenne de chaque mélange au moyen de la règle d'additivité (Eq 4.1), et enfin pour ce qui est des performances de nos méthodes, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux des autres méthodes de la littérature.

$$\theta_{mél} = \sum \theta_I * X_I \quad (4.1)$$

$\theta_{mél}$: propriété de mélange ;

X_I : fraction molaire du constituant I dans le mélange ;

θ_I : la valeur de la propriété du constituant " I".

I.1 Résultats obtenus pour les mélanges binaires

I.1.1 Enthalpie de vaporisation

Les résultats obtenus (AD %) par notre corrélation pour le calcul des enthalpies de vaporisation des mélanges binaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont données dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : AD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Hvb des mélanges binaires.

N°	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	0,1	0,2	0,04	N° 46	1,2	2,9	0,4
N° 2	0,2	0,01	0,2	N° 47	1,8	4,7	0,5
N° 3	0,2	0,2	0,1	N° 48	0,6	0,8	0,3
N° 4	0,2	0,2	0,1	N° 49	0,8	0,4	1,8
N° 5	0,2	0,3	0,3	N° 50	0,6	0,2	1,2
N° 6	0,1	0,3	0,1	N° 51	0,8	0,2	1,7
N° 7	0,2	0,3	0,1	N° 52	1,1	0,6	2,5
N° 8	0,1	0,3	0,3	N° 53	1,1	0,7	2,4
N° 9	0,2	0,1	0,1	N° 54	0,3	0,2	0,3
N° 10	0,1	0,01	0,2	N° 55	0,6	0,2	0,8
N° 11	0,4	0,7	0,6	N° 56	0,3	4,8	1,7
N° 12	0,4	0,6	0,6	N° 57	0,2	2,3	1,1
N° 13	0,1	0,1	0,3	N° 58	0,04	3,5	1,3
N° 14	0,1	0,4	0,4	N° 59	0,5	4,6	1,6
N° 15	0,1	0,2	0,6	N° 60	0,3	1,6	0,1
N° 16	1,7	1,7	2,3	N° 61	0,6	4,1	1,3
N° 17	1,9	2,6	1,8	N° 62	0,7	5,9	1,8
N° 18	1,7	3,4	1,8	N° 63	0,4	1,5	0,4
N° 19	1,5	1,7	2,7	N° 64	0,2	1,6	0,03
N° 20	1,9	4,6	1,1	N° 65	0,2	1,5	0,1
N° 21	1,4	2,2	3,0	N° 66	0,5	3,7	1,1
N° 22	1,8	4,5	1,3	N° 67	0,7	2,2	0,2
N° 23	0,9	1,0	2,3	N° 68	0,6	1,7	0,1
N° 24	1,4	0,1	3,7	N° 69	0,7	2,3	0,3
N° 25	1,8	4,1	0,6	N° 70	0,7	5,9	1,9
N° 26	0,3	3,7	0,5	N° 71	0,3	1,8	0,1
N° 27	0,5	6,2	1,8	N° 72	0,3	1,5	0,2
N° 28	0,9	1,5	1,2	N° 73	0,6	6,0	1,9
N° 29	0,6	1,4	0,9	N° 74	0,8	2,7	0,2
N° 30	0,7	5,7	1,5	N° 75	0,6	1,2	0,03
N° 31	0,7	4,0	0,6	N° 76	0,9	4,4	0,4
N° 32	0,9	5,4	1,3	N° 77	0,6	4,0	0,3
N° 33	1,0	4,2	0,7	N° 78	0,1	3,2	0,1
N° 34	0,8	6,4	1,9	N° 79	1,4	4,9	0,4
N° 35	0,2	5,1	1,2	N° 80	1,5	2,4	1,8
N° 36	0,8	3,3	0,02	N° 81	1,3	1,4	2,4
N° 37	0,1	2,0	0,4	N° 82	1,1	3,1	0,3
N° 38	1,7	5,0	0,4	N° 83	0,9	0,4	3,8
N° 39	0,7	0,2	2,0	N° 84	1,0	6,7	1,6
N° 40	0,1	0,8	0,3	N° 85	1,7	5,9	0,1
N° 41	1,3	3,2	0,4	N° 86	1,3	6,4	1,1
N° 42	1,7	4,7	0,5	N° 87	0,3	1,8	1,5
N° 43	0,6	1,3	0,2	N° 88	1,0	4,5	0,04
N° 44	0,6	0,5	1,8	N° 89	1,2	2,4	1,2
N° 45	1,2	3,3	0,2	N° 90	1,2	6,5	1,9
AAD (%)					0,8	2,5	1,0

L'examen des différents écarts enregistrés par les méthodes utilisées pour le calcul des enthalpies de vaporisation des mélanges binaires montre que, d'une manière générale, les AD (%) enregistrées par notre corrélation sont les plus faibles pour la plupart des mélanges étudiés, nous pouvons dire que notre corrélation reste applicable aux mélanges binaires.

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul est illustrée graphiquement sur la figure 4.1.

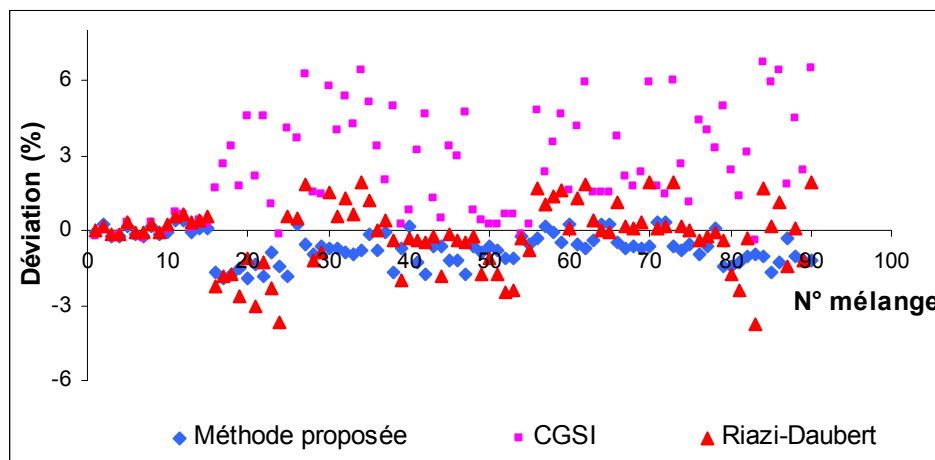


Figure 4.1 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'enthalpie de vaporisation des mélanges binaires.

I.1.2 Entropie de vaporisation

Les résultats obtenus (AD %) par notre corrélation pour le calcul des entropies de vaporisation des mélanges binaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : AD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Sv_b des mélanges binaires.

N°	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	0,04	0,2	0,03	N° 46	0,3	2,5	0,4
N° 2	0,2	0,1	0,2	N° 47	0,6	4,0	0,5
N° 3	0,05	0,2	0,2	N° 48	0,05	0,7	0,3
N° 4	0,02	0,2	0,1	N° 49	0,5	0,7	1,7
N° 5	0,2	0,1	0,2	N° 50	0,3	0,4	1,1
N° 6	0,1	0,3	0,1	N° 51	0,5	0,5	1,6
N° 7	0,1	0,3	0,1	N° 52	0,5	1,1	2,5
N° 8	0,2	0,1	0,2	N° 53	0,8	1,1	2,5
N° 9	0,2	0,1	0,1	N° 54	0,4	0,3	0,6
N° 10	0,03	0,1	0,1	N° 55	0,5	0,2	0,9
N° 11	0,4	0,4	0,5	N° 56	0,04	4,3	1,7
N° 12	0,3	0,4	0,5	N° 57	0,3	2,1	1,0
N° 13	0,9	0,1	0,3	N° 58	0,2	3,2	1,4
N° 14	0,2	0,2	0,4	N° 59	0,1	4,4	1,7
N° 15	0,02	0,1	0,5	N° 60	1,2	1,3	0,04
N° 16	0,5	1,9	2,1	N° 61	0,1	3,5	1,2
N° 17	0,02	1,9	1,5	N° 62	0,1	5,0	1,8
N° 18	0,05	3,2	1,7	N° 63	0,1	1,3	0,4
N° 19	0,6	2,0	2,6	N° 64	0,5	1,1	0,1
N° 20	0,4	4,1	1,1	N° 65	0,4	1,0	0,1
N° 21	0,4	1,4	2,8	N° 66	0,1	3,3	1,2
N° 22	0,4	3,8	1,2	N° 67	0,4	1,6	0,2
N° 23	0,5	1,4	2,2	N° 68	0,4	1,2	0,1
N° 24	1,0	0,3	3,6	N° 69	0,1	1,9	0,3
N° 25	0,7	3,3	0,6	N° 70	0,1	5,3	2,0
N° 26	0,6	3,1	0,5	N° 71	1,2	1,4	0,02
N° 27	0,00	5,4	1,8	N° 72	0,5	1,1	0,1
N° 28	0,6	1,0	1,0	N° 73	0,1	5,0	1,9
N° 29	0,1	2,0	0,6	N° 74	0,6	2,0	0,2
N° 30	0,1	5,2	1,6	N° 75	0,3	0,8	0,02
N° 31	0,1	4,0	0,8	N° 76	0,4	3,6	0,2
N° 32	0,4	4,5	1,3	N° 77	0,8	3,5	0,3
N° 33	0,6	3,4	0,7	N° 78	0,8	2,7	0,2
N° 34	0,2	5,5	1,9	N° 79	0,7	4,3	0,5
N° 35	0,2	4,4	1,3	N° 80	0,3	2,2	1,6
N° 36	0,6	3,0	0,1	N° 81	0,9	1,6	2,3
N° 37	0,5	1,7	0,2	N° 82	0,8	2,5	0,3
N° 38	0,7	4,3	0,5	N° 83	0,6	0,6	3,7
N° 39	0,4	0,2	1,8	N° 84	0,0	5,7	1,6
N° 40	0,1	0,4	0,5	N° 85	0,5	5,1	0,1
N° 41	0,4	2,8	0,4	N° 86	0,2	5,5	1,1
N° 42	0,6	4,1	0,5	N° 87	0,1	1,7	1,5
N° 43	0,2	1,1	0,2	N° 88	0,5	4,1	0,1
N° 44	0,5	0,03	2,0	N° 89	0,8	2,1	1,2
N° 45	0,4	3,3	0,3	N° 90	0,1	5,4	1,8
AAD (%)					0,4	2,2	0,9

L'examen des différents écarts enregistrés par les méthodes utilisées pour la détermination des entropies de vaporisation des mélanges binaires montre que, d'une manière générale, les AD (%) enregistrées par notre corrélation sont les plus faibles pour la plupart des

mélanges étudiés, nous pouvons dire que notre corrélation reste applicable aux mélanges binaires.

La comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celles enregistrées par des méthodes de la littérature (CGSI, Riazi-D'aubert) pour la prédiction de l'entropie de vaporisation des mélanges binaires est illustrée graphiquement sur la figure 4.2.

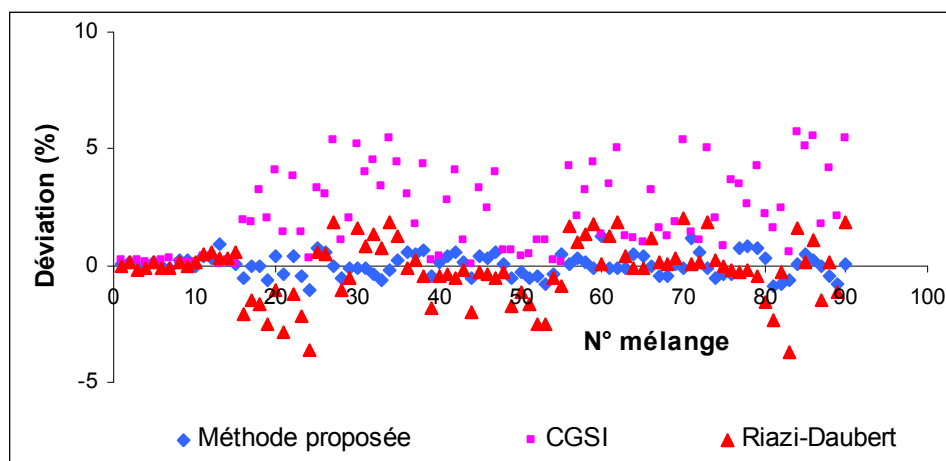


Figure 4.2 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'entropie de vaporisation des mélanges binaires.

Les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale et de l'entropie de vaporisation normale pour les 90 mélanges binaires issus des différents calculs sont donnés en annexe 2.

I.2 Résultats obtenus pour les mélanges ternaires

I.2.1 Enthalpie de vaporisation

Les résultats obtenus par notre corrélation pour le calcul des enthalpies de vaporisation des mélanges ternaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont donnés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : AD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Hvb des mélanges ternaires.

N°	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	1,6	2,6	2,4	N° 19	0,5	4,3	1,2
N° 2	1,8	2,6	2,0	N° 20	0,03	2,6	0,3
N° 3	0,2	0,2	0,9	N° 21	1,1	1,3	2,0
N° 4	0,2	0,2	0,6	N° 22	0,2	3,3	0,1
N° 5	0,5	3,0	0,9	N° 23	0,3	4,2	0,7
N° 6	0,2	3,7	0,4	N° 24	0,6	3,3	0,8
N° 7	1,1	1,6	1,3	N° 25	1,1	3,2	0,9
N° 8	0,9	2,4	0,7	N° 26	0,6	1,2	1,8
N° 9	0,9	5,0	0,9	N° 27	0,1	3,5	0,6
N° 10	1,2	1,9	1,2	N° 28	0,2	3,6	0,02
N° 11	0,1	0,04	0,01	N° 29	1,1	2,9	1,4
N° 12	0,2	0,2	0,04	N° 30	1,2	1,7	2,4
N° 13	1,0	4,4	0,7	N° 31	1,3	4,4	0,4
N° 14	1,1	5,0	0,8	N° 32	1,1	1,9	1,0
N° 15	0,8	1,7	0,7	N° 33	0,5	0,6	1,2
N° 16	0,7	4,0	0,9	N° 34	0,4	0,3	1,0
N° 17	1,2	2,1	1,3	N° 35	0,3	0,5	1,1
N° 18	1,0	2,5	1,0	AAD (%)	0,7	2,5	1,0

D'après les résultats du tableau 4.3, la méthode proposée a donné de faibles écarts pour la plupart des mélanges étudiés, comparativement aux autres méthodes de calcul (CGSI, Riazi-Daubert). Donc les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux mélanges ternaires.

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul est illustrée graphiquement sur la figure 4.3.

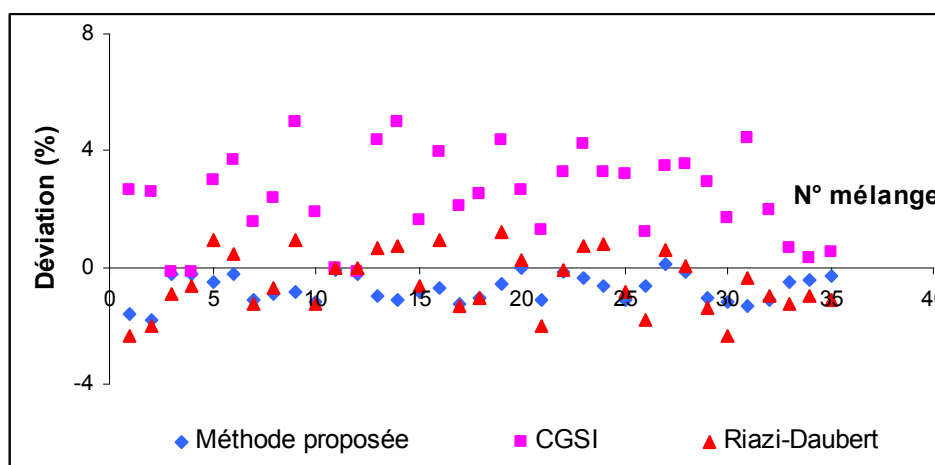


Figure 4.3 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'enthalpie de vaporisation des mélanges ternaires.

I.2.2 Entropie de vaporisation

Les résultats obtenus par notre corrélation pour le calcul des entropies de vaporisation des mélanges ternaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont donnés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : AD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Sv_b des mélanges ternaires.

N°	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	0,3	2,4	2,2	N° 19	0,2	3,9	1,2
N° 2	0,02	2,5	1,9	N° 20	0,1	2,2	0,2
N° 3	0,05	0,00	1,0	N° 21	0,8	1,5	2,0
N° 4	0,1	0,1	0,7	N° 22	0,7	2,8	0,2
N° 5	0,1	2,8	0,9	N° 23	0,01	3,5	0,7
N° 6	0,2	3,5	0,6	N° 24	0,3	2,9	0,8
N° 7	0,2	1,6	1,1	N° 25	0,7	3,0	0,8
N° 8	0,4	2,5	0,7	N° 26	0,4	0,9	1,8
N° 9	0,3	4,6	0,9	N° 27	0,4	3,1	0,6
N° 10	0,2	2,0	1,2	N° 28	0,2	3,1	0,03
N° 11	0,04	0,6	0,0	N° 29	0,1	2,7	1,4
N° 12	0,1	0,4	0,1	N° 30	0,9	1,3	2,3
N° 13	0,1	3,9	0,7	N° 31	0,2	4,1	0,3
N° 14	0,2	4,7	0,8	N° 32	0,00	2,0	0,9
N° 15	0,5	1,6	0,6	N° 33	0,3	1,2	1,3
N° 16	0,3	3,5	1,0	N° 34	0,3	0,8	1,0
N° 17	0,1	2,3	1,3	N° 35	0,2	0,7	1,2
N° 18	0,1	2,7	1,1	AAD (%)	0,3	2,3	1,0

L'examen des différents écarts enregistrés pour la détermination des entropies de vaporisation des mélanges ternaires montre que, d'une manière générale, les AD (%) enregistrées par notre corrélation sont les plus faibles pour la plupart des mélanges étudiés, nous pouvons dire que notre corrélation reste applicable aux mélanges ternaires.

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul est illustrée graphiquement sur la figure 4.4.

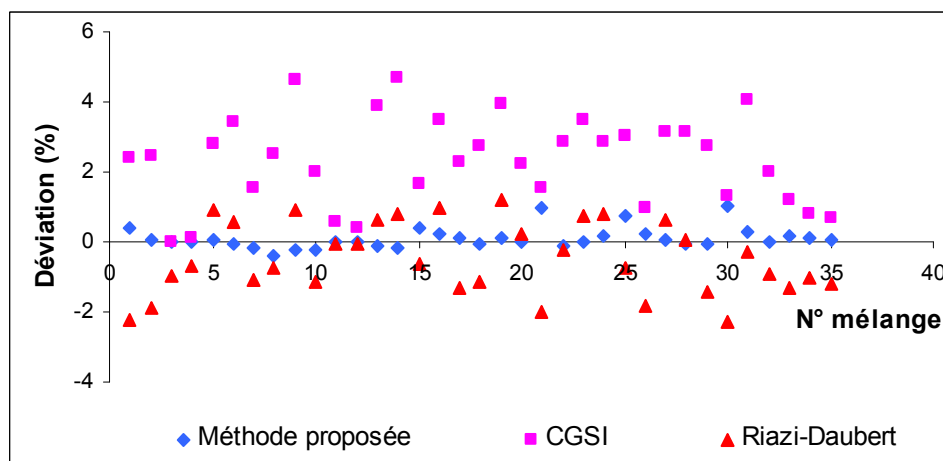


Figure 4.4 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'entropie de vaporisation des mélanges ternaires.

Les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale et de l'entropie de vaporisation normale pour les 35 mélanges ternaires issus des différents calculs sont donnés en annexe 3.

II Application des corrélations établies aux fractions pétrolières

Pour l'application des corrélations établies aux fractions pétrolières, nous avons considéré les fractions pétrolières issues de la distillation d'un brut algérien (El Agreb) dont les caractéristiques sont regroupées en annexe 4.

II.1 Résultats obtenus pour les fractions légères

Le calcul des propriétés (Hvb, Svb) des fractions légères issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb a consisté dans un premier temps, au calcul des propriétés de tous les constituants présents dans chacune des fractions en utilisant la corrélation de contribution de groupes établie ensuite en la détermination des propriétés moyennes de chaque fraction au moyen de règles d'additivité.

Nous avons présenté dans le tableau 4.5 les résultats obtenus pour les 21 fractions légères du brut d'El Agreb et la comparaison avec d'autres méthodes de la littérature dans le cas de l'enthalpie de vaporisation ainsi que dans le cas de l'entropie de vaporisation.

Tableau 4.5 : AD (%) enregistrées pour les fractions légères dans le cas des Hvb et Svb.

Fractions	Enthalpie de vaporisation			Entropie de vaporisation				
	Méthode proposée	Skander-Chitour [10]	Riazi-Daubert [23]	Nerst-Bingham [36]	Méthode proposée	Skander-Chitour [10]	Riazi-Daubert [23]	Nerst-Bingham [36]
FP N° 1	0,0	0,4	1,3	1,2	0,7	0,2	0,1	2,6
FP N° 2	0,7	0,5	1,1	3,9	0,1	0,8	0,2	2,9
FP N° 3	0,9	0,8	1,3	4,1	0,4	1,2	0,3	3,1
FP N° 4	0,7	1,0	1,4	4,3	0,2	1,3	0,4	3,2
FP N° 5	0,4	0,9	1,6	4,6	0,6	1,1	0,5	3,5
FP N° 6	0,2	0,7	1,7	4,8	0,6	0,9	0,7	3,7
FP N° 7	0,0	0,6	1,6	4,7	0,8	0,7	0,8	3,9
FP N° 8	0,0	0,3	0,8	3,9	0,1	0,4	0,8	4,0
FP N° 9	0,2	0,6	0,8	4,0	0,5	0,6	0,9	4,2
FP N° 10	0,1	0,7	0,9	4,2	0,6	0,6	1,0	4,3
FP N° 11	0,3	0,6	1,2	4,5	0,1	0,4	1,2	4,5
FP N° 12	0,2	0,5	1,4	4,9	0,3	0,3	1,1	4,5
FP N° 13	0,1	0,5	1,3	4,9	0,2	0,3	1,0	4,6
FP N° 14	0,0	0,5	1,4	5,0	0,2	0,3	1,1	4,7
FP N° 15	0,0	0,6	1,7	5,4	0,3	0,4	1,1	4,8
FP N° 16	0,2	0,6	1,6	5,4	0,4	0,4	1,2	4,9
FP N° 17	0,1	0,7	1,7	5,5	0,4	0,4	1,0	4,9
FP N° 18	0,1	0,7	1,3	5,2	0,5	0,4	0,9	4,8
FP N° 19	0,4	1	0,9	4,9	0,6	0,6	0,6	4,6
FP N° 20	0,4	0,8	1,2	5,3	0,6	0,6	0,7	4,8
FP N° 21	0,2	0,8	1,9	6,2	0,5	0,6	0,8	5,0
AAD (%)	0,2	0,7	1,3	4,6	0,4	0,6	0,8	4,2

D'après les résultats du tableau 4.5, la méthode proposée a donné les plus faibles écarts pour la plupart des fractions, comparativement aux autres méthodes de calcul pour l'enthalpie de vaporisation ainsi que pour l'entropie de vaporisation. Donc les corrélations de contribution de groupes établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent aussi aux fractions légères. La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul de l'enthalpie de vaporisation des fractions légères est illustrée graphiquement sur la figure 4.5.

Les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale et de l'entropie de vaporisation normale pour les fractions légères issus des différents calculs sont donnés en annexe 5.

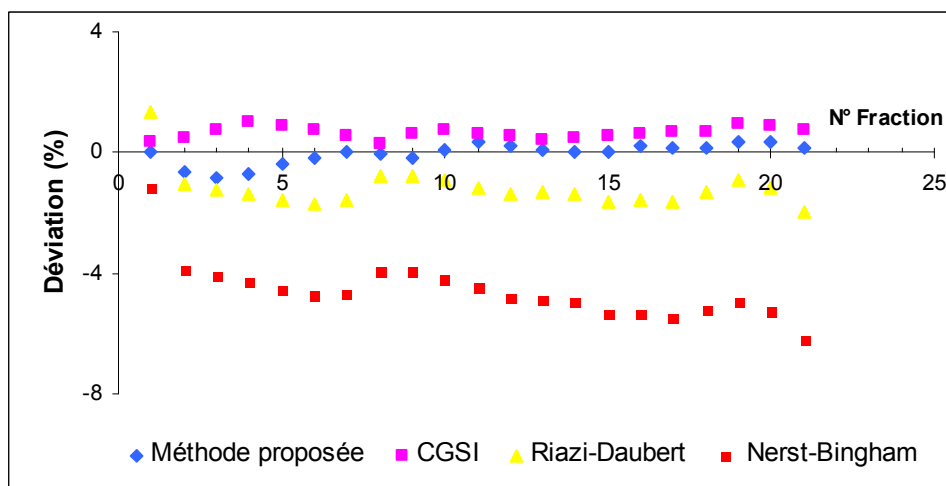


Figure 4.5 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'enthalpie de vaporisation des fractions légères.

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul de l'entropie de vaporisation des fractions légères est illustrée graphiquement sur la figure 4.6.

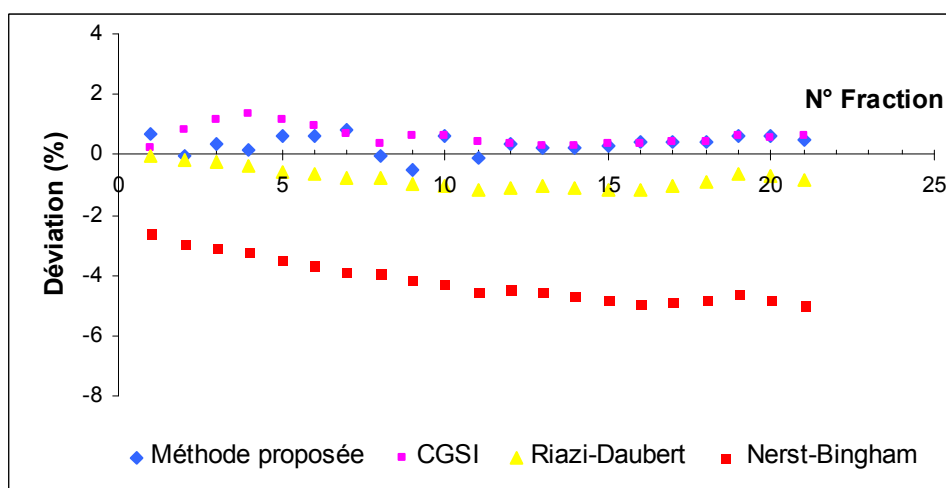


Figure 4.6 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de l'entropie de vaporisation des fractions légères.

II.2 Résultats obtenus pour les fractions moyennes et lourdes

Pour ce type de fractions dont la composition quantitative et qualitative est non disponible, nous nous sommes basés sur la méthode de caractérisation dite P.N.A. Cette méthode est basée sur les hypothèses des pseudocomposants et de l'additivité des propriétés. Une fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphtène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes masses molaires ou bien les mêmes températures d'ébullitions que la fraction pétrolière. La propriété moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

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

θ_{FP} : La propriété moyenne de la fraction pétrolière ;

θ_P , θ_N et θ_A : les propriétés des trois pseudocomposants (paraffiniques, naphthéniques et aromatiques) ;

X_P , X_N et X_A : fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, déterminés d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA. Par exemple celle de Riazi-D'aubert (1986) : [23]

➤ Pour les fractions pétrolières moyennes ($M < 200$ g/mole) :

$$X_p = 373,87 - 408,29SpGr + 1,4772m \quad (4.3)$$

$$X_N = -150,27 + 210,152SpGr - 2,388m \quad (4.4)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_P) \quad (4.5)$$

Avec :

$$m = M(n - 1,475) ;$$

n : indice de réfraction à 20 °C.

➤ Pour les fractions pétrolières lourdes ($M > 200$ g/mole) :

$$X_p = 198,42 - 27,722Ri - 15,643CH \quad (4.6)$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745Ri + 6,8048CH \quad (4.7)$$

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

Avec :

CH : rapport massique carbone/hydrogène ;

Ri : la réfractivité intercepte ;

d : densité à 20°C ;

$$Ri = n - \frac{d}{2}$$

II.2.1 En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière

II.2.1.1 Enthalpie de vaporisation

Nous avons regroupé dans le tableau 4.7 les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale pour les 16 fractions moyennes du brut d'El- Agreb en se basant sur la masse molaire.

Tableau 4.7 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales (Kj/mol) des fractions moyennes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 22	39,23	39,33	0,3	39,13	0,3	38,66	1,4
FP N° 23	39,23	39,33	0,3	39,13	0,2	39,16	0,2
FP N° 24	39,22	39,33	0,3	39,13	0,2	39,67	1,1
FP N° 25	39,77	39,88	0,3	39,74	0,1	40,17	1,0
FP N° 26	39,78	39,89	0,3	39,75	0,1	40,68	2,3
FP N° 27	41,23	41,44	0,5	41,36	0,3	41,18	0,1
FP N° 28	41,23	41,43	0,5	41,36	0,3	41,69	1,1
FP N° 29	41,80	42,02	0,5	41,99	0,5	42,19	0,9
FP N° 30	41,80	42,02	0,5	41,99	0,5	42,70	2,2
FP N° 31	42,35	42,54	0,5	42,57	0,5	43,21	2,0
FP N° 32	43,24	43,43	0,4	43,47	0,5	43,72	1,1
FP N° 33	43,93	44,09	0,4	44,15	0,5	44,49	1,3
FP N° 34	45,29	45,38	0,2	45,50	0,5	45,51	0,5
FP N° 35	45,28	45,38	0,2	45,50	0,5	46,54	2,8
FP N° 36	46,43	46,48	0,1	46,68	0,5	47,56	2,4
FP N° 37	47,12	47,15	0,1	47,44	0,7	48,60	3,1
AAD (%)			0,3		0,4		1,5

Le tableau 4.8 regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la masse molaire) et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Hvb des fractions lourdes du brut d'El- Agreb

Tableau 4.8 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales (Kj/mol) des fractions lourdes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 38	47,54	47,50	0,1	47,58	0,1	49,63	4,4
FP N° 39	49,36	49,29	0,2	49,42	0,1	50,67	2,6
FP N° 40	49,75	49,64	0,2	49,82	0,1	51,71	3,9
FP N° 41	50,98	50,85	0,2	51,05	0,1	52,76	3,5
FP N° 42	51,12	50,99	0,2	51,21	0,2	53,80	5,3
FP N° 43	52,63	52,47	0,3	52,74	0,2	54,85	4,2
FP N° 44	53,20	53,01	0,4	53,30	0,2	55,90	5,1
FP N° 45	54,42	54,22	0,4	54,53	0,2	56,95	4,7
FP N° 46	55,81	55,61	0,4	55,95	0,3	58,01	3,9
FP N° 47	55,96	55,78	0,3	56,10	0,2	59,07	5,6
FP N° 48	56,34	56,14	0,3	56,48	0,3	59,87	6,3
FP N° 49	57,30	57,16	0,2	57,47	0,3	60,40	5,4
AAD (%)			0,3		0,2		4,6

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut d'El

Agreb en utilisant la méthode de caractérisation P.N.A en se basant sur la masse molaire, a donnée des résultats acceptables, donc nous pouvons dire que les corrélations établies s'appliquent aussi aux fractions moyennes et lourdes.

II.2.1.2 Entropie de vaporisation

Le tableau 4.9 regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la masse molaire) et d'autres méthodes de la littérature pour l'estimation des entropies de vaporisation des fractions moyennes du brut d'El- Agreb

Tableau 4.9: Calcul des entropies de vaporisation normales (j/mol.K) des fractions moyennes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 22	86,89	86,76	0,1	86,99	0,1	87,77	1,0
FP N° 23	86,88	86,75	0,1	86,99	0,1	87,91	1,2
FP N° 24	86,85	86,73	0,1	86,97	0,1	88,05	1,4
FP N° 25	86,89	86,82	0,1	87,17	0,3	88,19	1,5
FP N° 26	86,86	86,80	0,1	87,16	0,3	88,33	1,7
FP N° 27	87,26	87,26	0,0	87,67	0,5	88,47	1,4
FP N° 28	87,23	87,23	0,0	87,66	0,5	88,60	1,6
FP N° 29	87,22	87,35	0,2	87,86	0,7	88,74	1,7
FP N° 30	87,21	87,34	0,2	87,86	0,7	88,87	1,9
FP N° 31	87,30	87,49	0,2	88,06	0,9	89,00	1,9
FP N° 32	87,46	87,74	0,3	88,32	1,0	89,13	1,9
FP N° 33	87,65	87,84	0,2	88,52	1,0	89,33	1,9
FP N° 34	87,96	88,21	0,3	88,94	1,1	89,59	1,9
FP N° 35	87,90	88,16	0,3	88,93	1,2	89,84	2,2
FP N° 36	88,05	88,50	0,5	89,35	1,5	90,08	2,3
FP N° 37	88,23	88,66	0,5	89,54	1,5	90,33	2,4
AAD (%)			0,2		0,7		1,7

Nous avons regroupé dans le tableau 4.10 les résultats obtenus dans le cas de l'entropie de vaporisation normale des fractions lourdes du brut d'El-Agreb.

Tableau 4.10 : Calcul des entropies de vaporisation normales (j/mol.K) des fractions lourdes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 38	89,52	89,64	0,1	89,96	0,5	90,57	1,2
FP N° 39	90,01	90,18	0,2	90,51	0,6	90,80	0,9
FP N° 40	90,15	90,31	0,2	90,65	0,6	91,03	1,0
FP N° 41	90,49	90,60	0,1	90,98	0,5	91,27	0,9
FP N° 42	90,48	90,62	0,2	91,01	0,6	91,50	1,1
FP N° 43	90,87	91,03	0,2	91,45	0,6	91,73	0,9
FP N° 44	91,11	91,24	0,1	91,63	0,6	91,95	0,9
FP N° 45	91,47	91,58	0,1	91,97	0,5	92,16	0,8
FP N° 46	91,88	91,97	0,1	92,36	0,5	92,37	0,5
FP N° 47	91,94	92,02	0,1	92,39	0,5	92,59	0,7
FP N° 48	92,07	92,28	0,2	92,51	0,5	92,74	0,7
FP N° 49	92,32	92,51	0,2	92,77	0,5	92,85	0,6
AAD (%)			0,2		0,5		0,8

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des entropies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut d'El Agreb en utilisant la méthode de caractérisation PNA en se basant sur la masse molaire, a donnée des résultats acceptables en termes de déviations absolues moyennes comparativement aux autres méthodes de la littérature (CGSI, Corrélation de Riazi-Daubert), donc nous pouvons conclure que les corrélations établies pour l'estimation de l'entropie de vaporisation des hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux fractions moyennes et lourdes.

II.2.2 En se basant sur la température d'ébullition

II.2.2.1 Enthalpie de vaporisation

Nous avons regroupé dans le tableau 4.11 les résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de vaporisation normale pour les 16 fractions moyennes du brut d'El- Agreb en se basant sur la température d'ébullition.

Tableau 4.11 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales (Kj/mol) des fractions moyennes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 22	38,39	38,24	0,4	37,94	1,2	38,66	0,7
FP N° 23	39,23	39,33	0,3	39,13	0,2	39,16	0,2
FP N° 24	39,22	39,33	0,3	39,13	0,2	39,67	1,1
FP N° 25	39,22	39,33	0,3	39,13	0,2	40,17	2,4
FP N° 26	40,09	40,36	0,7	40,16	0,2	40,68	1,5
FP N° 27	40,65	40,86	0,5	40,72	0,2	41,18	1,3
FP N° 28	41,23	41,43	0,5	41,36	0,3	41,69	1,1
FP N° 29	41,23	41,43	0,5	41,36	0,3	42,19	2,3
FP N° 30	42,14	42,34	0,5	42,27	0,3	42,70	1,3
FP N° 31	42,12	42,33	0,5	42,25	0,3	43,21	2,6
FP N° 32	43,24	43,43	0,4	43,47	0,5	43,72	1,1
FP N° 33	43,23	43,42	0,5	43,47	0,6	44,49	2,9
FP N° 34	44,57	44,70	0,3	44,81	0,5	45,51	2,1
FP N° 35	45,99	46,07	0,2	46,20	0,5	46,54	1,2
FP N° 36	46,50	46,54	0,1	46,72	0,5	47,56	2,3
FP N° 37	47,75	47,78	0,1	48,07	0,7	48,60	1,8
AAD (%)			0,4		0,4		1,6

Le tableau 4.12 regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la température d'ébullition) et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul des Hvb des fractions lourdes du brut d'El- Agreb

Tableau 4.12 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales (Kj/mol) des fractions lourdes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 38	49,23	49,15	0,2	49,28	0,1	49,63	0,8
FP N° 39	50,46	50,38	0,2	50,52	0,1	50,67	0,4
FP N° 40	50,99	50,87	0,2	51,05	0,1	51,71	1,4
FP N° 41	52,12	51,98	0,3	52,21	0,2	52,76	1,2
FP N° 42	53,70	53,53	0,3	53,84	0,3	53,80	0,2
FP N° 43	55,27	55,06	0,4	55,41	0,3	54,85	0,7
FP N° 44	55,81	55,61	0,4	55,95	0,3	55,90	0,2
FP N° 45	56,79	56,65	0,2	56,96	0,3	56,95	0,3
FP N° 46	58,31	58,15	0,3	58,44	0,2	58,01	0,5
FP N° 47	59,65	59,64	0,0	59,85	0,3	59,07	1,0
FP N° 48	59,83	59,87	0,1	59,99	0,3	59,87	0,1
FP N° 49	60,97	61,15	0,3	61,22	0,4	60,40	0,9
AAD (%)			0,2		0,2		0,6

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut d'El Agreb en utilisant la méthode de caractérisation P.N.A en se basant sur la température d'ébullition, a donnée des résultats acceptables comparativement à la corrélation de Riazi-Daubert et de Skander-Chitour, donc nous pouvons dire que les corrélations établies s'appliquent aussi aux fractions moyennes et lourdes.

II.2.2.2 Entropie de vaporisation

Le tableau 4.13 regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la température d'ébullition) et d'autres méthodes de la littérature pour l'estimation des entropies de vaporisation des fractions moyennes du brut d'El- Agreb

Tableau 4.13 : Calcul des entropies de vaporisation normales (j/mol.K) des fractions moyennes du brut d'El- Agreb.

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 22	87,32	86,51	0,9	86,55	0,9	87,77	0,5
FP N° 23	86,88	86,75	0,1	86,99	0,1	87,91	1,2
FP N° 24	86,85	86,73	0,1	86,97	0,1	88,05	1,4
FP N° 25	86,83	86,71	0,1	86,96	0,1	88,19	1,6
FP N° 26	87,01	87,02	0,0	87,26	0,3	88,33	1,5
FP N° 27	87,20	87,14	0,1	87,45	0,3	88,47	1,5
FP N° 28	87,23	87,23	0,0	87,66	0,5	88,60	1,6
FP N° 29	87,22	87,22	0,0	87,65	0,5	88,74	1,7
FP N° 30	87,40	87,49	0,1	87,92	0,6	88,87	1,7
FP N° 31	87,38	87,46	0,1	87,90	0,6	89,00	1,9
FP N° 32	87,46	87,74	0,3	88,32	1,0	89,13	1,9
FP N° 33	87,38	87,67	0,3	88,29	1,0	89,33	2,2
FP N° 34	87,68	88,04	0,4	88,71	1,2	89,59	2,2
FP N° 35	88,14	88,36	0,3	89,13	1,1	89,84	1,9
FP N° 36	88,28	88,50	0,3	89,32	1,2	90,08	2,0
FP N° 37	88,40	88,84	0,5	89,71	1,5	90,33	2,2
AAD (%)			0,2		0,7		1,7

Nous avons regroupé dans le tableau 4.14 les résultats obtenus dans le cas de l'entropie de vaporisation normale des fractions lourdes du brut d'El-Agreb.

Tableau 4.14 : Calcul des entropies de vaporisation normales (j/mol.K) des fractions lourdes du brut d'El- Agreb

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	AD (%)	Skander-Chitour [10] (CGSI)	AD (%)	Riazi- Daubert (1980) [23]	AD (%)
FP N° 38	89,96	90,12	0,2	90,47	0,6	90,57	0,7
FP N° 39	90,36	90,47	0,1	90,82	0,5	90,80	0,5
FP N° 40	90,54	90,64	0,1	91,00	0,5	91,03	0,5
FP N° 41	90,81	90,90	0,1	91,29	0,5	91,27	0,5
FP N° 42	91,18	91,32	0,2	91,75	0,6	91,50	0,4
FP N° 43	91,68	91,75	0,1	92,19	0,6	91,73	0,1
FP N° 44	91,88	91,96	0,1	92,36	0,5	91,95	0,1
FP N° 45	92,14	92,20	0,1	92,62	0,5	92,16	0,0
FP N° 46	92,61	92,75	0,2	93,03	0,5	92,37	0,3
FP N° 47	92,96	93,01	0,0	93,39	0,5	92,59	0,4
FP N° 48	93,05	93,08	0,0	93,43	0,4	92,74	0,3
FP N° 49	93,42	93,40	0,0	93,75	0,3	92,85	0,6
AAD (%)			0,1		0,5		0,4

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation des entropies de vaporisation des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du brut d'El Agreb en utilisant la méthode de caractérisation PNA en se basant sur la température d'ébullition, a donnée des résultats acceptables en terme de déviations absolues moyennes comparativement aux autres méthodes de la littérature (CGSI, Riazi-daubert), donc nous pouvons conclure que les corrélations établies s'appliquent correctement aux fractions moyennes et lourdes.

Conclusion

Les corrélations établies permettent une meilleure prédiction des propriétés étudiées comparées aux méthodes conventionnelles citées dans la littérature. Les résultats obtenus présentent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales et ceci pour les mélanges binaires, mélanges ternaires et les fractions pétrolières.

A decorative graphic of a scroll with a grey shadow, containing text. The scroll is oriented horizontally and has a rounded right end. The text is centered within the scroll's frame.

Chapitre 5

Prédiction de la chaleur
spécifique des corps purs à
différentes températures

I Démarche suivie

La troisième propriété étudiée dans le cadre de ce travail est la capacité calorifique des hydrocarbures purs en fonction de la température (0 à 1000 K). Les valeurs de cette propriété ont été recueillies de la banque TRC puis analysées au moyen du logiciel de statistique « TableCurve » pour obtenir les valeurs des paramètres A, B, C de l'équation 5.1 pour chaque hydrocarbure.

$$C_p = A + B * T + C * T^2 \quad (5.1)$$

Avec $R^2 = 0,99$.

C_p : Chaleur spécifique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T : Température en kelvin ;

A, B, C : paramètres de l'équation 5.1. Une fois les données des paramètres de la corrélation proposée disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons procédé à l'élaboration des corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des paramètres A, B, C de l'équation 5.1 en suivant la même démarche citée en chapitre 3 à l'aide du logiciel Sigma Plot.

II Résultats obtenus

II.1 Le paramètre A

Les AAD (%) enregistrées pour le paramètre A sont regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du paramètre A.

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtène	Aromatiques	AAD (%)
Nb,points	11	151	32	34	28	27	283
intervalle	C5 - C 20	C5 – C20	C5– C20	C5– C20	C5-C21	C6-C22	
Eq, 1	0,5	48,3	0,02	14,8	6,3	40,6	32,1
Eq, 2	0,5	52,3	0,04	14,8	7,5	39,9	34,3
Eq, 3	0,4	48,3	0,02	14,5	20,1	40,8	33,4
Eq, 4	2,8	71,0	9,0	11,3	19,8	25,2	44,7
Eq, 5	2,5	71,8	6,3	11,9	23,2	31,1	45,8
Eq, 6	0,5	52,2	0,02	14,8	6,3	40,6	34,1
Eq, 7	0,5	61,1	0,04	14,5	6,6	39,7	38,8
Eq, 8	0,4	51,2	0,02	13,5	27,4	40,9	35,6
Eq, 9	2,8	72,2	8,3	10,5	20,6	25,2	45,3
Eq, 10	2,5	73,1	4,6	12,1	21,5	31,1	46,2
Eq, 11	-	-	-	-	-	-	-
Eq, 12	0,5	76,8	0,1	11,3	6,5	80,0	50,6
Eq, 13	0,4	62,2	0,04	15,0	40,9	40,8	42,9
Eq, 14	0,4	69,6	31,1	11,8	15,3	48,1	48,2
Eq, 15	0,5	71,2	14,4	11,8	21,1	51,7	48,1
Eq, 16	0,4	81,8	12,7	16,9	25,4	42,3	53,7
Eq, 17	-	-	-	-	-	-	-
Eq, 18	0,4	62,9	33,0	16,3	77,8	73,6	54,0
Eq, 19	0,4	69,8	24,0	17,3	22,9	45,3	48,6
Eq, 20	0,3	71,7	22,4	15,2	18,1	45,7	48,8

Chapitre 5 : Prédiction de la chaleur spécifique des corps purs à différentes température

La sélection étant basée sur le minimum d'erreur, les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 1 (5.2) a fourni relativement le plus faible écart moyen (32,1 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

$$A = b \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) \quad (5.2)$$

Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour le calcul du paramètre A de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux 5.2 et 5.3 :

Tableau 5.2 : Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre A des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes.

N-paraffines (N-p)					
b	0,0132	-CH ₃	61,9342	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	60,9342
		-CH ₂ -	6,4623	CH ₂ - CH ₂ - CH ₂	6,4135
I-paraffines (I-p)		Oléfines		Alcynes	
b	-0,0047	b	1,0338	b	17,4559
-CH ₃	-405,9692	-CH ₃	1,0018	-CH ₃	0,8335
-CH ₂ -	-161,0695	-CH ₂ -	0,0434	-CH ₂ -	-0,0633
-CH<	1744,3803	-CH<	1,4047	-CH<	-3,6389
>C<	3355,5414	=CH ₂	0,7207	>C<	-0,8458
CH ₃ -CH-CH ₂	54,2482	=CH-	0,2550	≡CH	0,3229
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-48,6180	=C<	-0,7966	≡C	0,3954
CH ₃ -CH-CH ₃	-755,1854	cis	-2,0622	CH ₂ -CH ₂ -C≡	-0,4160
CH ₂ -CH ₂ -CH	89,0424	trans	-0,1550	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,6875
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	148,1355	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,1203	HC≡C-CH ₂	0,3143
CH ₂ -CH-CH ₂	-132,0763	CH ₂ -CH ₂ -CH=	-0,4492	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0440
CH ₃ -CH ₂ -CH	-253,4750	CH ₂ -CH=CH ₂	0,8103	C≡C-CH ₂	0,1880
CH ₃ -C-CH ₃	-809,7824	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0817	CH ₃ -C≡C	-0,3289
CH ₃ -C-CH ₂	-45,5609	CH ₂ -CH=CH	0,2506	CH ₃ -CH-CH ₂	0,6196
CH ₃ -CH-CH	-68,6424	CH ₃ -CH ₂ -CH=	-0,7145	CH ₃ -CH-CH ₃	0,3490
CH ₂ -CH-CH	-136,5042	CH ₃ -CH=CH-	-0,4285	CH ₃ -CH-C≡	0,3967
CH ₂ -CH ₂ -C	622,9531	CH ₃ -C-CH ₃ -	-0,6705	CH ₃ -CH ₂ -C≡	-1,2868
CH ₃ -CH ₂ -C	-29,8943	CH ₃ -CH-CH ₃	-0,6400	CH ₃ -CH ₂ -CH	-0,0405
CH ₃ -C-CH	60,0340	CH ₃ -C=CH-	-0,5181	CH≡C-CH	0,7735
CH ₃ -CH-C	-386,1363	CH ₃ -CH-CH=	-0,1202	CH ₃ -C-CH ₃	-0,2980
CH-CH ₂ -CH	-569,8564	CH ₂ -C=CH ₂	-0,3593	CH ₂ -CH-C≡	0,4356
CH ₂ -C-CH ₂	-288,6383	CH ₃ -C=CH ₂ -	0,0055	C≡C-CH	0,4687
CH ₂ -C-CH	39,8798	CH ₃ -CH-CH ₂	-2,0813	CH ₃ -C-C≡	-0,1542
CH ₂ -CH-C	155,3028	CH-CH=CH ₂	-1,2567	CH ₃ -C-CH ₂	-0,5064
CH-CH-CH	-828,8311	CH ₃ -C-CH ₂ -	0,1590	HC≡C-C	-0,4967

Tableau 5.3 : paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre A des Naphtènes et Aromatiques.

Naphènes			Aromatiques		
Paramètres	b		Paramètres	b	
Groupements structuraux	-CH ₃	1,9886	Groupements structuraux	-CH ₃	0,8263
	-CH ₂ -	0,2589		-CH ₂ -	0,9052
	-CH<	1,3051		-CH<	0,8301
	>C<	-0,6075		=CH-	1,0715
	Cis	-13,6805		=C<	0,8212
	Trans	-13,6720		Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=CH-
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-2,0570	CH-CH=C-		-1,5365
	CH ₂ -CH ₂ -CH	0,6485	CH=CH-C=		-0,3479
	CH ₂ -CH-CH ₂	0,4585	CH=C-CH=		0,4134
	CH ₂ -CH-CH	1,9607	C=CH-C=		0,1237
	CH ₂ -CH ₂ -C	1,2095	C=C-CH=		2,0532
	CH ₂ -C-CH ₂	-0,6075	C-C=CH-		0,6858
	CH-CH ₂ -CH	3,4094	C-C=C-		0,6858
	chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	1,0797	chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		0,8914	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		-1,1204
cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -CH _c -CH _{2c}	0,4842	CH ₃ -CH-CH ₃		-1,1699
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	1,0797	Cycle- chaîne linéaire	CH _{2R} -C _C -CH _C =	-1,2646
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	0,6869		CH _{2R} -C _C =CH _C -	0,5330
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	2,4003		CH _{2R} -CH _{2R} -C _C =	-2,0325
	CH _{3R} -C _C -CH _{2C}	-0,1519		CH _{3R} -C _C -CH _C =	0,7125
	CH _{3R} -C _C -CH _{3R}	-0,6075		CH _{3R} -C _C =CH _C -	0,2078
	CH _{3R} -CH _{2R} -CH _C	0,2442		CH _{3R} -CH _{2R} -C _C =	3,4228
				CH _{3R} -C _C =C _C -	-1,1210
		CH _{3R} -CH _R -C _C =		-1,0850	

I.2 Le paramètre B

Les AAD (%) enregistrées pour le paramètre B sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5.4 : AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du paramètre B pour toutes les familles.

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtène	Aromatiques	AAD (%)
Nb,points	11	151	32	34	28	27	283
intervalle	C5 - C 20	C5 – C20	C5– C20	C5– C20	C5-C21	C6-C22	
Eq, 1	0,04	1,3	0,001	0,9	0,7	0,4	0,9
Eq, 2	0,1	1,4	0,1	0,5	0,9	0,3	0,9
Eq, 3	0,02	1,3	0,05	0,5	0,7	0,3	0,9
Eq, 4	0,1	1,0	0,3	1,7	1,1	0,9	1,0
Eq, 5	4,2	2,0	2,4	4,6	2,4	2,5	2,5
Eq, 6	0,04	1,3	0,001	0,9	0,7	0,4	0,9
Eq, 7	0,3	1,4	0,02	0,6	1,1	1,0	1,0
Eq, 8	0,02	1,3	0,001	0,5	0,7	0,3	0,9
Eq, 9	0,1	1,1	0,3	1,7	1,1	0,9	1,0
Eq, 10	4,2	2,0	2,4	4,6	2,4	2,5	2,5
Eq, 11	0,01	0,63	0,001	0,50	0,68	0,33	0,50
Eq, 12	0,1	1,4	0,1	0,6	0,8	0,4	1,0
Eq, 13	0,03	0,58	0,001	0,51	0,71	0,34	0,47
Eq, 14	0,1	0,6	1,3	0,8	0,8	0,7	0,7
Eq, 15	0,2	1,3	7,2	2,7	1,1	7,3	2,6
Eq, 16	0,02	0,7	0,2	0,5	0,7	0,3	0,6
Eq, 17	0,01	1,2	0,2	0,8	0,8	0,4	0,9
Eq, 18	0,01	0,7	0,2	2,2	0,7	1,6	0,9
Eq, 19	0,1	0,6	0,4	1,8	0,8	1,0	0,8
Eq, 20	0,03	3,0	2,4	1,8	1,2	1,4	2,3

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 13 (5.3) a fourni relativement le plus faible écart moyen (0,47 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante B des hydrocarbures purs.

$$B = \left[a + b \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right)^m \right]^{(-1/p)} \quad (5.3)$$

Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour le calcul du paramètre B de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux 5.5 et 5.6 :

Tableau 5.5 : Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre B des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes.

N-paraffines (N-p)					
p	-1,0674	c	-1,2164	-CH ₂ -	0,6378
a	-0,1217	m	0,3134	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,4093
b	0,7390	-CH ₃	0,4093	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,4795
I-paraffines (I-p)		Oléfines		Alcynes	
p	-1,0692	p	-0,9984	p	-0,9347
a	0,0555	a	-3,6348	a	0,4864
b	0,0061	b	-0,7743	b	0,0827
c	0,4013	c	2,8614	c	-0,7396
m	-0,0862	m	0,9951	m	-0,3361
-CH ₃	-17,7831	-CH ₃	0,8057	-CH ₃	1,0732
-CH ₂ -	15,0228	-CH ₂ -	0,0214	-CH ₂ -	0,9351
-CH<	52,9189	-CH<	-0,8441	-CH<	1,5007
>C<	91,2117	=CH ₂	0,5934	>C<	0,1833
CH ₃ -CH-CH ₂	-0,5141	=CH-	0,8078	≡CH	1,7867
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,1251	=C<	-0,3033	≡C	0,0454
CH ₃ -CH-CH ₃	-2,5057	cis	-0,6295	CH ₂ -CH ₂ -C≡	0,0548
CH ₂ -CH ₂ -CH	0,2497	trans	-0,6242	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,2113
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1,0297	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,0241	HC≡C-CH ₂	-0,9706
CH ₂ -CH-CH ₂	0,5754	CH ₂ -CH ₂ -CH=	0,0185	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,0448
CH ₃ -CH ₂ -CH	-1,7501	CH ₂ -CH=CH ₂	-0,3483	C≡C-CH ₂	-0,2005
CH ₃ -C-CH ₃	-3,3458	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0213	CH ₃ -C≡C	0,2908
CH ₃ -C-CH ₂	0,1478	CH ₂ -CH=CH	-0,3510	CH ₃ -CH-CH ₂	-0,2140
CH ₃ -CH-CH	-0,9129	CH ₃ -CH ₂ -CH=	0,0221	CH ₃ -CH-CH ₃	-0,0065
CH ₂ -CH-CH	0,1120	CH ₃ -CH=CH-	-0,3532	CH ₃ -CH-C≡	-0,1578
CH ₂ -CH ₂ -C	1,9792	CH ₃ -C-CH ₃ -	-0,3192	CH ₃ -CH ₂ -C≡	0,6445
CH ₃ -CH ₂ -C	-1,8718	CH ₃ -CH-CH ₃	0,1380	CH ₃ -CH ₂ -CH	0,0713
CH ₃ -C-CH	0,2960	CH ₃ -C=CH-	-0,3325	CH≡C-CH	-0,8614
CH ₃ -CH-C	-1,3814	CH ₃ -CH-CH=	-0,1774	CH ₃ -C-CH ₃	-0,0028
CH-CH ₂ -CH	2,7617	CH ₂ -C=CH ₂	0,0233	CH ₂ -CH-C≡	-0,2789

Tableau 5.6 : paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre B des Naphtènes et Aromatiques.

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	p	-1,1676	Paramètres	p	-1,1559
	a	-0,7310		a	-0,3816
	b	0,0078		b	0,0145
	c	248,648		c	-0,1888
	m	-1,4679		m	0,3581
Groupements structuraux	-CH ₃	14,3983	Groupements structuraux	-CH ₃	11,6168
	-CH ₂ -	11,9126		-CH ₂ -	14,1538
	-CH<	13,6521		-CH<	5,7252
	>C<	15,7578		=CH-	7,3540
	cis	2,7666		=C<	11,4089
	trans	3,2543		Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=CH-
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	4,4353	CH-CH=C-		13,6604
	CH ₂ -CH ₂ -CH	7,5444	CH=CH-C=		-0,1711
	CH ₂ -CH-CH ₂	-0,7733	CH=C-CH=		11,1977
	CH ₂ -CH-CH	-0,7206	C=CH-C=		1,1879
	CH ₂ -CH ₂ -C	-3,0132	C=C-CH=		13,2890
	CH ₂ -C-CH ₂	15,7578	C-C=CH-		3,1509
	CH-CH ₂ -CH	10,4340	C-C=C-		3,1509
chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	1,5961	chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-2,3850
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	3,2899		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-5,5212
cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -CH _C -CH _{2C}	6,5652	Cycle- chaîne linéaire	CH ₃ -CH-CH ₃	4,7252
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	1,5961		CH _{2R} -C-CH=	-2,6789
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	1,3278		CH _{2R} -C=CH-	-2,1333
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	3,7141		CH _{2R} -CH _{2R} -C=	-2,3850
				CH _{3R} -C-CH=	2,0946

II.2 Le paramètre C

Les AAD (%) enregistrées pour le paramètre C sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5.7 : AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du paramètre C pour toutes les familles

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtène	Aromatiques	AAD (%)
Nb,points	11	151	32	34	28	27	283
intervalle	C5 - C 20	C5 – C20	C5– C20	C5– C20	C5-C21	C6-C22	
Eq, 1	0,1	3,2	0,003	2,2	4,3	0,6	2,5
Eq, 2	0,1	3,4	0,02	2,3	4,3	0,5	2,6
Eq, 3	0,1	3,4	7,2	2,3	4,3	0,6	3,4
Eq, 4	1,1	2,7	0,5	3,4	4,4	1,7	2,6
Eq, 5	5,7	3,8	2,7	6,3	4,6	3,4	4,1
Eq, 6	0,1	3,4	0,03	2,2	4,3	0,6	2,6
Eq, 7	0,1	3,4	0,02	2,3	4,3	0,9	2,6
Eq, 8	14,6	7,0	7,2	2,2	6,5	0,9	6,1
Eq, 9	1,1	2,9	0,5	3,4	4,4	1,7	2,7
Eq, 10	5,7	3,8	3,0	6,3	4,6	3,4	4,1
Eq, 11	0,1	3,3	0,03	3,5	4,3	0,9	2,7
Eq, 12	0,1	2,9	0,1	2,7	4,2	4,6	2,7
Eq, 13	16,3	7,4	2,5	1,4	4,8	0,9	5,6
Eq, 14	1,1	3,0	0,5	3,4	4,4	2,1	2,7
Eq, 15	5,0	3,8	2,8	5,6	4,6	3,9	4,0
Eq, 16	0,1	3,4	0,6	1,6	4,4	1,0	2,6
Eq, 17	0,1	2,9	0,7	4,5	4,2	1,1	2,7
Eq, 18	18,2	3,4	6,8	2,4	4,3	17,9	5,7
Eq, 19	1,1	2,9	1,0	3,5	4,4	2,1	2,8
Eq, 20	4,8	3,7	4,0	6,9	4,5	2,9	4,2

La sélection étant basée sur le minimum d'erreur, les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 1 (5.4) a fourni relativement le plus faible écart moyen (2,5 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante C des hydrocarbures purs.

$$C = b \times \left(\sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) \quad (5.4)$$

Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour le calcul du paramètre C de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux 5.8 et 5.9 :

Tableau 5.8 : Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre C des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes.

N-paraffines (N-p)					
b	-0,0006	-CH ₃	0,5434	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,4566
		-CH ₂ -	0,0183	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0446
I-paraffines (I-p)		Oléfines		Alcynes	
b	-0,00004	b	0,1340	b	-0,0023
-CH ₃	0,9929	-CH ₃	0,7184	-CH ₃	0,7044
-CH ₂ -	0,9097	-CH ₂ -	-0,0020	-CH ₂ -	0,5680
-CH<	0,1232	-CH<	-0,9219	-CH<	-1,8248
>C<	-0,6451	=CH ₂	-0,2906	>C<	-0,7105
CH ₃ -CH-CH ₂	0,0234	=CH-	-0,2271	≡CH	0,0157
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,0268	=C<	-0,8545	≡C	-0,2116
CH ₃ -CH-CH ₃	0,0812	cis	-0,7549	CH ₂ -CH ₂ -C≡	-0,5512
CH ₂ -CH ₂ -CH	-0,0924	trans	-0,7550	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-1,0265
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,0883	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	0,0739	HC≡C-CH ₂	-0,0024
CH ₂ -CH-CH ₂	-0,0162	CH ₂ -CH ₂ -CH=	-0,0704	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,5507
CH ₃ -CH ₂ -CH	-0,0802	CH ₂ -CH=CH ₂	-0,2013	C≡C-CH ₂	-0,0050
CH ₃ -C-CH ₃	0,2871	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0017	CH ₃ -C≡C	-0,4795
CH ₃ -C-CH ₂	-0,0178	CH ₂ -CH=CH	-0,1143	CH ₃ -CH-CH ₂	0,0291
CH ₃ -CH-CH	0,0370	CH ₃ -CH ₂ -CH=	0,0017	CH ₃ -CH-CH ₃	0,0696
CH ₂ -CH-CH	0,0822	CH ₃ -CH=CH-	-0,1142	CH ₃ -CH-C≡	0,1765
CH ₂ -CH ₂ -C	-0,1401	CH ₃ -C-CH ₃ -	-0,5829	CH ₃ -CH ₂ -C≡	-1,0178
CH ₃ -CH ₂ -C	-0,0568	CH ₃ -CH-CH ₃	0,0564	CH ₃ -CH ₂ -CH	-0,4804
CH ₃ -C-CH	-0,1346	CH ₃ -C=CH-	-0,2458	CH≡C-CH	0,2570
CH ₃ -CH-C	0,3461	CH ₃ -CH-CH=	0,0160	CH ₃ -C-CH ₃	-0,2221
CH-CH ₂ -CH	0,5736	CH ₂ -C=CH ₂	-0,1446	CH ₂ -CH-C≡	0,1411
CH ₂ -C-CH ₂	0,1117	CH ₃ -C=CH ₂ -	-0,1463	C≡C-CH	0,2631
CH ₂ -C-CH	0,0045	CH ₃ -CH-CH ₂	0,0742	CH ₃ -C-C≡	-0,0524
CH ₂ -CH-C	0,0369	CH-CH=CH ₂	-0,0870	CH ₃ -C-CH ₂	-0,5231
CH-CH-CH	0,5640	CH ₃ -C-CH ₂ -	-0,0722	HC≡C-C	-0,2946

Tableau 5.9 : Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre C des Naphènes et Aromatiques.

Naphènes			Aromatiques		
Paramètres	b	0,0017	Paramètres	b	0,0008
Groupements structuraux	-CH ₃	0,7179	Groupements structuraux	-CH ₃	0,8124
	-CH ₂ -	-0,0164		-CH ₂ -	-0,0216
	-CH<	-0,3050		-CH<	-0,4532
	>C<	-0,3765		=CH-	-0,0257
	cis	-0,0271		=C<	-0,1892
	trans	-0,0307		Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=CH-
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0,0053	CH-CH=C-		-0,1451
	CH ₂ -CH ₂ -CH	0,0147	CH=CH-C=		0,0020
	CH ₂ -CH-CH ₂	0,0289	CH=C-CH=		-0,1229
	CH ₂ -CH-CH	0,0174	C=CH-C=		-0,1448
	CH ₂ -CH ₂ -C	0,0190	C=C-CH=		-0,5041
	CH ₂ -C-CH ₂	-0,3765	C-C=CH-		-0,5140
	CH-CH ₂ -CH	0,0297	C-C=C-		-0,5140
chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,1650	chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-0,1356
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,0088		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-0,0271
cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -CH _c -CH _{2c}	-0,0922		CH ₃ -CH-CH ₃	-0,4532
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	-0,1650	Cycle- chaîne linéaire	CH _{2R} -C _C -CH _C =	-0,1551
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	-0,2380		CH _{2R} -C _C =CH _C -	-0,0417
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	-0,2139		CH _{2R} -CH _{2R} -C _C =	-0,1356
	CH _{3R} -C _C -CH _{2C}	-0,0941		CH _{3R} -C _C -CH _C =	-0,1915
	CH _{3R} -C _C -CH _{3R}	-0,3765		CH _{3R} -C _C =CH _C -	-0,2108
	CH _{3R} -CH _{2R} -CH _C	-0,3100		CH _{3R} -CH _{2R} -C _C =	-0,2233
				CH _{3R} -C _C =C _C -	0,0191
		CH _{3R} -CH _R -C _C =		-0,2266	

Une fois cette étape de détermination des constantes de l'équation polynomiale de Cp achevée, nous avons procédé au calcul de la chaleur spécifique des hydrocarbures purs à trois températures différentes (298.15 K, 600 K et 1000 K) et ce, afin de vérifier la validité de notre corrélation quelques soit la température choisie.

Les AAD (%) obtenues on comparant les résultats de Cp obtenus par notre corrélation et les valeurs de Cp de la banque TRC, ainsi que celles obtenues par la corrélation de Joback sont présentées dans le tableau 5.10.

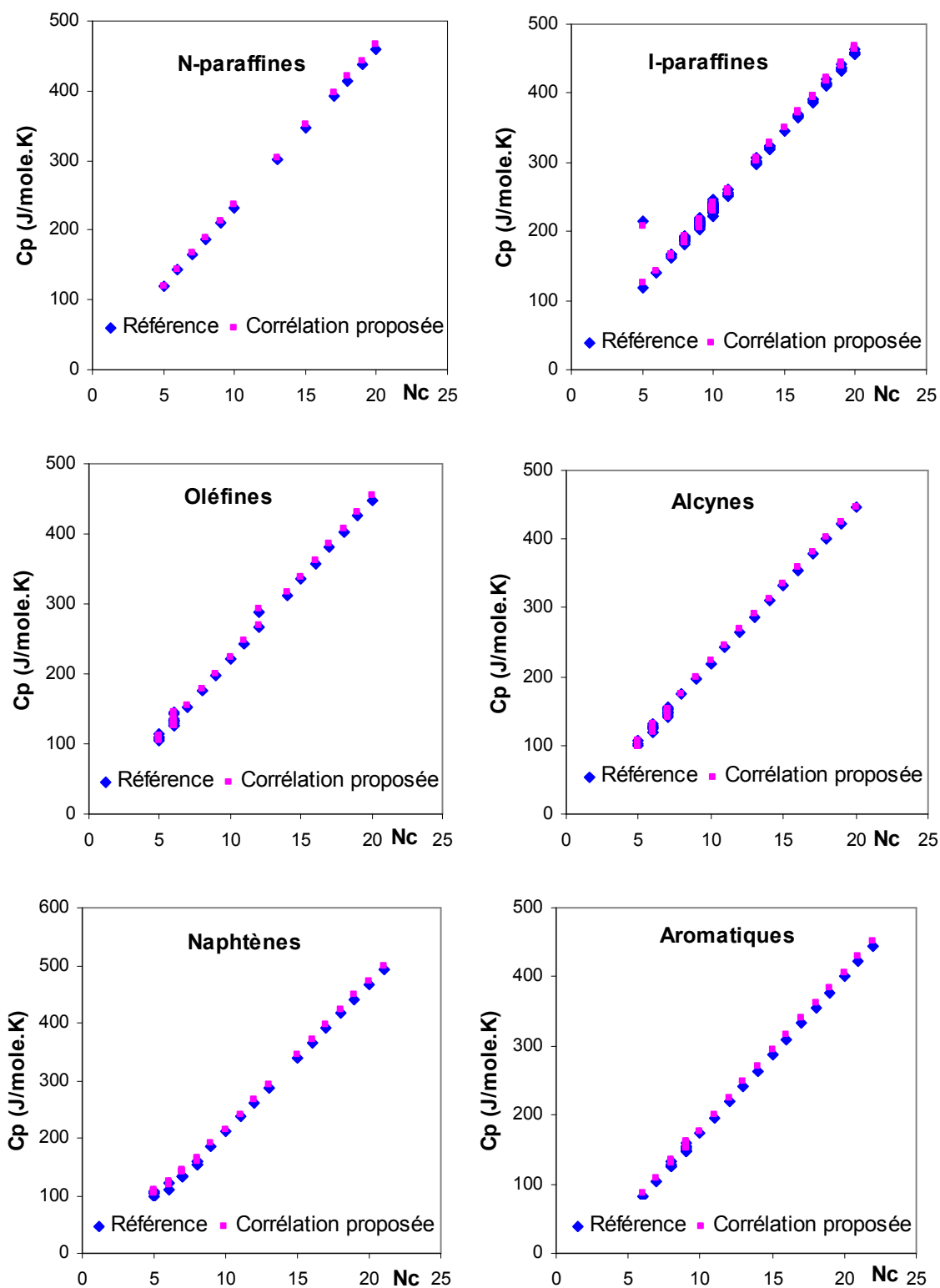
Tableau 5.10 : AAD (%) enregistrées par notre corrélation et celle de Joback à différentes températures.

	Famille	N-P	I-P	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD
	Nb,points	12	151	32	34	28	27	284
	intervalle	C5-C20	C5-C20	C5-C20	C5-C20	C5-C21	C6-C22	
298,15 K	Méthode proposée	1,2	1,2	1,1	1,3	3,5	2,7	1,6
	Corrélation - Joback [34]	0,7	1,7	2,2	1,9	4,2	3,1	2,1
600 K	Méthode proposée	0,2	1,1	0,3	1,2	2,6	1,9	1,2
	Corrélation- Joback [34]	1,0	1,9	1,0	1,3	1,9	1,3	1,6
1000 K	Méthode proposée	0,4	2,1	0,6	1,7	3,8	0,7	1,8
	Corrélation Joback [34]	1,0	2,3	1,4	2,0	2,1	1,0	2,0

Nous remarquons que Les écarts enregistrés par notre méthode sont faibles pour toutes les familles étudiées, de plus la corrélation proposée donne de meilleurs résultats pour la plupart des familles, comparativement à la corrélation de Joback.

De même, nous avons constaté que la variation de la température n'influe pas sur la validité de la méthode proposée, le choix de deux températures extrêmes (298,15 K et 1000 K) et une intermédiaire (600 K) a donné des AAD de même ordre de grandeur (1,6 %, 1,8 % et 1,2 %).

La comparaison entre les valeurs de la chaleur spécifique à 289,15 K (à titre d'exemple) obtenus par la corrélation établie (CGAI), et celles données par les tables est illustrée graphiquement sur les figures 5.1 pour les différentes familles :



Figures 5.1 : Comparaison entre les valeurs de C_p à 298,15 K calculé par la corrélation établie et celle donnée dans les tables des différentes familles chimiques.

La comparaison des écarts enregistrés par notre méthode et celle de Joback à 298,15 K est illustrée graphiquement sur les figures 5.2.

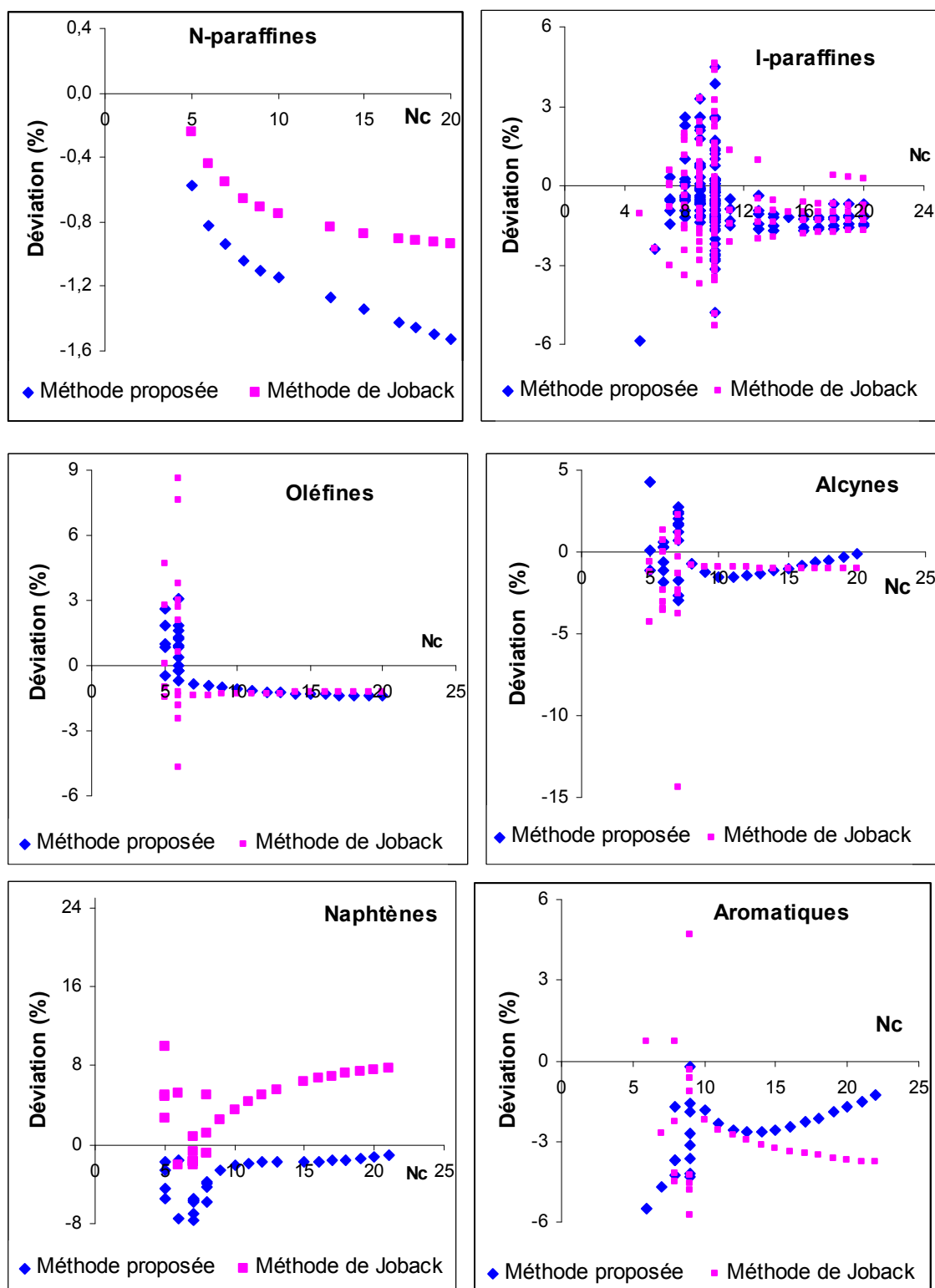


Figure 5.2 : Comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celle de Joback pour l'estimation de C_p à 298,15 k.

III Exemple d'application

Nous avons choisi un hydrocarbure appartenant à la famille des aromatiques (propylbenzène), afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes

Chapitre 5 : Prédiction de la chaleur spécifique des corps purs à différentes température

contributions obtenues, par les trois équations sélectionnées aux différentes températures.

Tableau 5.11 : Exemple d'application du calcul de Cp du propylbenzen.

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
Paramètres	p	-	-	-1,1559	-
	a	-	-	-0,3816	-
	b	-	0,9460	0,0145	0,0008
	c	-	-	-0,1888	-
	m	-	-	0,3581	-
Groupements structuraux	-CH3	1	0,8263	11,6168	0,8124
	-CH2-	2	0,9052	14,1538	-0,0216
	-CH<	0	0,8301	5,7252	-0,4532
	=CH-	5	1,0715	7,3540	-0,0257
	=C<	1	0,8212	11,4089	-0,1892
Groupements principaux d'interaction -Cycles	CH-CH=CH-	3	-0,6584	12,0091	0,0044
	CH-CH=C-	1	-1,5365	13,6604	-0,1451
	CH=CH-C=	1	-0,3479	-0,1711	0,0020
	CH=C-CH=	1	0,4134	11,1977	-0,1229
	C=CH-C=	0	0,1237	1,1879	-0,1448
	C=C-CH=	0	2,0532	13,2890	-0,5041
	C-C=CH-	0	0,6858	3,1509	-0,5140
	C-C=C-	0	0,6858	3,1509	-0,5140
chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	1	-2,0325	-2,3850	-0,1356
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0	-1,1204	-5,5212	-0,0271
	CH ₃ -CH-CH ₃	0	-1,1699	4,7252	-0,4532
Cycle-chaîne linéaire	CH _{2R} -C _C -CH _C =	1	-1,2646	-2,6789	-0,1551
	CH _{2R} -C _C =CH _C -	1	0,5330	-2,1333	-0,0417
	CH _{2R} -CH _{2R} -C _C =	1	-2,0325	-2,3850	-0,1356
	CH _{3R} -C _C -CH _C =	0	0,7125	2,0946	-0,1915
	CH _{3R} -C _C =CH _C -	0	0,2078	-	-0,2108
	CH _{3R} -CH _{2R} -C _C =	0	3,4228	-	-0,2233
	CH _{3R} -C _C =C _C -	0	-1,1210	-	0,0191
	CH _{3R} -CH _R -C _C =	0	-1,0850	-	-0,2266

$$A = b (\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j))$$

$$= 0,9460 \times [(0,8263 + 2 \times 0,9052 + 5 \times 1,0715 + 0,8212) + (-0,6584 \times 3 - 1,5365 - 0,3479 + 0,4134 - 2,0325 - 1,2646 + 0,5330 - 2,0325)]$$

$$A = 0,54199$$

$$B = [a + b(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j)) + c(\sum(n_i \cdot \Delta\theta_i) + \sum(n_j \cdot \Delta\theta_j))^m]^{-1/p}$$

$$= [-0,3816 + 0,0145 \times (11,6168 + 2 \times 14,1538 + 5 \times 7,3540 + 11,4089 + 3 \times 12,0091 + 13,6604 - 0,1711 + 11,1977 - 2,3850 - 2,6789 - 2,1333 - 2,3850) - 0,1888 \times (11,6168 + 2 \times 14,1538 + 5 \times 7,3540 + 11,4089 + 3 \times 12,0091 + 13,6604 - 0,1711 + 11,1977 - 2,3850 - 2,6789 - 2,1333 - 2,3850)^{0,3581}]^{-1/1,1559}$$

$$B = 0,57374$$

$$C = b (\sum(n_i \times \Delta\theta_i) + \sum(n_j \times \Delta\theta_j))$$

$$= 0,0008 \times [(0,8124 - 0,0216 \times 2 - 0,0257 \times 5 - 0,1892) + (3 \times 0,0044 - 0,1451 + 0,0020 - 0,1229 - 0,1356 - 0,1551 - 0,0417 - 0,1356)]$$

$$C = -0,00021$$

Donc :

La chaleur spécifique du propyl-benzène en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$C_p(T) = 0,54199 + 0,57374 \cdot T - 0,00021 \cdot T^2$$

$$C_p(298,15) \text{ (estimé)} = 0,54199 + 0,57374 \cdot 298,15 - 0,00021 \cdot (298,15^2)$$

$$= 152,6 \text{ j/mole.K}$$

$$C_p(298,15) \text{ (référence)} = 152,3 \text{ j/mole.K}$$

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS}(C_p \text{ (référence)} - C_p \text{ (calculé)}) / C_p \text{ (référence)}) \cdot 100 = 0,2 \%$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi des équations de contribution de groupes des paramètres A, B, et C de l'équation polynomiale, afin de calculer la chaleur spécifique des hydrocarbures purs de types : n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques.

Par la suite, nous avons comparé les résultats obtenus par notre méthode à ceux de la corrélation de Joback par rapport à la référence, nous avons constaté que ces écarts sont acceptables.

L'avantage de notre méthode, bien que nécessitant un calcul relativement long, réside dans le fait qu'elle permet de calculer la chaleur spécifique des hydrocarbures connaissant seulement leurs structures chimiques.

Conclusion Générale

Notre étude a comporté trois parties principales :

➤ De nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires ont été établies pour l'estimation des enthalpies de vaporisation normales et des entropies de vaporisation normales des hydrocarbures purs de type n-paraffines, isoparaffines, oléfines, naphènes et aromatiques, Les résultats obtenus ont montré que les corrélations établies sont fiables et présentent des écarts faibles par rapport aux données des tables (banque de données TRC) pour les deux propriétés étudiées. Comparées à d'autres méthodes de la littérature, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats en termes de déviations absolues moyennes.

➤ L'un des plus importants objectifs de notre étude étant l'estimation des enthalpies de vaporisation et des entropies de vaporisation des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières, la corrélation établie pour les hydrocarbures purs a été appliquée à quelques mélanges de corps purs (binaires, ternaires) et fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) en utilisant la règle d'additivité. La corrélation proposée a enregistré des écarts faibles par rapport à la référence et les autres méthodes de la littérature.

➤ Nous avons établi une corrélation pour l'estimation de la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs de type n-paraffines, isoparaffines, oléfines, Alcynes, naphènes et aromatique. Les résultats obtenus à trois températures (298,15 K, 600 K et 1000 K) ont montré que la corrélation établie est fiable et représente des écarts faibles par rapport aux données des tables. Il est à noter que la variation de la température n'influe pas sur la validité de notre méthode. Comparée à la corrélation de Joback, notre corrélation a enregistrée de meilleurs résultats en termes de déviations absolues moyennes pour la majorité des familles chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. E. Chitour « Raffinage du pétrole », Tome 1, édition OPU, 1983.
- [2] X. Normand, A. Treil « L'industrie du raffinage du pétrole, leçons sommaire », Tome 1, édition TECHNIP, 1985.
- [3] O. Rebas « Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges », Mémoire de Magister, sous la direction du professeur C. E. Chitour, Département de Génie Chimique, ENSP, Alger, 2006.
- [4] P. Wuithier « Raffinage et génie chimique », Tome 1, édition TECHNIP, 1972.
- [5] G. Lefebvre « Chimie des hydrocarbures », édition TECHNIP, 1965.
- [6] P. Arnaud « Cours de Chimie Organique », 15^{ème} édition, DUNOD, Paris 1990.
- [7] V. Proskorakov, A. Drablakine « La chimie du pétrole et du gaz », édition MIR, Moscou, 1981.
- [8] J. P. wauquier « Pétrole brut, produits pétroliers, Schémas de fabrication », Tome 1, publication de l'Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1994.
- [9] R. Agguini, S. Nafaa « Contribution de la technique chromatographique en phase gazeuse à la caractérisation des coupes d'essences issues de la distillation directe du pétrole brut », PFE, sous la direction du professeur H. AIT AMAR, Département de Génie Chimique et de Cryogénie, USTHB, Alger, 2006.
- [10] N. Skander « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations », thèse de doctorat, sous la direction du professeur C. E. Chitour, Département de Génie Chimique, ENSP, Alger, 2004.
- [11] J. C. Guibet « Carburant et moteurs », Tome 1, édition TECHNIP, 1997.
- [12] M. Benadj « Etude physico-chimique et l'analyse d'une coupe pétrolière », mémoire de Magister, Faculté de Chimie, USTHB, Alger, 1992.
- [13] P. Wuithier « Distillation dans l'industrie du pétrole », édition TECHNIP, 1956.
- [14] F. Souahi « Contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborées », Thèse de doctorat, sous la direction du professeur C. E. Chitour, Département de Génie Chimique, ENSP, Alger, 1999.
- [15] C. E. Chitour « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, édition OPU, 1999.
- [16] C. E. Chitour « Raffinage, les propriétés thermiques », Tome 3, édition OPU, 1999.
- [17] P. Wuithier « le pétrole brut, fractions pétrolières », Tome 1, édition TECHNIP, 1973.

- [18] Recueil de normes françaises « produit pétrolières combustibles liquides », Tome 1, édition AFNOR, 1985.
- [19] C. E. Chitour « Les corrélations sur les propriétés physico-chimiques des fluides pétroliers », CRD, 2000.
- [20] J. B. Maxwell «Data book of hydrocarbons, application to process engineering», édition Princeton, N. J. Van Nostrand, 1968.
- [21] Journal of technology, Serie D, Volume 11, N° 1, ENP, International publication, 1995.
- [22] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'connell « The properties of gases and liquids », 5^{ème} Edition, McGraw- Hill, 2000.
- [23] M. R. Riazi «Characterization and properties of petroleum fractions», 1^{ème} édition, ASTM, 2005.
- [24] C. E. Chitour « Raffinage, thermodynamique des fluides réels », Tome 2, édition OPU, 1998.
- [25] K. G. Joback, Chemical Engineering, Massachuset Institute of Technology, Camdridge 2, 1984.
- [26]M. R. Riazi, T. A. El Sahhaf, Ind. Eng. Chem. Res, 4145-4148, 34, 11, 1995.
- [27] P. Basarova, V. Svoboda, Fluid Phase Equilibria, 27-47, 105, 1995.
- [28] P. Ma, X. Zhao, Ind. Eng. Chem. Res, 3180-3183, 32, 1993.
- [29] A. Mulero, I. Cachadina, Thermochemica Acta, 37-48, 443, 2006.
- [30] H. G. Rackett, Chem. Eng. data, vol 17, N°12, 1944.
- [31] J. P. Brock, R. B. Bird, Aiche Journal, p 174 -177, 1, 1955.
- [32] R. C. Reid, J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood «The properties of gases and liquids», 3^{ème} édition, Mac Graw Hill, 1977.
- [33] M. R. Riazi, T .E. Daubert. Ind. Eng. Chem. Process, p289, 19, 1980.
- [34] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling « The properties of gases and liquids », 4^{ème} Edition, McGraw- Hill, 1987.
- [35] J-Vidal « Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », édition TECHNIP, 1997.
- [36] Nerst-Bingham cité par C. L. Yaws, J. W. Miller et C.R. Shorr, Chem. Eng, 25, 1976.

Bases de données consultées

TRC, (1994), Thermodynamics Research Center, Thermodynamic Tables Hydrocarbon, Texas Engineering Experiment Station, the Texas A & M University System, College Station, Texas.

Annexe 1

Tableau 1 : Liste et composition des 90 mélanges binaires étudiés

n° mélange	Composé 1	Composé 2	n1 (%)	n 2 (%)
1	nC5	nC7	35	65
2	nC5	nC9	60	40
3	nC6	nC7	50	50
4	nC6	nC7	25	75
5	nC6	nC10	50	50
6	nC6	nC10	90	10
7	nC6	nC14	90	10
8	nC7	nC10	60	40
9	nC7	nC13	90	10
10	nC7	nC15	65	35
11	nC9	nC10	35	65
12	nC10	nC14	80	20
13	nC13	nC14	50	50
14	nC15	nC9	20	80
15	N C15	nC10	75	25
16	cy C5	Meth-cyC6	25	75
17	cy C5	1,2dim-cyC6 (cis)	50	50
18	cy C6	Meth-cyC6	55	45
19	cy C6	Meth-cyC6	20	80
20	cy C6	Meth-cyC6	80	20
21	cy C6	1,2dim-cyC6 (cis)	30	70
22	cy C6	1,2dim-cyC6 (cis)	80	20
23	Meth-cyC5	Meth-cyC6	35	65
24	Meth-cyC6	1,2dim-cyC6 (trans)	55	45
25	Et-cyC5	cy C5	25	75
26	Bz	Et-Bz	25	75
27	Bz	Et-Bz	85	15
28	Tol	Pentyl-Bz	60	40
29	Bz	Ter-butyl-Bz	50	50
30	Bz	Ter-butyl-Bz	90	10
31	Bz	Ter-butyl-Bz	75	25
32	Bz	Tol	55	45
33	Bz	Tol	20	80
34	Bz	Tol	85	15
35	Bz	Et-Bz	60	40
36	cy C6	nC10	60	40
37	cy C6	nC10	30	70
38	cy C6	nC10	90	10
39	n C6	1,2-dimcyC6 (cis)	55	45
40	N C10	1,2-dimcyC6 (cis)	75	25
41	n C7	cy C6	40	60
42	n C7	cy C6	15	85
43	n C7	cy C6	75	25
44	N C14	1,2-dimcyC6 (cis)	40	60
45	cy C6	nC14	70	30
46	nC6	cy C6	45	55

47	nC6	cy C6	15	85
48	nC6	cy C6	80	20
49	nC7	Meth-cyC6	45	55
50	nC7	Meth-cyC6	65	35
51	Meth-cyC6	nC6	50	50
52	Meth-cyC6	nC13	85	15
53	Meth-cyC6	nC14	85	15
54	1,2-dimcyC6 (trans)	n C15	25	75
55	cy C7	nC9	50	50
56	Bz	n C10	70	30
57	Bz	n C10	30	70
58	Bz	n C10	50	50
59	Bz	nC14	75	25
60	Et-Bz	nC13	65	35
61	nC6	Bz	40	60
62	nC6	Bz	15	85
63	nC6	Bz	75	25
64	nC7	Et-Bz	45	55
65	Et-Bz	nC6	55	45
66	nC7	Bz	45	55
67	nC7	Tol	40	60
68	nC6	Tol	50	50
69	nC13	Tol	30	70
70	Bz	nC14	90	10
71	nC13	Et-Bz	30	70
72	Et-Bz	nC9	45	55
73	Bz	nC5	85	15
74	Tol	nC8	75	25
75	Tol	nC8	35	65
76	Bz	1,2dim-cyC6 (cis)	60	40
77	cy C6	Et-Bz	50	50
78	cy C6	Et-Bz	20	80
79	cy C6	Et-Bz	80	20
80	cy C6	pentyl-Bz	60	40
81	Tol	Meth-cyC6	20	80
82	Tol	Meth-cyC6	80	20
83	1,2-dimcyC6 (cis)	Ter-butyl-Bz	70	30
84	Bz	cy C6	80	20
85	Bz	cy C6	25	75
86	Bz	cy C6	60	40
87	Et-Bz	Meth-cyC6	50	50
88	Bz	Meth-cyC6	60	40
89	Meth-cyC6	Tol	45	55
90	cy C5	Bz	25	75

Tableau 2 : Liste et composition des 35 mélanges ternaires étudiés :

N°	C1	C2	C3	n1%	n2%	n3%
1	cy C6	Meth-cyC6	1,2-dimcyC6 (cis)	40	35	25
2	cy C6	cy C5	1,2-dimcyC6 (trans)	50	10	40
3	n C13	n C10	pentyl-Bz	30	30	40
4	n C13	n C10	pentyl-Bz	50	20	30
5	n C6	n C7	Bz	45	10	45
6	Bz	Et-Bz	Ter-butyl-Bz	50	35	15
7	n C6	pentyl-Bz	cy C6	35	25	40
8	n C10	cy C6	pentyl-Bz	30	50	20
9	n C10	cy C6	Bz	20	35	45
10	n C13	cy C6	pentyl-Bz	20	50	30
11	n C6	n C7	n C9	39	34	27
12	n C7	n C13	n C6	40	20	40
13	cy C6	Bz	n C6	30	40	30
14	n C13	cy C6	Bz	15	40	45
15	Meth-cyC6	Tol	n C7	25	40	35
16	n C7	Bz	Tol	25	40	35
17	n C7	cy C6	Meth-cyC6	30	35	35
18	n C10	cy C6	Meth-cyC6	25	40	35
19	n C10	Bz	Tol	20	45	35
20	n C10	Tol	Et-Bz	20	40	40
21	n C13	Meth-cyC6	Tol	10	70	20
22	n C13	cy C6	Et-Bz	5	30	65
23	Bz	Tol	Et-Bz	30	35	35
24	Bz	Tol	n C6	35	25	40
25	Bz	Tol	Meth-cyC6	30	20	50
26	Et-Bz	Tol	1,2-dimcyC6 (trans)	35	20	45
27	Bz	Et-Bz	n C13	30	60	10
28	Bz	Et-Bz	Meth-cyC6	30	50	20
29	cy C6	Meth-cyC6	Et-Bz	35	40	25
30	Meth-cyC6	1,2-dimcyC6 (cis)	Tol	35	35	30
31	cy C6	Meth-cyC6	Bz	25	35	40
32	cy C6	n C6	Meth-cyC6	35	45	20
33	n C7	n C10	Meth-cyC6	20	30	50
34	n C6	n C10	Meth-cyC6	45	20	35
35	n C10	n C8	1,2-dimcyC6 (cis)	30	35	35

Annexe 2

Tableau 3 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales des mélanges binaires (Kj/mol) :

N°	Théorie	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	29.68	29.69	29.74	29.69	N° 46	29.48	29.85	28.62	29.60
N° 2	30.31	30.25	30.32	30.25	N° 47	29.83	30.35	28.43	29.98
N° 3	30.31	30.37	30.39	30.35	N° 48	29.08	29.26	28.84	29.16
N° 4	31.04	31.10	31.09	31.08	N° 49	31.40	31.67	31.28	31.96
N° 5	34.23	34.16	34.13	34.12	N° 50	31.54	31.73	31.47	31.90
N° 6	29.93	29.97	30.00	29.95	N° 51	29.98	30.22	29.91	30.50
N° 7	30.73	30.79	30.83	30.76	N° 52	33.28	33.66	33.07	34.10
N° 8	34.90	34.86	34.79	34.81	N° 53	33.58	33.95	33.36	34.38
N° 9	33.16	33.22	33.18	33.17	N° 54	45.31	45.43	45.38	45.45
N° 10	37.96	38.00	37.96	37.88	N° 55	35.14	35.34	35.06	35.42
N° 11	38.73	38.57	38.46	38.50	N° 56	33.41	33.51	31.82	32.86
N° 12	41.20	41.04	40.94	40.94	N° 57	36.95	36.88	36.08	36.55
N° 13	46.63	46.67	46.61	46.47	N° 58	35.18	35.19	33.95	34.71
N° 14	39.57	39.52	39.43	39.42	N° 59	34.97	35.15	33.36	34.42
N° 15	46.99	46.94	46.88	46.71	N° 60	39.12	39.01	38.48	39.08
N° 16	30.15	30.66	29.64	30.83	N° 61	30.00	30.16	28.76	29.62
N° 17	30.45	31.02	29.66	31.00	N° 62	30.47	30.68	28.67	29.91
N° 18	30.50	31.02	29.46	31.03	N° 63	29.33	29.44	28.88	29.20
N° 19	30.88	31.35	30.35	31.70	N° 64	33.88	33.79	33.35	33.89
N° 20	30.22	30.79	28.83	30.55	N° 65	32.56	32.48	32.08	32.59
N° 21	32.52	32.97	31.82	33.50	N° 66	31.21	31.37	30.05	30.86
N° 22	30.72	31.28	29.33	31.12	N° 67	32.62	32.84	31.91	32.56
N° 23	30.39	30.66	30.09	31.09	N° 68	31.02	31.21	30.48	30.99
N° 24	31.91	32.36	31.95	33.08	N° 69	36.92	37.17	36.08	36.81
N° 25	28.55	29.06	27.38	28.38	N° 70	32.45	32.66	30.52	31.82
N° 26	34.39	34.30	33.12	34.22	N° 71	38.62	38.49	37.93	38.58
N° 27	31.49	31.65	29.52	30.91	N° 72	36.43	36.30	35.89	36.36
N° 28	36.39	36.73	35.85	36.84	N° 73	30.01	30.20	28.21	29.44
N° 29	34.18	34.39	33.70	34.49	N° 74	33.49	33.77	32.60	33.42
N° 30	31.44	31.67	29.64	30.97	N° 75	33.98	34.17	33.59	33.99
N° 31	32.47	32.69	31.16	32.29	N° 76	31.90	32.19	30.50	32.02
N° 32	31.85	32.13	30.13	31.43	N° 77	32.80	33.00	31.48	32.88
N° 33	32.70	33.01	31.31	32.47	N° 78	34.48	34.44	33.36	34.51
N° 34	31.12	31.37	29.12	30.54	N° 79	31.12	31.57	29.59	31.26
N° 35	32.70	32.76	31.02	32.29	N° 80	34.48	34.98	33.66	35.10
N° 36	33.84	34.12	32.71	33.83	N° 81	31.52	31.93	31.08	32.28
N° 37	36.72	36.76	36.00	36.58	N° 82	32.76	33.12	31.75	32.87
N° 38	30.96	31.49	29.43	31.09	N° 83	34.80	35.13	34.95	36.12
N° 39	30.99	31.20	30.92	31.62	N° 84	30.61	30.92	28.56	30.10
N° 40	38.10	38.04	37.79	38.22	N° 85	30.19	30.70	28.40	30.15
N° 41	30.71	31.10	29.72	30.82	N° 86	30.46	30.84	28.50	30.12
N° 42	30.27	30.79	28.85	30.42	N° 87	33.35	33.46	32.74	33.84
N° 43	31.33	31.53	30.93	31.39	N° 88	30.90	31.21	29.51	30.88
N° 44	39.20	39.44	39.01	39.92	N° 89	32.24	32.62	31.47	32.63
N° 45	35.28	35.71	34.10	35.34	N° 90	29.90	30.26	27.97	29.33

Tableau 4 : Calcul des entropies de vaporisation normales des mélanges binaires (j/mol.K) :

N°	Théorie	Corrélation établie (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]	N°	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	CGSI (2004) [10]	Riazi-Daubert (1980) [23]
N° 1	84.77	84.74	84.93	84.80	N° 46	84.52	84.24	82.43	84.87
N° 2	85.05	84.90	85.10	84.89	N° 47	84.60	84.12	81.20	85.04
N° 3	84.94	84.98	85.14	85.07	N° 48	84.43	84.39	83.86	84.67
N° 4	85.22	85.23	85.37	85.33	N° 49	84.25	84.68	83.69	85.69
N° 5	86.39	86.24	86.33	86.23	N° 50	84.70	84.97	84.39	85.65
N° 6	84.78	84.83	85.01	84.89	N° 51	83.80	84.25	83.41	85.16
N° 7	84.98	85.08	85.26	85.10	N° 52	84.20	84.62	83.29	86.33
N° 8	86.66	86.49	86.55	86.52	N° 53	84.30	84.99	83.38	86.40
N° 9	85.93	85.74	86.03	85.98	N° 54	88.91	89.23	89.14	89.43
N° 10	87.39	87.42	87.48	87.27	N° 55	86.07	85.67	85.94	86.81
N° 11	88.09	87.73	87.71	87.67	N° 56	87.47	87.44	83.71	86.00
N° 12	88.80	88.50	88.47	88.33	N° 57	88.00	87.76	86.15	87.09
N° 13	90.08	89.25	90.17	89.77	N° 58	87.74	87.60	84.93	86.55
N° 14	88.18	87.99	87.99	87.87	N° 59	87.91	88.02	84.03	86.39
N° 15	90.28	90.26	90.22	89.78	N° 60	87.90	86.82	86.73	87.87
N° 16	83.58	84.01	81.97	85.32	N° 61	86.00	86.11	83.01	84.94
N° 17	84.09	84.10	82.50	85.33	N° 62	86.67	86.79	82.31	85.09
N° 18	84.00	84.04	81.28	85.42	N° 63	85.05	85.16	83.98	84.72
N° 19	83.50	84.03	81.82	85.64	N° 64	86.27	85.87	85.29	86.34
N° 20	84.36	84.05	80.89	85.26	N° 65	85.77	85.42	84.88	85.88
N° 21	83.85	84.17	82.64	86.23	N° 66	86.37	86.43	83.56	85.37
N° 22	84.41	84.08	81.17	85.44	N° 67	86.08	86.45	84.68	85.94
N° 23	83.60	84.00	82.41	85.42	N° 68	85.42	85.79	84.38	85.37
N° 24	83.09	83.96	82.82	86.09	N° 69	87.45	87.37	85.81	87.19
N° 25	84.92	84.30	82.10	84.43	N° 70	87.41	87.53	82.75	85.67
N° 26	86.94	86.44	84.25	86.52	N° 71	87.76	86.73	86.49	87.74
N° 27	87.05	87.05	82.36	85.45	N° 72	87.23	86.76	86.25	87.11
N° 28	86.36	86.84	85.45	87.26	N° 73	86.53	86.62	82.16	84.91
N° 29	86.07	86.14	84.31	86.55	N° 74	86.42	86.92	84.67	86.25
N° 30	86.88	86.99	82.37	85.46	N° 75	86.35	86.64	85.62	86.37
N° 31	86.57	86.67	83.10	85.87	N° 76	85.65	86.00	82.54	85.79
N° 32	86.80	87.15	82.87	85.63	N° 77	85.77	85.12	82.81	86.04
N° 33	86.59	87.12	83.63	85.98	N° 78	86.45	85.76	84.15	86.59
N° 34	86.99	87.18	82.22	85.33	N° 79	85.09	84.48	81.47	85.49
N° 35	87.01	86.79	83.15	85.90	N° 80	85.26	85.01	83.36	86.63
N° 36	86.14	85.63	83.54	86.24	N° 81	83.87	84.64	82.52	85.83
N° 37	87.27	86.81	85.75	87.07	N° 82	85.82	86.48	83.68	86.09
N° 38	85.02	84.45	81.32	85.41	N° 83	83.98	84.48	84.48	87.06
N° 39	83.99	84.36	84.16	85.52	N° 84	86.59	86.57	81.63	85.17
N° 40	87.18	87.05	86.86	87.61	N° 85	85.25	84.84	80.91	85.14
N° 41	84.98	84.63	82.59	85.31	N° 86	86.10	85.94	81.37	85.16
N° 42	84.77	84.27	81.33	85.20	N° 87	85.06	85.11	83.59	86.35
N° 43	85.29	85.13	84.35	85.47	N° 88	85.53	85.93	81.99	85.41
N° 44	86.27	86.73	86.29	88.02	N° 89	85.01	85.71	83.20	85.99
N° 45	86.37	85.99	83.54	86.59	N° 90	86.47	86.39	81.79	84.88

Annexe 3

Tableau 5 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales des mélanges ternaires (Kj/mol) :

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	Méthode de Skander (CGSI)	Correlation de Riazi- Daubert (1980)
M N° 1	31,29	31,78	30,46	32,03
M N° 2	30,89	31,46	30,09	31,51
M N° 3	42,06	42,15	42,14	42,45
M N° 4	43,11	43,20	43,17	43,38
M N° 5	30,00	30,14	29,10	29,73
M N° 6	33,48	33,55	32,24	33,33
M N° 7	32,40	32,75	31,89	32,81
M N° 8	35,12	35,43	34,28	35,38
M N° 9	32,26	32,54	30,65	31,96
M N° 10	36,49	36,91	35,79	36,94
M N° 11	32,04	32,07	32,05	32,04
M N° 12	33,38	33,44	33,44	33,39
M N° 13	29,96	30,26	28,64	29,76
M N° 14	32,69	33,05	31,06	32,44
M N° 15	32,17	32,43	31,63	32,38
M N° 16	31,86	32,08	30,59	31,56
M N° 17	30,92	31,30	30,26	31,33
M N° 18	32,79	33,13	31,95	33,13
M N° 19	33,38	33,56	31,93	32,98
M N° 20	35,43	35,44	34,50	35,33
M N° 21	32,97	33,35	32,56	33,63
M N° 22	34,42	34,48	33,29	34,47
M N° 23	33,30	33,42	31,90	33,06
M N° 24	30,60	30,79	29,60	30,36
M N° 25	31,41	31,77	30,41	31,68
M N° 26	33,90	34,11	33,50	34,51
M N° 27	35,15	35,11	33,92	34,94
M N° 28	33,25	33,30	32,07	33,24
M N° 29	31,84	32,17	30,91	32,29
M N° 30	32,60	32,98	32,05	33,38
M N° 31	30,69	31,09	29,33	30,81
M N° 32	29,70	30,03	29,13	29,99
M N° 33	33,78	33,95	33,57	34,20
M N° 34	31,79	31,93	31,69	32,10
M N° 35	35,68	35,80	35,50	36,09

Tableau 6 : Calcul des entropies de vaporisation normales des mélanges ternaires (Kj/mol) :

	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	Méthode de Skander (CGSI)	Correlation de Riazi- Daubert (1980)
M N° 1	83,86	84,08	81,86	85,74
M N° 2	83,96	83,98	81,90	85,55
M N° 3	87,92	87,96	87,92	88,79
M N° 4	88,41	88,51	88,30	89,02
M N° 5	85,71	85,80	83,29	84,94
M N° 6	86,71	86,53	83,72	86,22
M N° 7	84,94	84,80	83,62	85,87
M N° 8	86,08	85,72	83,93	86,71
M N° 9	86,49	86,26	82,48	85,71
M N° 10	86,13	85,95	84,39	87,14
M N° 11	85,59	85,55	85,11	85,62
M N° 12	85,90	85,97	85,57	85,97
M N° 13	85,54	85,44	82,22	84,98
M N° 14	86,50	86,35	82,47	85,82
M N° 15	85,32	85,77	83,91	85,87
M N° 16	86,47	86,73	83,43	85,63
M N° 17	84,40	84,47	82,45	85,49
M N° 18	85,08	85,03	82,76	86,05
M N° 19	87,13	87,32	83,70	86,08
M N° 20	87,03	86,91	85,07	86,84
M N° 21	84,52	85,23	83,23	86,23
M N° 22	86,36	85,74	83,91	86,54
M N° 23	86,80	86,81	83,76	86,15
M N° 24	85,85	86,08	83,40	85,18
M N° 25	85,03	85,59	82,45	85,67
M N° 26	85,03	85,33	84,23	86,59
M N° 27	87,24	86,87	84,52	86,69
M N° 28	86,22	86,06	83,51	86,19
M N° 29	84,64	84,58	82,32	85,84
M N° 30	84,30	85,01	83,20	86,22
M N° 31	85,12	85,30	81,65	85,37
M N° 32	84,24	84,24	82,56	85,00
M N° 33	85,23	85,51	84,21	86,37
M N° 34	84,78	85,02	84,11	85,65
M N° 35	85,95	86,11	85,37	86,98

Annexe 4

Tableau 7 : Caractéristiques du pétrole brut d'El Agreb :

	N°	Fraction	Teb °C	d20	d15	SpGr	Kuop	N20	I	C/H
Fractions légères	1	17,5-65	41,25	0,6379	0,6426	0,6432	12,86	1,3720	0,2273	4,99
	2	65-70	67,5	0,6800	0,6844	0,6851	12,40	1,3925	0,2384	5,32
	3	70-75	72,5	0,6944	0,6987	0,6994	12,21	1,3994	0,2421	5,49
	4	75-80	77,5	0,7030	0,7073	0,7080	12,12	1,4032	0,2441	5,58
	5	80-85	82,5	0,7043	0,7085	0,7092	12,15	1,4041	0,2446	5,55
	6	85-90	87,5	0,7049	0,7091	0,7098	12,20	1,4045	0,2448	5,52
	7	90-95	92,5	0,7067	0,7109	0,7116	12,22	1,4049	0,2450	5,51
	8	95-100	97,5	0,7200	0,7241	0,7248	12,06	1,4068	0,2461	5,68
	9	100-105	102,5	0,7274	0,7315	0,7322	11,99	1,4154	0,2506	5,76
	10	105-110	107,5	0,7282	0,7323	0,7330	12,03	1,4176	0,2518	5,73
	11	110-115	112,5	0,7306	0,7347	0,7354	12,04	1,4180	0,2520	5,73
	12	115-120	117,5	0,7311	0,7352	0,7359	12,08	1,4184	0,2522	5,70
	13	120-125	122,5	0,7328	0,7369	0,7376	12,11	1,4189	0,2525	5,69
	14	125-130	127,5	0,7413	0,7453	0,7460	12,02	1,4237	0,2550	5,79
	15	130-135	132,5	0,7461	0,7501	0,7508	11,99	1,4268	0,2566	5,83
	16	135-140	137,5	0,7478	0,7518	0,7525	12,02	1,4272	0,2569	5,82
	17	140-145	142,5	0,7496	0,7535	0,7542	12,04	1,4277	0,2571	5,82
	18	145-150	147,5	0,7547	0,7586	0,7593	12,00	1,4296	0,2581	5,86
	19	150-155	152,5	0,7595	0,7633	0,7640	11,98	1,4328	0,2598	5,91
	20	155-160	157,5	0,7651	0,7689	0,7696	11,94	1,4361	0,2615	5,97
	21	160-165	162,5	0,7674	0,7712	0,7719	11,95	1,4378	0,2624	5,97
Fractions moyennes	22	165-170	167,5	0,7727	0,7764	0,7771	11,91	1,4406	0,2639	6,03
	23	170-175	172,5	0,7735	0,7772	0,7779	11,94	1,4413	0,2642	6,01
	24	175-180	177,5	0,7768	0,7805	0,7813	11,94	1,4432	0,2652	6,03
	25	180-185	182,5	0,7794	0,7831	0,7839	11,94	1,4448	0,2660	6,04
	26	185-190	187,5	0,7821	0,7857	0,7865	11,95	1,4461	0,2667	6,06
	27	190-195	192,5	0,7853	0,7889	0,7897	11,94	1,4473	0,2673	6,08
	28	195-200	197,5	0,7882	0,7918	0,7926	11,94	1,4484	0,2679	6,10
	29	200-205	202,5	0,7897	0,7933	0,7941	11,96	1,4492	0,2683	6,10
	30	205-210	207,5	0,7904	0,794	0,7948	11,99	1,4498	0,2686	6,08
	31	210-215	212,5	0,7922	0,7958	0,7966	12,00	1,4505	0,2690	6,09
	32	215-220	217,5	0,7951	0,7987	0,7995	12,00	1,4518	0,2697	6,11
	33	220-230	225	0,8038	0,8073	0,8081	11,93	1,4562	0,2719	6,20
	34	230-240	235	0,8065	0,81	0,8108	11,97	1,4575	0,2726	6,19
	35	240-250	245	0,8145	0,8179	0,8187	11,93	1,4628	0,2753	6,26
	36	250-260	255	0,8169	0,8203	0,8211	11,98	1,4650	0,2765	6,25
	37	260-270	265	0,8229	0,8263	0,8271	11,96	1,4682	0,2781	6,30
	fractions lourdes	38	270-280	275	0,8310	0,8344	0,8352	11,92	1,4736	0,2808
39		280-290	285	0,8319	0,8353	0,8361	11,98	1,4742	0,2811	6,34
40		290-300	295	0,8338	0,8372	0,8380	12,02	1,4747	0,2814	6,34
41		300-310	305	0,8463	0,8496	0,8504	11,92	1,4807	0,2844	6,45
42		310-320	315	0,8574	0,8607	0,8615	11,83	1,4865	0,2874	6,54
43		320-330	325	0,8657	0,869	0,8698	11,78	1,4918	0,2900	6,59
44		330-340	335	0,8662	0,8695	0,8703	11,84	1,4924	0,2903	6,56
45		340-350	345	0,8676	0,8709	0,8717	11,89	1,4932	0,2907	6,54
46		350-360	355	0,8755	0,8737	0,8745	11,91	1,4935	0,2909	6,54
47		360-370	365	0,8817	0,8849	0,8858	11,82	1,4968	0,2925	6,61
48		370-375	372,5	0,8863	0,8895	0,8904	11,81	1,5027	0,2955	6,62
49		375-380	377,5	0,8884	0,8916	0,8925	11,81	1,5035	0,2959	6,62

Annexe 5

Tableau 8 : Calcul des enthalpies de vaporisation normales des fractions légères du brut d'El-Agreb (kJ/mol) :

Fractions	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	Méthode de Skander (CGSI)	Correlation de Riazi-Daubert (1980)	Corrélation de Nerst-Bingham (1976)
FP N° 1	26.59	26,59	26.49	26.24	26.91
FP N° 2	28.47	28,66	28.34	28.77	29.57
FP N° 3	28.90	29,15	28.68	29.26	30.08
FP N° 4	29.35	29,55	29.06	29.75	30.60
FP N° 5	29.76	29,87	29.49	30.23	31.12
FP N° 6	30.20	30,26	29.98	30.72	31.64
FP N° 7	30.72	30,72	30.55	31.20	32.16
FP N° 8	31.45	31,46	31.36	31.69	32.69
FP N° 9	31.94	31,99	31.74	32.19	33.21
FP N° 10	32.38	32,36	32.14	32.68	33.74
FP N° 11	32.79	32,68	32.59	33.17	34.27
FP N° 12	33.20	33,13	33.02	33.66	34.81
FP N° 13	33.71	33,69	33.56	34.15	35.35
FP N° 14	34.18	34,18	34.01	34.65	35.88
FP N° 15	34.58	34,57	34.38	35.15	36.43
FP N° 16	35.09	35,02	34.88	35.64	36.97
FP N° 17	35.55	35,50	35.30	36.14	37.51
FP N° 18	36.17	36,12	35.92	36.64	38.06
FP N° 19	36.8	36,66	36.45	37.14	38.61
FP N° 20	37.2	37,06	36.88	37.64	39.17
FP N° 21	37.4	37,34	37.11	38.14	39.72

Tableau 9 : Calcul des entropies de vaporisation normales des fractions légères du brut d"El-Agreb (j/mol.K) :

Fractions	Théorie	Méthode proposée (CGAI)	Méthode de Skander (CGSI)	Correlation de Riazi-Daubert (1980)	Corrélation de Nerst-Bingham (1976)
FP N° 1	83.42	82.83	83.24	83.46	85.59
FP N° 2	84.32	84.37	83.65	84.46	86.80
FP N° 3	84.44	84.12	83.45	84.65	87.03
FP N° 4	84.53	84.40	83.41	84.83	87.26
FP N° 5	84.54	84.03	83.57	85.00	87.49
FP N° 6	84.60	84.06	83.82	85.17	87.72
FP N° 7	84.66	83.99	84.07	85.34	87.95
FP N° 8	84.83	84.89	84.53	85.51	88.18
FP N° 9	84.89	85.33	84.37	85.69	88.41
FP N° 10	84.97	84.44	84.46	85.85	88.64
FP N° 11	85.02	85.09	84.64	86.01	88.87
FP N° 12	85.25	84.96	84.96	86.17	89.10
FP N° 13	85.44	85.27	85.19	86.32	89.33
FP N° 14	85.54	85.37	85.28	86.49	89.56
FP N° 15	85.66	85.42	85.36	86.64	89.79
FP N° 16	85.80	85.46	85.47	86.79	90.02
FP N° 17	86.07	85.73	85.69	86.94	90.25
FP N° 18	86.34	85.95	85.95	87.10	90.48
FP N° 19	86.70	86.18	86.19	87.25	90.71
FP N° 20	86.76	86.24	86.26	87.40	90.95
FP N° 21	86.81	86.39	86.30	87.54	91.18