

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

pour l'obtention du diplôme de Master en génie chimique

**Calcul des propriétés critiques et thermiques du
pétrole brut**

Présenté par :

Islam LAIEB

Sous la direction de Mr le Professeur Chems Eddine CHITOUR

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2016

Composition du Jury :

Présidente	Mme Ratiba DERRICHE	Professeur	ENP
Promoteur	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur	ENP
Examinateur	Mr Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM	Maitre de conférences A	ENP
Invitée	Mlle Ouardia REBAS	Docteur	ENP

ENP Juin 2016

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes sœurs

A la mémoire de mes grands parents

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Islam LAIEB

REMERCIEMENTS

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

Nous voulons d'abord et avant tout remercier Dieu tout-puissant de nous avoir donné à la fois la force et le courage pour accomplir ce travail.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Chitour de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier M^{me} Derriche, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mme HADDOUM et Mr AHMED ZAÏD pour avoir consacré une partie de leur temps pour examiner ce travail.

Sans oublier nos chers enseignants du département de génie chimique qui ont assuré notre formation.

ملخص: حساب الخصائص الحرجة و الحرارية للبتروول الخام.

يهدف هذا العمل الى حساب الخصائص الحرجة والحرارية للبتروول و الكسور النفطية وهذا عن طريق العديد من الطرق الحسابية من أجل الحصول على القيم المقارنة لكل الخواص المدروسة. هذه الطرق ستساهم في إنشاء برمجية حساب خصائص البتروول و الكسور النفطية عن طريق إدخال كمدخل فقط كثافتها ودرجة الغليان.

كلمات مفتاحية

الهيدروكربونات، خصائص، النفط، برمجية.

Abstract: *Calculation of critical and thermal properties of a crude oil.*

This work consists on the calculation of critical and thermal properties of crude oils and petroleum fractions using various empirical methods in order to get comparative values for each property studied.

Those methods will help in the establishment of a software allows the calculation of properties of petroleum fractions by introducing only the density and the boiling point (TBP distillation curve).

Key words:

Hydrocarbons, properties, petroleum, software.

Résumé : *Calcul des propriétés critiques et thermiques d'un pétrole brut.*

Ce travail consiste en le calcul des propriétés critiques et thermiques d'un pétrole et ce par plusieurs méthodes empiriques afin d'avoir des valeurs comparatives pour chaque propriété.

Ces méthodes vont servir dans l'établissement d'un logiciel de calcul des propriétés des pétroles et des fractions pétrolières, en introduisant comme entrée uniquement leur densité et leur température d'ébullition (Courbe de distillation TBP).

Mots clé

Hydrocarbure, propriétés, pétrole, logiciel.

Table des matières

Liste des tableaux.....	7
Liste des figures	9
Notations	10
Introduction générale.....	13
Partie 1: Partie théorique	
Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole.....	15
1. Définition.....	15
2. Origine	15
3. Exploration du pétrole.....	16
4. Classification des pétroles bruts.....	18
Chapitre 2 : Les procédés physiques de séparation.....	20
1. La distillation	20
2. La distillation TBP	21
Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers.....	23
1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières ⁵	23
Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques des pétroles bruts.....	27
1. Introduction.....	27
2. Méthodes de contribution de groupes	29
3. Les réseaux de neurones artificiels	29
4. Les équations d'état	29
5. Loi des états correspondants	30
Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques	
Introduction	32
Chapitre 1 : Les propriétés critiques	33
1. Fondement thermodynamique.....	33
2. Intérêt	34

3. Méthodes d'analyses	36
Chapitre 2 : Les propriétés thermiques	55
1. La chaleur spécifique	55
2. Pouvoir calorifique supérieur	62
3. L'enthalpie	67
4. L'entropie	69
Partie 3 : Logiciel du calcul des propriétés	
1. Introduction.....	74
2. Présentation du logiciel de calcul	74
3. Exemple de calcul	76
Conclusion générale	80
Références bibliographique.....	82

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques

Tableau 2. 1 : Constante de l'équation de la température critique de Skander-Chitour

Tableau 2. 2: Exemples de calcul de la température critique pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 3 : Exemples de calcul de la température critique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 2. 4 : Exemples de calcul de la température critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 5 : Constante de l'équation de la pression critique de Skander-Chitour

Tableau 2. 6 : Exemples de calcul de la pression critique pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 7 : Exemples de calcul de la pression critique de quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 2. 8 : Exemples de calcul de la pression critique pour quelques fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 9 : Exemples de calcul du volume critique pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 10 : Exemples de calcul du volume critique de quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 2. 11 : Exemples de calcul du volume critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 12 : Constantes de l'équation du facteur de compressibilité critique de Skander-Chitour

Tableau 2. 13 : Exemples de calculs du facteur de compressibilité critique pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 14 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Tableau 2. 15 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Tableau 2. 16 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 17 : Constantes de l'équation de la chaleur spécifique de Skander-Chitour

Tableau 2. 18 : Constantes de l'équation de la chaleur spécifique de Bouamra-Chitour

Tableau 2. 19 : Exemples de calcul pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 20 : Exemples de calcul de la chaleur spécifique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 21 : Constantes de l'équation du pouvoir calorifique de Skander-Chitour

Tableau 2. 22 : Exemples de calcul du PCS pour quelques hydrocarbures purs

Tableau 2. 23 : Exemples de calcul du PCS pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 24 : Constantes de l'équation de l'enthalpie de Skander-Chitour

Tableau 2. 25: Exemples de calcul de l'enthalpie des fractions larges d'un pétrole algérien

Tableau 2. 26 : Constantes de l'équation de l'entropie Skander-Chitour

Liste des figures

- Figure 1. 1 : Exemple de découpage d'un pétrole brut algérien**
- Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques**
- Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphthéniques**
- Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques**
- Figure 1. 5 : Principaux composés chimiques présents dans un pétrole brut**
- Figure 1. 6 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut**
- Figure 2. 1: Représentation graphique de la chaleur de vaporisation d'un corps pur**
- Figure 2. 2 : Diagramme de phase d'un corps pur**
- Figure 2. 3 : Température critique en fonction du nombre d'atomes de carbone**
- Figure 2. 4 : Pression critique en fonction du nombre d'atomes de carbone**
- Figure 2. 5 : Volume critique en fonction du nombre d'atomes de carbone**
- Figure 2. 6 : Points critiques et pseudo- critiques d'un mélange**
- Figure 3. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés**
- Figure 3. 2 : Pression critique du pétrole brut étudié calculée par le logiciel**
- Figure 3. 3 : Température critique du pétrole brut étudié calculée par le logiciel**
- Figure 3. 4: Facteur de compressibilité du pétrole brut étudié calculée par le logiciel**
- Figure 3. 5 : Pouvoir calorifique du pétrole brut étudié calculé par le logiciel**

Notations :

AFNOR : Association française de normalisation

API : American Petroleum institute

ASTM : American Society for Testing Material

C_p : capacité calorifique

d₁₅ : densité à 15°C

d₂₀ : densité à 20 °C

Dev : déviation absolue

Kuop : facteur de caractérisation de Watson

M : masse molaire

N : le nombre d'atome de carbone

P : pression

P_c: pression critique

P_{cm} : pression critique du mélange

PCS : pouvoir calorifique supérieur

P_{pc} : pression pseudo critique

P_r : pression réduite

P_{vap} : pression de vaporisation

R : la constants des gaz parfaits

RNA : réseau de neurones artificiels

S : entropie

SpGr : specific-gravity

TBP : *True Boiling Point*

T_{br} : Température d'ébullition réduite

T_c : température critique

T_{cg} : température de congélation

T_{cm} : température critique du mélange

T_{eb} : température d'ébullition

T_{pc} : température pseudo critique

T_r : température réduite

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition

V_r : volume réduit

x_i : la fraction molaire du constituant i

Z_c : facteur de compressibilité critique

ΔH_v : enthalpie de vaporisation

Lettres grecques :

ω: facteur acentrique

Indices :

A : aromatique

c : critique

eb : ébullition

i : un constituant dans le mélange

mav : mean average

Mél : mélange

N : naphène

P : paraffine



Introduction

Générale

Introduction générale

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles et des fractions pétrolières est primordiale pour l'ingénieur en raffinage pour la mise en œuvre des procédés de séparation ou de transformations moléculaires depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis.

La détermination de ces propriétés commence d'abord par les essais préliminaires conformément à un protocole normalisé. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physique et thermodynamique qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soient comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, ...).

La détermination expérimentale des propriétés pose souvent des contraintes du coût et du temps, c'est pour cela l'ingénieur en raffinage cherche toujours des méthodes prédictives pour la détermination des propriétés sans avoir recours à l'expérience. Parmi ces méthodes on trouve : les corrélations empiriques, les méthodes de contribution de groupes sans ou avec interaction moléculaire, les équations d'état, les états correspondants et les réseaux de neurones artificiels.

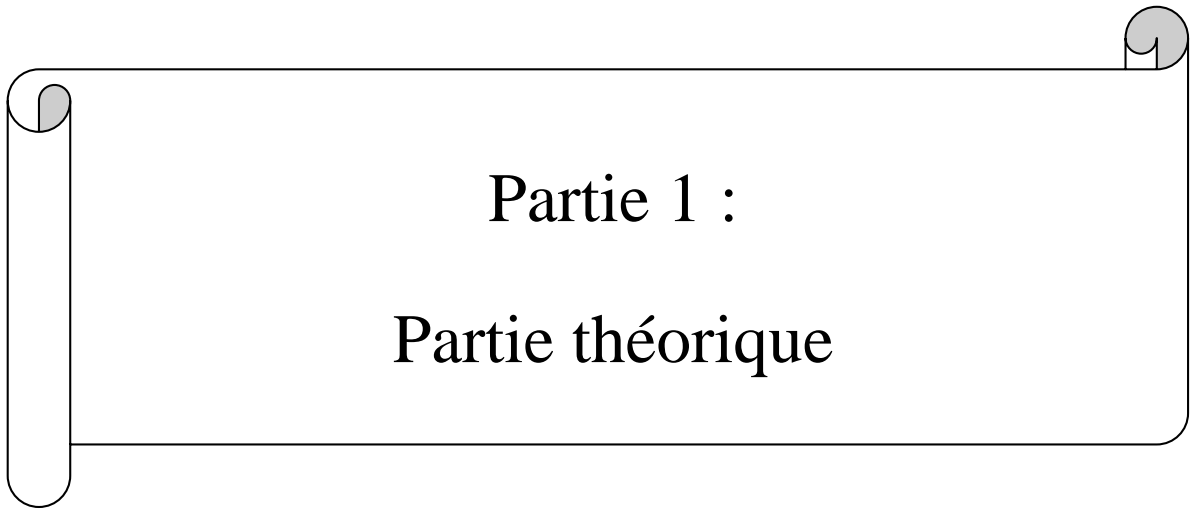
Dans ce travail, nous allons étudier les méthodes permettant la détermination des propriétés pour deux classes de propriétés : les propriétés critiques et les propriétés thermiques et l'implémentation de ces méthodes dans le logiciel de calcul des propriétés.

Chaque propriété sera traitée en adoptant la démarche suivante :

- En premier lieu, nous donnerons une définition de la propriété. Nous décrirons ensuite, brièvement, les méthodes de mesure expérimentales (si elles existent). Enfin, nous présenterons, les méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer cette propriété dans le cas des corps purs, puis dans le cas des mélanges simples et enfin dans le cas des fractions pétrolières.

- En second lieu, nous présenterons les résultats de l'application de ces corrélations sur nos fractions pétrolières.

Les corrélations choisies vont être implémentés dans le logiciel de calcul.



Partie 1 :
Partie théorique

Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole

1. Définition

Le pétrole (en latin *petroleum*, du grec *petra*, « roche », et du latin *oleum*, « huile »). C'est une huile minérale, naturelle, combustible, de couleur très foncée (rougeâtre quelquefois à reflets verdâtres). Elle est formée principalement d'hydrocarbures ; atomes de carbone et d'hydrogène ; elle a une odeur caractéristique plus ou moins prononcée surtout si sa teneur en soufre est importante. Sa densité varie de 0,8 à 0,95. Il existe cependant des pétroles lourds (Boscane du Venezuela avec $d > 1,00$).¹

2. Origine

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan, Sabatier et Berthelot, et celle de l'origine «organique» défendue par Engleret Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable.²

2.1. Hypothèse inorganique (minérale)

Parmi ces hypothèses, la plus connue est celle de Dimitri Mendeleïev qui supposait que l'eau en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre entraînait 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

2.2. Hypothèse organique

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microfaune (plancton) et de la microflore, que ce serait formé le pétrole sous l'action de bactéries anaérobies, de la température et de la pression et sur de longues périodes se chiffrent en centaines de millions d'années.

Sa formation passe par trois étapes : ³

¹ Yves Barbier : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris 1980.

² Normand, X. and Treil, A : « L'Industrie du raffinage du pétrole ». Editions Technip, Paris, 1985.

³ « Faites connaissance avec les hydrocarbures ». Documents de SONATRACH, 1988.

2.2.1. 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.³

2.2.2. 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.³

2.2.3. 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 ».³

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

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

3. Exploration du pétrole

L'objectif de la prospection est de localiser un gisement. L'exploration doit en vérifier l'existence et en évaluer l'importance et la qualité grâce à des forages dont l'emplacement est déterminé en associant géologie et géophysique.⁴

⁴ Connaissance des Énergies. (2011). Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>.

3.1. La prospection géologique en surface

Les caractéristiques géologiques des gisements pétroliers diffèrent en fonction de leur âge (de 5 à 400 millions d'années), de leur profondeur (de 1 à 10 km) et de leur thermique (la formation de l'huile se situant entre 60 et 150 °C).

Pour identifier les régions potentiellement pétrolifères, les géologues s'interrogent sur les points suivants :

- Quelle est la nature des roches ?
- Ont-elles été soumises à des conditions favorables à la création d'hydrocarbures ?
- Ces hydrocarbures ont-ils pu migrer et être piégés par des couches imperméables ?

Les géologues dressent une carte du sous-sol à partir des informations obtenues en surface par examen des affleurements et dans les airs par photogéologie. Lorsqu'une zone favorable (prospect) est repérée par les géologues depuis la surface, c'est au tour des géophysiciens d'explorer le sous-sol.⁴

3.2. La prospection géophysique en profondeur

La sismique réflexion est la méthode principale des géophysiciens pour repérer des gisements potentiels :

Sur terre (onshore), à partir d'un choc ou de vibrations sonores ébranlant le sol, on détecte par un réseau de géophones les échos réfléchis partiellement par les couches géologiques. On obtient ainsi une échographie 2D de la structure des couches prospectées.

En mer (offshore), on produit l'onde sismique par air comprimé à haute pression et on recueille les échos sur des hydrophones flottants (flûtes), la couche d'eau étant considérée comme homogène.⁴

3.3. Les forages d'exploration

Après la prospection, le forage est la seule méthode pour confirmer la présence d'hydrocarbures et pour définir :

- la qualité de l'effluent du puits (huile saturée de gaz ? eau ?) ;
- la perméabilité du réservoir ;
- la production potentielle et la quantité d'huile.

La profondeur des trous de forage est habituellement comprise entre 2 000 et 4 000 m et peut atteindre 6 000 m. Lorsque des traces d'hydrocarbures sont détectées dans le fluide

remontant en surface, on procède à un carottage avec un trépan spécial qui découpe un cylindre dans la roche. Une fois remontée, cette carotte fournit des informations clés sur la teneur en hydrocarbures de la roche traversée. Si un gisement est atteint, le forage est arrêté. Des explosifs sont descendus pour percer le tubage et laisser le pétrole pénétrer dans le puits et remonter à la surface si la pression est forte. Une tête de puits est alors installée pour mesurer le débit et évaluer la productivité du gisement.⁴

4. Classification des pétroles bruts

Les pétroles ne sont pas tous de la même qualité. Différentes échelles permettent de comparer les pétroles entre eux. Les plus importantes sont :

5.1. Classification Selon la densité⁵

La connaissance de la densité à une importante valeur commerciale car la cotation des pétroles bruts dépend en partie de cette propriétés.

La densité du brut se situe généralement entre 0,8 et 1 On classe les pétroles bruts en fonction de la densité en quatre grandes catégories :

- Les bruts légers : $d_4^{15} < 0.825$
- Les bruts moyens : $0.825 < d_4^{15} < 0.875$
- Les bruts lourds : $0.875 < d_4^{15} < 1.000$
- Les bruts extra lourds $d_4^{15} > 1.000$

5.2. Classification selon la teneur en soufre⁵

Les pétroles avec une faible teneur en soufre est inférieure à 0,5% en poids sont qualifiés de «sweet» ou «doux» ; au-delà, les pétroles sont qualifiés de «sour» ou «soufrés». La connaissance de cette teneur est importante car le soufre est un «polluant-corrosif et un puissant poison de catalyseurs» que les ingénieurs cherchent toujours à diminuer ou éliminer. Cette opération a un coût ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur du brut.

Qui peut être :

- TBTS : très basse teneur en soufre ;
- BTS : basse teneur en soufre ;
- MTS : moyenne teneur en soufre ;
- HTS : haute teneur en soufre ;

⁵ **Wauquier.J.P** : « le raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication. Tome (1) ». Ed. Technip, Paris 1994.

- THTS : très haute teneur en soufre.

5.3. Classification chimique – classification de Sacchannen

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 K_{uop} 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.⁵

Tableau 1. 1 : Classification de Sacchannen des bruts par familles chimiques⁶

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.

⁶ **CHITOUR.C.E** : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », édition OPU,1999.

Chapitre 2 : Les procédés physiques de séparation

Dans cette partie seront examinés principalement les procédés mettant en œuvre des opérations unitaires de séparation basées sur les propriétés physiques :

- Densité : décantation
- Température d'ébullition : Distillation, TBP et ASTM, atmosphérique et sous vide avec l'influence de la pression
- Température de congélation : Cristallisation
- Pouvoir solvant : Extraction par solvant et distillation extractive
- Pouvoir solvant (absorption)
- Propriétés de surface : Adsorption

Nous étudierons principalement la distillation.

1. La distillation ⁷

La distillation du pétrole brut est réalisée en deux étapes complémentaires. Une première distillation dite atmosphérique permet de séparer les gaz, les essences et le naphta (coupes légères), le kérosène et le gazole (coupes moyennes) et les coupes lourdes. Les résidus des coupes lourdes subissent ensuite une distillation dite sous vide afin de séparer certains produits moyens.

a) La distillation atmosphérique

L'opération consiste à séparer les différents composants d'un mélange liquide en fonction de leur température d'évaporation. Le pétrole brut est injecté dans une grande tour de distillation, haute de 60 mètres et large de 8 mètres environ, où il est chauffé à environ 400°C. Les différents hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont vaporisés : d'abord les légers, puis les moyens, et enfin une partie des lourds. La température décroît au fur et à mesure que l'on monte dans la tour, permettant à chaque type d'hydrocarbure de se stabiliser sur son plateau d'équilibre afin d'être récupéré. Les plus légers sont récupérés tout en haut, et les plus lourds restent au fond de la tour.

b) La distillation sous vide

L'opération consiste à séparer sur le même principe que la distillation atmosphérique les produits lourds des résidus de produits moyens en les soumettant à une deuxième phase de distillation dite « sous vide ». La colonne plus petite est fermée puis dépressurisée, ce qui fait

⁷ **Kraus.R.S** : « LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » dans « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève, 2002.

diminuer la pression. Les produits, alors plus volatils, ont une température d'ébullition plus faible permettant ainsi aux produits lourds d'être plus facilement récupérable. En haut de la colonne on récupère du gazole et à sa base du fioul lourd. Les résidus de cette distillation sous vide sont récupérés en vue de produire des lubrifiants.

2. La distillation TBP

2.1. Définition

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 sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de distillation :

$$T_{mav} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (1.1)$$

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. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé.⁸

2.2. Intérêt

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

La distillation TBP des pétroles bruts comporte deux étapes :

- La première étape sous pression atmosphérique ;

⁸ **Souahi.F** : « Contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborés ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.

- La seconde sous un vide de 40 mmHg puis de 10 mmHg.

2.3. Découpage du pétrole

La courbe TBP (qui présente la variation des pourcentages volumiques cumulés des fractions pétrolières récupérées en fonction de leurs températures d'ébullition), permet d'effectuer le découpage du pétrole brut, dans le but de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications exigées par les normes.

On donnera un exemple de découpage de pétrole brut, où les différentes coupes sont classées par ordre croissant de poids moléculaires et par intervalle de distillation.

	Gaz combustible		C_1-C_2
	Propane		C_3
	Butane		C_4
0°C			
140 – 180°C	Essence 2 à 4 coupes	légère lourde	C_5-C_{10}
180 – 250°C	Kérosène		$C_{10}-C_{14}$
250 – 440°C	Gas-oil 2 à 3 coupes	léger moyen lourd	$C_{14}-C_{20}$
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes		C_{20}^+
	Résidu sous vide		

↓
Température d'ébullition normale

Figure 1. 1 : Exemple de découpage d'un pétrole brut algérien

Chapitre 3 : Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers

1. Les principaux constituants des pétroles et des fractions pétrolières⁵

1.1. Constituants purs

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, (plus d'un millier) ; L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, quand nous avons affaire à des isomères ou lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés avec le nombre d'atomes de carbone.

1.1.1. Les hydrocarbures

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

▪ Hydrocarbures paraffiniques

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

Les composés du méthane au butane (C_1 à C_4) sont gazeux à température ambiante. A partir de 5 atomes de carbone les composés sont liquides et au-delà de 18 atomes de carbone, ils sont solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc...des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les isomères ont des propriétés différentes à celles des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

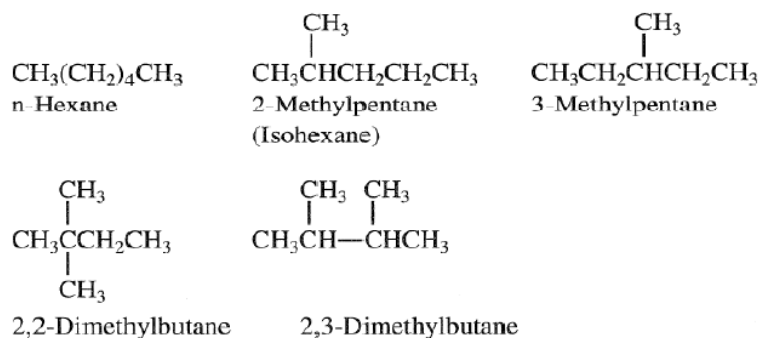


Figure 1. 2 : Exemples d'hydrocarbures paraffiniques

▪ **Hydrocarbures naphténiques**

Ce sont des composés cycliques saturés. Les cycles les plus communément rencontrés dans les pétroles bruts sont les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de ces hydrocarbures est C_nH_{2n} .

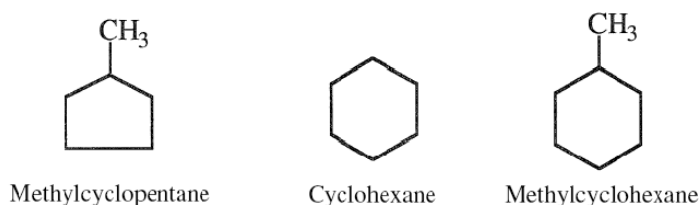


Figure 1. 3 : Exemples d'hydrocarbures naphténiques

▪ **Hydrocarbures aromatiques**

Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure. Leur formule générale est C_nH_{2n-6} . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie. Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

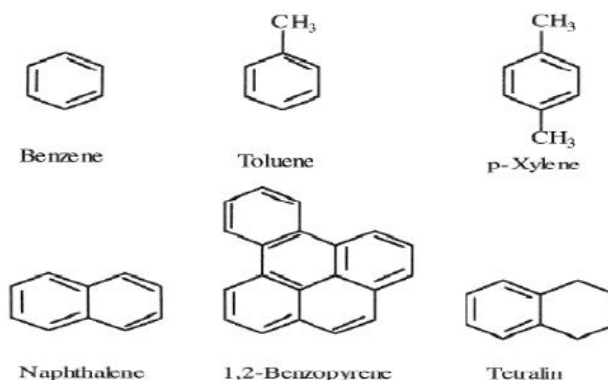


Figure 1. 4 : Exemples d'hydrocarbures aromatiques

1.1.2. Les composés autres que les hydrocarbures ⁸

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparées aux

premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo- métalliques :

- **Les composés soufrés** : le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 5% en poids ; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut.
- **Les composés oxygénés** : les naphthènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.
- **Les composés azotés** : l'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.
- **Les composés organo-métalliques** : les pétroles bruts renferment également des composés organo-métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

1.1.3. Autres composés chimiques complexes

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

- **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.
- **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.

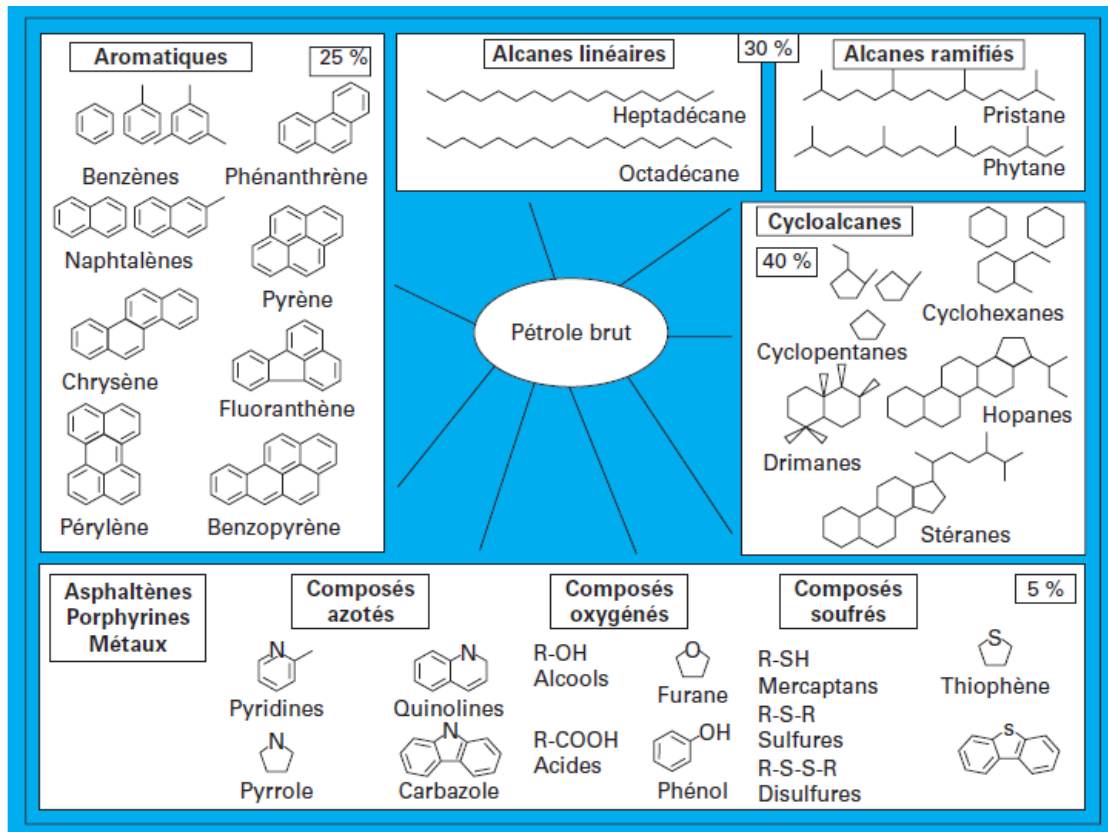


Figure 1. 5 : Principaux composés chimiques présents dans un pétrole brut

Chapitre 4 : Méthodes de détermination des propriétés physiques des pétroles bruts

1. Introduction

La connaissance des propriétés physique du pétrole peut se faire par trois méthodes :

Expérimentalement : les essais normalisés (ASTM, AFNOR,...) permettent de déterminer les propriétés physique mais ils nécessitent des équipements chers et un temps considérablement important ce qui pose toujours des contraintes majeures pour l'ingénieur raffineur.

Fondement thermodynamique : certaines propriétés peuvent être déterminées à partir des équations théoriques de la thermodynamique mais ce n'est pas le cas pour la plupart des propriétés.

Méthodes prédictives : ces méthodes permettent d'avoir une estimation des propriétés quand le fondement thermodynamique n'existe pas et quand l'expérience n'est pas accessible.

Parmi ces méthodes on trouve les corrélations empiriques basées sur des données expérimentales, les méthodes de contribution de groupes avec ou sans interaction, les équations d'état, les lois des états correspondants et les réseaux de neurones artificiels.

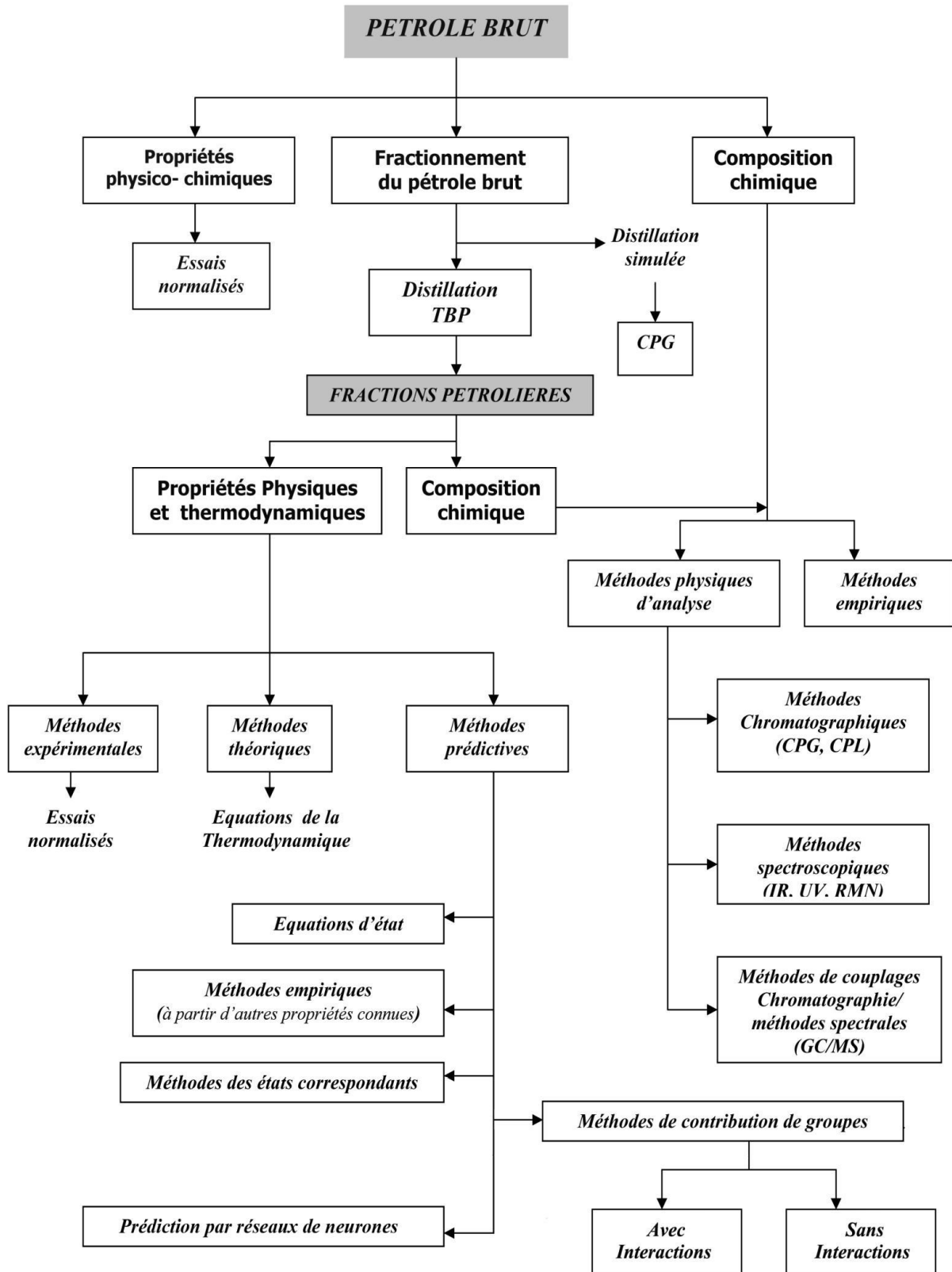


Figure 1. 6 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut ⁹

⁹ Skander.N : « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2004.

2. Méthodes de contribution de groupes

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.¹⁰

3. Les réseaux de neurones artificiels

Le principe de base des réseaux de neurones consiste à injecter une ou plusieurs variables qui composent le vecteur (ou matrice) d'entrée dans le but d'obtenir la modélisation d'une grandeur donnée. Ce principe dit de « boîte noire » consiste à introduire des entrées et récolter des sorties, sans tenir compte des étapes intermédiaires. Il permet au réseau, à partir d'une base de données dite « d'apprentissage » et d'un groupe de valeurs ciblées, toutes les deux introduites par l'utilisateur, d'établir une relation entre ces entrées et la grandeur à modéliser. A partir de là, un réseau qui a effectué un apprentissage de bonne facture sera en mesure de généraliser cette relation à des entrées jusque-là jamais rencontrées.¹¹

4. Les équations d'état

Les équations d'état jouent un rôle central dans le dimensionnement et l'optimisation des procédés chimiques et pétrochimiques. Chaque année, plusieurs centaines de publications scientifiques traitent spécifiquement des équations d'état ou utilisent l'une ou l'autre des nombreuses équations existantes. Une équation d'état exprime la condition d'équilibre d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, la composition, et le volume du système considéré.

¹⁰ **Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.

¹¹ **Fekrache.S** : « Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels », thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2006.

La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct.

La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du Viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du Viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs. Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.¹¹

5. Loi des états correspondants

La loi des états correspondants constitue un élément de simplification dans la prévision des propriétés thermodynamiques des fluides réels. Cette loi affirme que les propriétés dépendantes des forces intermoléculaires sont reliées aux paramètres critiques de la même manière pour tous les composés ; autrement dit, la fonction reliant les propriétés réduites est indépendante de la nature de la substance, soit :

$$f(T_r, P_r, V_r)=0$$

Les termes T_r , P_r et V_r représentent respectivement la température, pression et volume réduits. Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs.¹¹



Partie 2 :

Calcul des propriétés critiques et
thermiques

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons la problématique de ce travail qui est le calcul des propriétés critiques et thermiques des pétroles bruts plus particulièrement des fractions pétrolières.

Pour chaque propriété étudiée la démarche adoptée est la suivante : Nous donnerons d'abord la définition de la propriété. Après nous présenterons son fondement thermodynamique et nous décrirons sa mesure expérimentale s'ils existent. Ensuite nous traiterons pour chaque propriété les différentes méthodes d'estimation qui existent dans la littérature, tout d'abord le cas des hydrocarbures purs, des mélanges dont la composition est connue et enfin les fractions pétrolières où la composition est plus complexe en donnant pour chaque cas des exemples de calcul permettant de sélectionner les meilleures corrélations..

Les propriétés étudiées sont classées dans 2 grandes familles :

- Propriétés Critiques :
 - Pression critique ;
 - Température critique ;
 - Volume critique ;
 - Facteur de compressibilité critique.
- Propriétés thermiques :
 - Chaleur spécifique ;
 - Enthalpie ;
 - Entropie ;
 - Pouvoir calorifique supérieur.

Cette démarche est dans le but de sélectionner les meilleures corrélations qui permettent de donner de bonnes estimations des propriétés précédentes pour les implémenter dans le logiciel de calcul.

Chapitre 1 : Les propriétés critiques

1. Fondement thermodynamique¹²

Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques ; la séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de températures et de pressions par le biais de la loi des états correspondants ou des équations d'état.

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes : courbe de bulle et courbe de rosée.

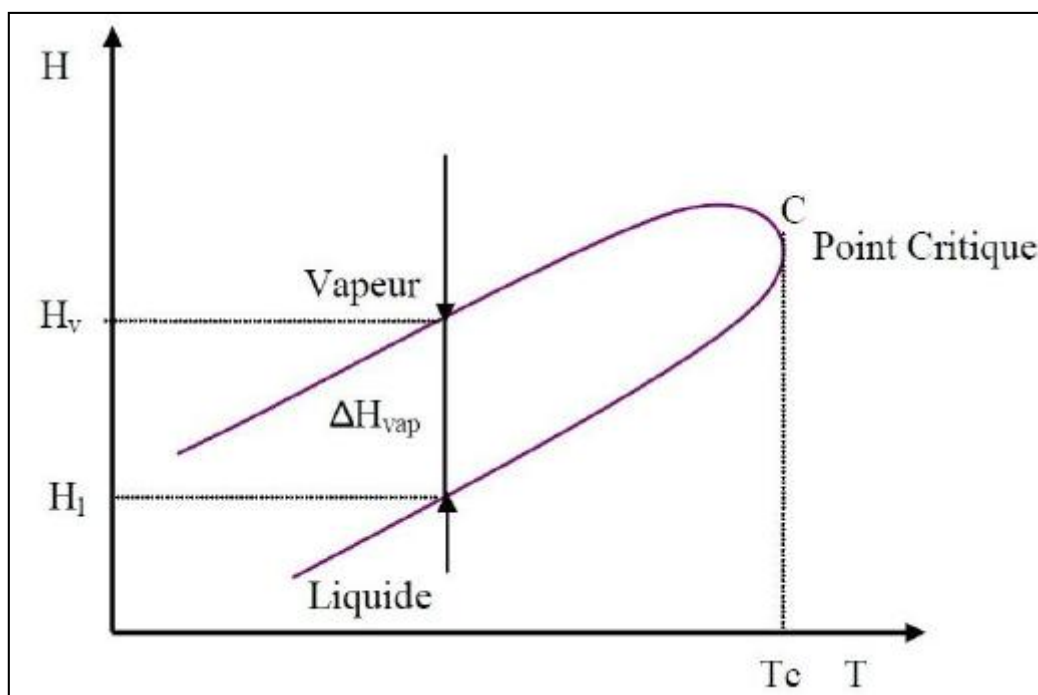


Figure 2. 1: Représentation graphique de la chaleur de vaporisation d'un corps pur

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse

¹² Vidal.J : « Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », Edition Technip, Paris, 1997.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

est impossible au-delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées T_c , P_c , V_c (température, pression et volume critiques), constitue la limite au-dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc., en particulier la chaleur de vaporisation devient nulle.

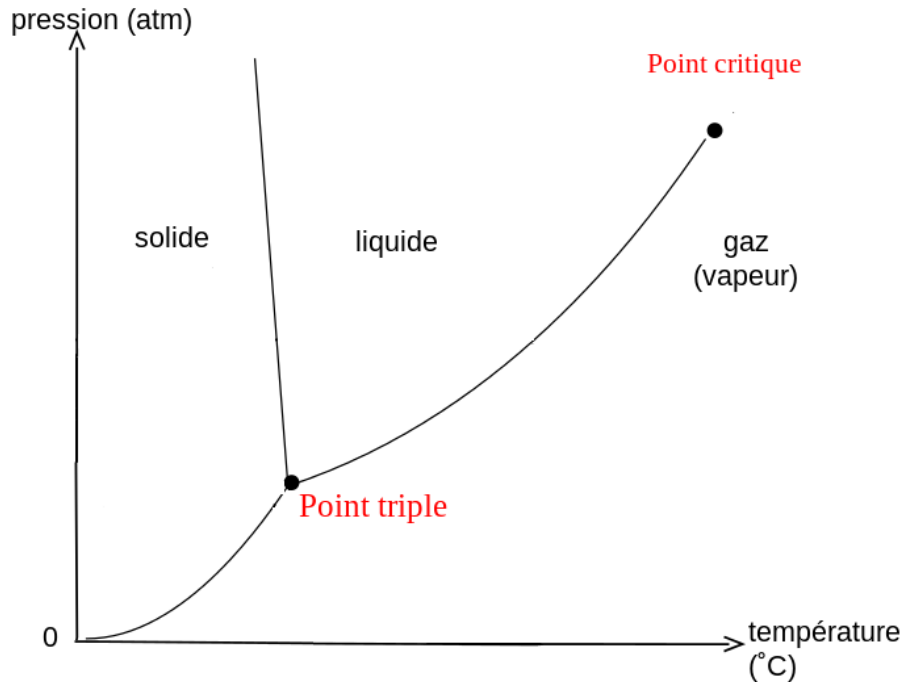


Figure 2. 2 : Diagramme de phase d'un corps pur

L'isotherme passant par le point critique "C" présente un point d'inflexion, souvenir d'un palier de liquéfaction évanescant. Cette caractéristique de l'isotherme critique se traduit alors par les deux expressions algébriques suivantes :

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

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

Ces deux Equations constituent le critère de stabilité thermodynamique auquel doivent obéir toutes les équations d'état.

2. Intérêt

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

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

fréquente. Ils permettent de prévoir le comportement des fluides dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases. Ce sont également les paramètres clés de la prédiction des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs par le biais de la loi des états correspondants.

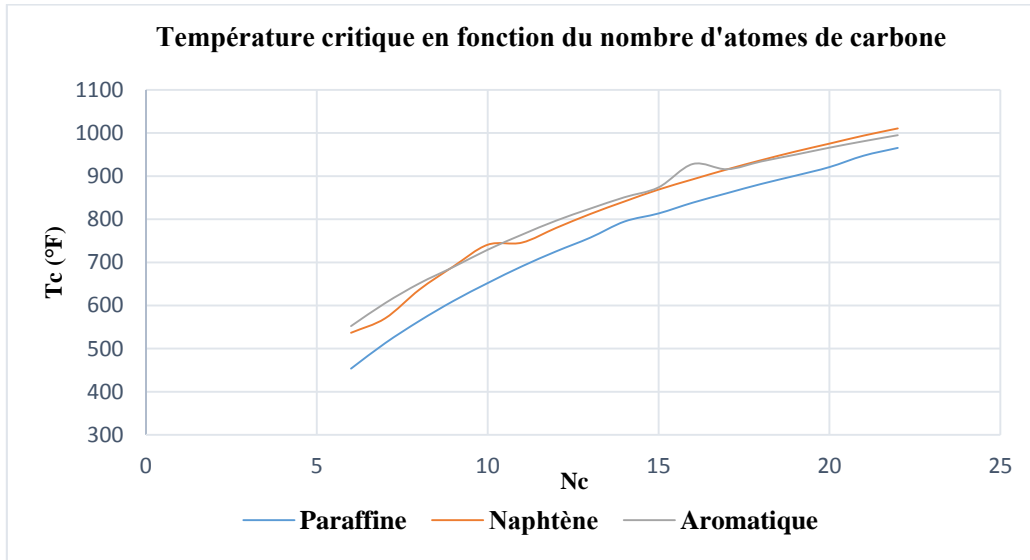


Figure 2. 3 : Température critique en fonction du nombre d'atomes de carbone

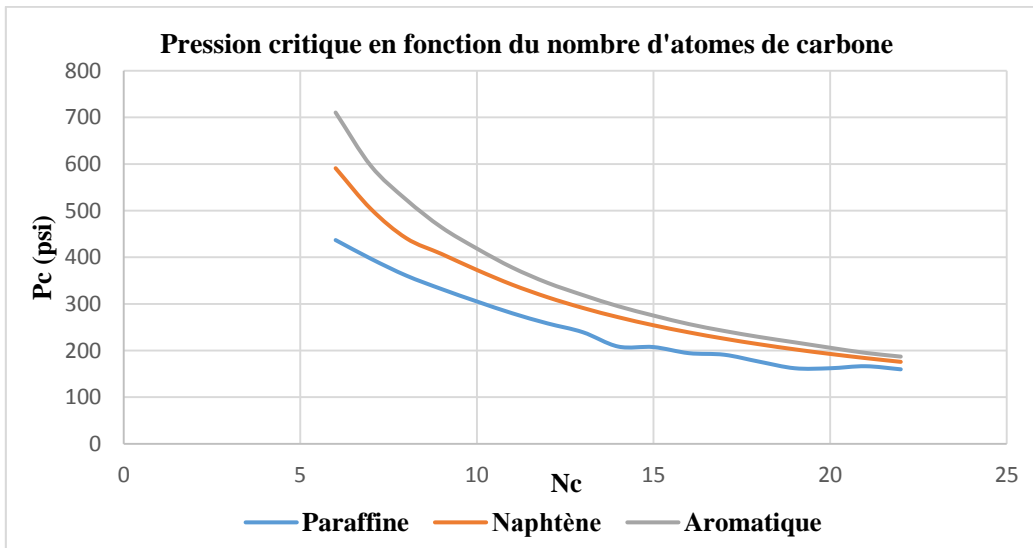


Figure 2. 4 : Pression critique en fonction du nombre d'atomes de carbone

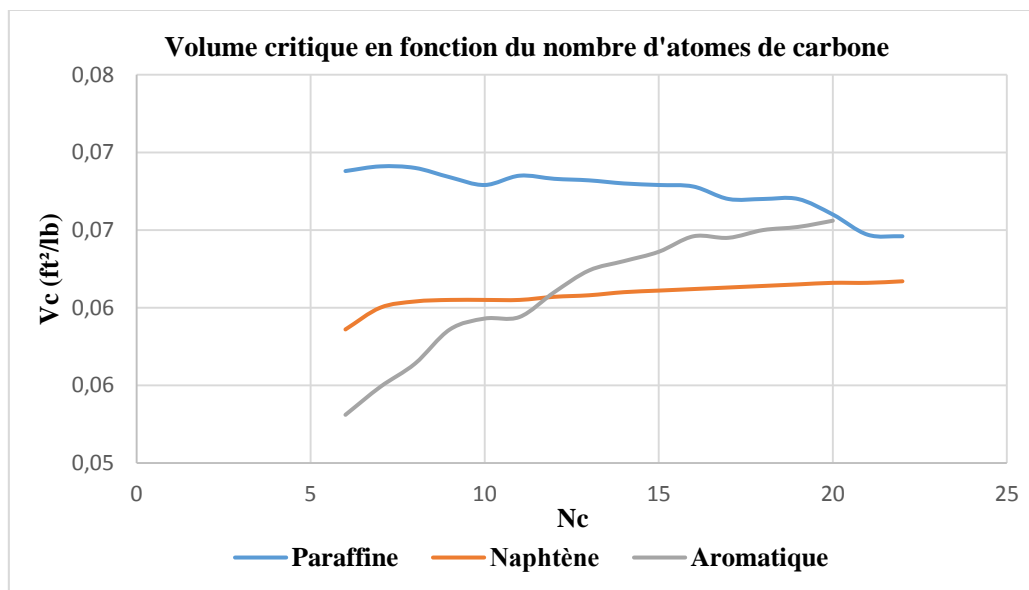


Figure 2. 5 : Volume critique en fonction du nombre d'atomes de carbone

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

3. Méthodes d'analyses ¹³

3.1. Corps pur

Deux techniques sont généralement utilisées pour la mesure des propriétés critiques, à savoir : la méthode de l'écoulement et la méthode de l'ampoule. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la pression et le volume critiques d'une substance lorsque le ménisque séparant les phases liquide et vapeur disparaît, laissant place à une bande d'un brouillard opalescent.

Pour les deux méthodes, une vidéo permet de visualiser l'image de la cellule et un ordinateur enregistre la propriété critique mesurée. Pour les substances instables thermiquement, il faut effectuer les mesures de température et de pression lorsque le temps de séjour dans la cellule est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition.

¹³ Chitour.C.E : « Raffinage tome 2 : thermodynamique des fluides réels », Edition OPU, 1999.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

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

Les variations d'un certain nombre de propriétés physiques, en fonction de la pression et de la température, sont quelques fois mieux représentées dans un système à coordonnées réduites :

- Température réduite : $Tr = T / T_c$ (température absolue) ;
- Pression réduite : $Pr = P / P_c$.

3.2. Fractions pétrolières

L'étude des équilibres liquide-vapeur montre qu'un mélange d'hydrocarbures admet également un point critique vrai, correspondant à l'impossibilité d'un changement de phase. Ce point critique C correspond à la jonction de la courbe de bulle et de la courbe de rosée du mélange, au-dessus du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques. Nous avons déjà été amenés à établir une équivalence entre une fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif par la définition de la température moyenne pondérée. Ici également, nous pouvons rechercher cette équivalence en considérant un hydrocarbure fictif ayant une courbe de tension de vapeur moyenne comprise entre la courbe de bulle et de rosée. Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai C' , situé sur le lieu précédent, que l'on appellera le point pseudo-critique de la fraction. Ses coordonnées pseudo-critiques T_{pc} et P_{pc} seront utilisées dans le calcul des conditions réduites Tr et Pr , ce qui permettra d'obtenir les corrélations exactes des propriétés physiques de la fraction dans le système réduit, au même titre que pour les hydrocarbures purs.

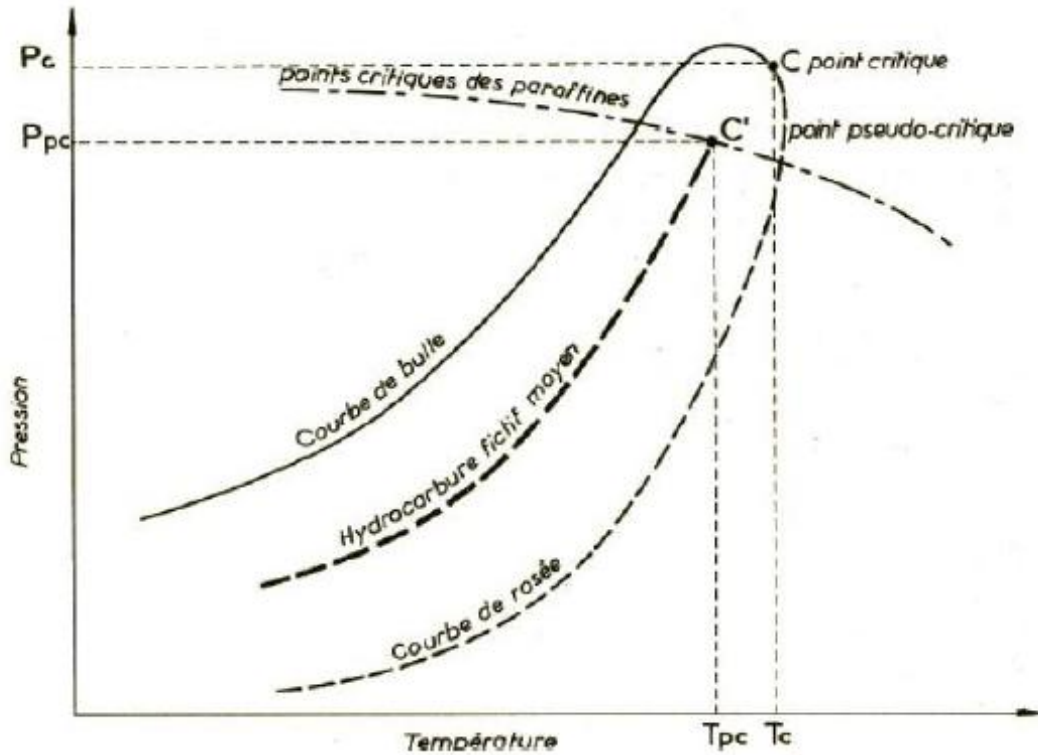


Figure 2. 6 : Points critiques et pseudo- critiques d'un mélange

La détermination de ces coordonnées pseudo critiques s'opère :

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, en pondérant en mole les températures et pressions critiques des hydrocarbures purs composant le mélange, selon la méthode W.B.Key.

Pour une fraction complexe, en utilisant des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité et le facteur de caractérisation Kuop de la fraction.

3.2.1. Cas des corps purs

Corrélation de Lee-Kesler (1975) ¹⁴

Ces auteurs proposent une équation basée sur la température d'ébullition et la specific gravity, elle s'écrit :

¹⁴ Lee.B and Kesler.M : A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal, 21(3), pp.510-527, 1975.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

$$T_c = 189.8 + 450.6 * SpGr + (0.4244 + 0.1174 * SpGr) * T_{max} + \frac{(0.1441 - 1.0069 * SpGr) * 10^5}{T_{eb}} \quad (2.3)$$

- T_c : Température critique en K ;
- $SpGr$: specific gravity 60/60°F ;
- T_{eb} : température d'ébullition en K.

Corrélation de Riazi-Daubert ¹⁵

Ces auteurs proposent aussi en corrélation en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity, elle est de la forme :

$$T_c = 19.06232 T_{eb}^{0.58848} SpGr^{0.3596} \quad (2.4)$$

- T_c : Température critique en K ;
- $SpGr$: specific gravity 60/60°F ;
- T_{eb} : température d'ébullition en K.

Corrélation de l'API (1997) ¹⁶

La corrélation de Riazi-Daubert citée précédemment a été adoptée et modifiée par l'API qui propose l'équation suivante :

$$T_c = 19.06232 [\exp(-6.9 \cdot 10^{-4} T_{eb} - 1.4442 SpGr + 4.91 \cdot 10^{-4} T_{eb} SpGr)] T_{eb}^{0.7293} SpGr^{1.2771} \quad (2.5)$$

- T_c : Température critique en K ;
- $SpGr$: specific gravity 60/60°F ;
- T_{eb} : température d'ébullition en K.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

$$T_c = a + \frac{b}{\left(1 + \left(\frac{N}{C}\right)^d\right)} \quad (2.6)$$

¹⁵ **Riazi.M.R** : « Characterization and properties of petroleum fractions », ASTM stock number, First edition, USA, 2005.

¹⁶ **Daubert.T.E and Danner.R.E** : API Technical Data Book, Petroleum Refining, 6th ed, American Petroleum Institute (API), Washington, 1997.

¹⁷ **Skander.N** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister sous la direction de C.E.Chitour, Département du génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 1997.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Nc : Nombre d'atomes de carbone.

Tableau 2. 1 : Constante de l'équation de la température critique de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffines	103.75202	2233.8121	98.002306	-0.53374598
Naphtènes	-158.01284	2557.2583	83.559087	-0.36096529
Aromatiques	51.224035	1905.8379	52.388722	-0.45859314

3.2.2. Exemples de calcul

Tableau 2. 2: Exemples de calcul de la température critique pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience (K)	Lee-Kesler	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)	API	Dev (%)
P	n-Hexane	507,37	507,29	0,02	509,70	0,46	508,17	0,16
	n-Heptane	540,21	539,91	0,06	542,29	0,39	542,08	0,35
	N-Octane	568,83	568,37	0,08	570,86	0,36	571,72	0,51
	N-Nonane	594,64	593,49	0,19	596,24	0,27	597,95	0,55
	N-Decane	617,59	615,97	0,26	619,09	0,24	621,46	0,62
N	Cyclohexane	553,54	543,38	1,83	552,11	0,26	546,80	1,22
	Methyl-Cyclohexane	572,19	561,69	1,84	568,16	0,70	565,18	1,23
	Ethyl-Cyclohexane	609,15	594,85	2,35	600,03	1,50	598,91	1,68
	n-Propyl-Cyclohexane	639,15	618,72	3,20	623,19	2,50	623,65	2,43
	n-Butyl-Cyclohexane	667,00	640,95	3,91	645,16	3,27	646,92	3,01
A	Benzène	562,16	563,30	0,20	575,73	2,36	564,33	0,38
	Toluène	591,79	594,18	0,40	602,38	1,76	595,35	0,60
	o-Xylène	630,37	630,27	0,02	635,81	0,86	631,95	0,25
	n-Propyl-Benzène	638,38	639,77	0,22	644,59	0,96	642,90	0,70
	n-Butyl-Benzène	660,55	660,65	0,02	664,80	0,64	665,22	0,70

3.2.3. Cas des mélanges de corps purs et fractions pétrolières

On utilisera en première approximation les règles de Kay

Règle de Kay

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

$$T_{pc} = \sum x_i T_{ci} \quad (2.7)$$

- T_{pc} : température pseudo-critiques du mélange
- x_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange
- T_{ci} : température critique de l'hydrocarbure i .

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

NB : la composition du mélange dépendra de la température. Elle variera constamment et les y_i seront différents des x_i . C'est donc une source d'erreur.

3.2.4. Cas des fractions pétrolières

Le problème est encore plus complexe pour les fractions pétrolières car on ne connaît pas la composition réelle autrement que par des corrélations empiriques

Equation de Riazi Daubert ¹⁵

Ces auteurs donnent une corrélation basée sur la température et la specific gravity, elle s'écrit comme suit :

$$T_c = 9.5233 [\exp(-9.314 \cdot 10^{-4} T_{mav} - 0.544442 SpGr + 6.4791 \cdot 10^{-4} T_{mav} SpGr)] T_{mav}^{0.81067} SpGr^{0.53691} \quad (2.8)$$

T_{mav} et T_c en K.

Equation de Cavett (1962) ¹⁸

Cette équation permet d'estimer la température critique à partir de la température moyenne d'ébullition et la densité en °API, elle est de la forme :

$$\begin{aligned} T_c = & 426.7062278 + (9.5187183 \cdot 10^{-1}) (1.8T_{mav} - 459.67) \\ & - (6.01889 \cdot 10^{-4}) (1.8T_{mav} - 459.67)^2 \\ & - (4.95625 \cdot 10^{-3})(API)(1.8T_{mav} - 459.67) \\ & + (2.160588 \cdot 10^{-7})(1.8T_{mav} - 459.67)^3 \\ & + (2.949718 \cdot 10^{-6})(API) (1.8T_{mav} - 459.67)^2 \\ & + (1.817311 \cdot 10^{-8})(API^2)(1.8T_{mav} - 459.67)^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

T_{mav} et T_c en K.

Equation de Watanasiri et Coll (1985) ¹⁹

Watanasiri et ces collaborateurs ont établi une corrélation basée sur la masse molaire, la température d'ébullition et la densité :

¹⁸ **Cavett.R.H** : "Physical Data for Distillation Calculations, Vapor-Liquid Equilibria," Proceeding of 27th API Meeting, API Division of Refining, Vol. 42, No. 3, pp. 351-366, 1962.

¹⁹ **Watanasiri.S, Brule.M.R and Kumar.K.H** : "Characterization Methods Improve Phase Behavior Predictions," Oil & Gas Journal, 1985.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

$$T_c = \exp \left[-0.00093906 T_{mav} + 0.03095 \ln(MM) + 1.11067 \ln(T_{mav}) \right. \\ \left. + M \left(0.078154 SpGr^{0.5} - 0.061061 SpGr^{1/3} - 0.01693 SpGr \right) \right] \quad (2.10)$$

T_{mav} et T_c en K.

Equation de Winn-Mobil (1957) ²⁰

Ces auteurs proposent une corrélation en fonction de la température d'ébullition et la densité :

$$\ln T_c = -0.58779 + 4.2009 T_{mav}^{0.08615} SpGr^{0.04614} \quad (2.11)$$

T_{mav} et T_c en K.

3.2.5. Exemples de calcul

Tableau 2. 3 : Exemples de calcul de la température critique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x _i	T _{ci}	Additivité	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)	Lee-Kesler	Dev (%)
Mél1	591,7	P	C8H18	0,2	568,83	591,83	0,02	593,81	0,4	587,82	0,7
			C7H14	0,2	572,19						
		A	C8H16	0,2	609,15						
			C7H8	0,2	591,79						
			C8H10	0,2	617,17						
Mél2	547,0	P	C6H14	0,2	507,37	547,09	0,75	550,36	0,6	543,3	0,7
			C7H16	0,2	540,21						
		N	C6H12	0,2	553,54						
			C7H14	0,2	572,19						
			C6H6	0,2	562,16						
Mél3	558,7	P	C7H16	0,3	540,21	558,82	0,52	562,9	0,7	555,49	0,7
			N	C6H12	0,2						
		C7H14		0,2	572,19						
		A		C6H6	0,2						
			C7H8	0,1	591,79						

²⁰ Winn.E.W : "Physical Properties by Nomogram," Petroleum Refiners, Vol. 36, No. 21, pp. 157-159, 1957.

Tableau 2. 4 : Exemples de calcul de la température critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	Riazi-Daubert (K)	Cavett (K)	Watanasiri et Coll (K)	Winn-Mobil (K)
Brut	677,12	673,33	676,26	666,58
Naphtas				
32-90 °C	510,30	508,55	493,05	508,14
90-130 °C	557,19	552,63	547,08	552,12
130-180 °C	606,95	602,26	601,71	599,01
Kérosène				
180-240 °C	664,36	660,33	663,53	654,09
Gas-oils				
240-340 °C	739,07	735,25	742,71	727,34
340-360 °C	803,81	799,60	809,14	792,88
360-370 °C	818,17	813,44	824,23	807,35
Gas-oils sous vide				
370-430 °C	834,29	828,36	842,57	823,18
430-550 °C	883,23	877,34	891,00	874,81

Les calculs ont montré que les corrélations sont proches entre-elles ce qui confirme leur fiabilité donc elles seront implémenter dans le logiciel.

3.3. La pression critique

3.3.1. Cas des corps purs

Corrélation de Riazi-Daubert ¹⁵

Ces auteurs proposent aussi en corrélation en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity, elle est de la forme :

$$P_c = 5.53027 \cdot 10^7 T_{eb}^{-2.3125} SpGr^{2.3201} \quad (2.13)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- $SpGr$: specific gravity.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Corrélation de l'API ¹⁵

Une corrélation a été proposée par l'API donnant la pression critique en fonction de la densité et de la température d'ébullition :

$$P_c = 6.9575 [\exp(-1.35 \cdot 10^{-2} T_{eb} - 0.3129 SpGr + 9.174 \cdot 10^{-3} T_{eb} SpGr)] T_{eb}^{0.6791} SpGr^{-0.6807} \quad (2.14)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- $SpGr$: specific gravity.

Lee-Kesler (1975) ¹⁴

$$\begin{aligned} \ln P_c = 5.689 - \frac{0.0566}{SpGr} - \left(0.43639 + \frac{4.1216}{SpGr} + \frac{0.21343}{SpGr^2}\right) \times 10^{-3} T_{eb} \\ + \left(0.47579 + \frac{1.182}{SpGr} + \frac{0.15302}{SpGr^2}\right) \times 10^{-6} T_{eb}^2 \\ - \left(2.4505 + \frac{9.9099}{SpGr^2}\right) 10^{-10} T_{eb}^3 \quad (2.15) \end{aligned}$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- $SpGr$: specific gravity.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

$$P_c = a + \frac{b}{\left(1 + \left(\frac{N}{C}\right)^d\right)} \quad (2.16)$$

N_c : Nombre d'atomes de carbone.

Tableau 2. 5 : Constante de l'équation de la pression critique de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffines	-10.3046176	76.71644977	6.7101415	0.89333282
Naphtènes	-4.81213014	170.949947	2.139151	1.0015065
Aromatiques	-4.96004174	329.712958	1.181599	1.0138702

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

3.3.2. Exemple de calcul

Tableau 2. 6 : Exemples de calcul de la pression critique pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Théorie (bar)	Lee-Kesler	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)	API	Dev (%)
P	n-Hexane	30,12	29,10	3,39	29,53	1,97	31,18	3,39
	n-Heptane	27,36	26,56	2,92	26,49	3,19	27,86	1,81
	N-Octane	24,87	24,25	2,47	23,94	3,75	25,13	1,04
	N-Nonane	22,88	22,21	2,93	21,81	4,66	22,84	0,18
	N-Decane	21,04	20,41	2,99	20,04	4,77	20,89	0,72
N	Cyclohexane	40,75	39,45	3,19	40,05	1,70	37,06	9,05
	Methyl-Cyclohexane	34,71	34,68	0,09	34,33	1,11	33,22	4,29
	Ethyl-Cyclohexane	30,40	31,11	2,30	30,08	1,03	30,07	1,06
	n-Propyl-Cyclohexane	28,07	27,92	0,52	26,66	5,00	27,26	2,87
	n-Butyl-Cyclohexane	25,70	25,14	2,20	23,85	7,19	24,75	3,68
A	Benzène	48,98	49,85	1,75	53,07	7,70	45,84	6,42
	Toluène	41,09	42,61	3,57	42,83	4,07	40,27	1,98
	o-Xylène	37,34	37,49	0,39	36,23	2,98	36,48	2,30
	n-Propyl-Benzène	32,00	33,64	4,87	31,99	0,03	32,88	2,69
	n-Butyl-Benzène	28,87	29,94	3,59	28,05	2,82	29,65	2,65

3.3.3. Cas des mélanges d'hydrocarbures et fractions pétrolières

Règle de Kay

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

$$P_{pc} = \sum x_i P_{ci} \quad (2.17)$$

- 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 .

Equation de Riazi –Daubert ¹⁵

Ces auteurs proposent aussi en corrélation en fonction de la température d'ébullition et la specific gravity, elle est de la forme :

$$P_c = 3.1958 \cdot 10^5 [\exp(-8.505 \cdot 10^{-3} T_{mav} - 4.8014 SpGr + 5.749 \cdot 10^{-3} T_{mav} SpGr)] T_{mav}^{-0.4844} SpGr^{4.0846} \quad (2.18)$$

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Pc en bars et Tmav en K.

Equation de Cavett (1962) ¹⁸

$$\begin{aligned} \log P_c = & 1.6675956 + (9.412011 * 10^{-4}) (1.8T_b - 459.67) \\ & - (3.047475 * 10^{-6}) (1.8T_b - 459.67)^2 \\ & - (2.087611 * 10^{-5})(API)(1.8T_b - 459.67) \\ & + (1.5184103 * 10^{-9})(1.8T_b - 459.67)^3 \\ & + (1.1047899 * 10^{-8})(API) (1.8T_b - 459.67)^2 \\ & - (4.8271599 * 10^{-8})(API^2)(1.8T_b - 459.67) \\ & + (1.3949619 * 10^{-10})(API^2)(1.8T_b - 459.67)^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Tb en K et Pc en bars.

Equation de Winn-Mobil (1957) ²⁰

Ces auteurs proposent une corrélation de la forme suivante :

$$P_c = 6.148341 \cdot 10^7 T_{eb}^{-2.3177} SpGr^{2.4853} \quad (2.20)$$

Pc en bars et Tmav en K.

3.3.4. Exemples de calcul

Tableau 2. 7 : Exemples de calcul de la pression critique de quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x _i	P _{ci}	Additivité	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)	Winn-Mobil	Dev (%)
Mél1	33,4	P	C8H18	0,2	24,87	33,43	0,10	33,1	0,9	32,1	3,7
		N	C7H14	0,2	34,71						
			C8H16	0,2	30,40						
		A	C7H8	0,2	41,09						
			C8H10	0,2	36,09						
Mél2	36,4	P	C6H14	0,2	30,12	36,38	0,04	35,9	1,0	33,8	7,1
			C7H16	0,2	27,36						
		N	C6H12	0,2	40,75						
			C7H14	0,2	34,71						
		A	C6H6	0,2	48,98						
Mél3	37,2	P	C7H16	0,3	27,36	37,21	0,01	36,9	0,9	34,5	7,3
		N	C6H12	0,2	40,75						
			C7H14	0,2	34,71						
		A	C6H6	0,2	48,98						
			C7H8	0,1	41,09						

Tableau 2. 8 : Exemples de calcul de la pression critique pour quelques fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	Riazi-Daubert (bar)	Cavett (bar)	Winn-Mobil (bar)
Brut	20,23	21,58	20,53
Naphtas			
32-90 °C	30,78	30,89	31,22
90-130 °C	29,84	30,21	30,37
130-180 °C	25,74	26,92	26,04
Kérosène			
180-240 °C	21,47	22,91	21,75
Gas-oils			
240-340 °C	17,09	17,97	17,54
340-360 °C	13,52	13,64	14,21
360-370 °C	13,05	13,03	13,77
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	12,81	12,62	13,52
430-550 °C	10,56	10,17	11,47

Les calculs précédent ont permis de déduire que les corrélations sont assez proches entre-elles ce qui permet leur implémentation dans le logiciel.

3.4. Le volume critique

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

3.4.1. Cas des corps purs

Equation de Riazi et Daubert ¹⁵

$$V_c = 1.7842 \cdot 10^{-4} T_{eb}^{2.3829} SpGr^{-1.683} \quad (2.22)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- $SpGr$: specific gravity ;
- V_c : volume critique en cm³/mol.

Corrélation de l'API ¹⁵

$$V_c = \frac{R T_c}{P_c [3.72 + 0.26(\alpha_R - 7.00)]} \quad (2.23)$$

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Avec :

$$\alpha_R = 5.811 + 4.919 \omega \quad (2.24)$$

R= 83.14 si Pc est en bar.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

$$V_{cP} = 41.957692 + 55.713462 N_c \quad (2.25)$$

$$V_{cN} = -29.425385 + 55.908077 N_c \quad (2.26)$$

$$V_{cA} = -64.986923 + 55.740385 N_c \quad (2.27)$$

Nc : Nombre d'atomes de carbone.

3.4.2. Exemples de calcul

Tableau 2. 9 : Exemples de calcul du volume critique pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience (cm ³ /mole)	Riazi-Daubert	Dev (%)	API	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
P	n-Hexane	370,15	388,08	4,62	368,46	0,46	376,24	1,62
	n-Heptane	432,24	445,37	2,95	425,55	1,55	431,95	0,07
	N-Octane	492,05	503,80	2,33	485,41	1,35	487,67	0,89
	N-Nonane	547,68	562,73	2,68	544,42	0,60	543,38	0,79
	N-Decane	603,10	621,46	2,95	605,47	0,39	599,09	0,67
N	Cyclohexane	307,88	318,77	3,41	306,43	0,47	306,02	0,60
	Methyl-Cyclohexane	367,79	370,74	0,79	369,24	0,39	361,93	1,59
	Ethyl-Cyclohexane	449,72	431,45	4,06	447,29	0,54	417,84	7,09
	n-Propyl-Cyclohexane	476,79	491,21	2,93	505,85	5,74	473,75	0,64
	n-Butyl-Cyclohexane	572,69	553,55	3,34	573,61	0,16	529,66	7,51
A	Benzène	258,93	259,60	0,26	259,27	0,13	269,46	3,91
	Toluène	315,79	321,53	1,78	319,46	1,15	325,20	2,89
	o-Xylène	369,18	385,28	4,18	368,29	0,24	380,94	3,09
	n-Propyl-Benzène	439,69	432,22	1,70	430,41	2,11	436,68	0,68
	n-Butyl-Benzène	496,88	493,86	0,61	486,32	2,12	492,42	0,90

3.4.3. Cas des mélanges de corps purs et fractions pétrolières

Corrélation de Riazi et Daubert ¹⁵

$$V_c = 6.2 \cdot 10^{10} [\exp(-7.58 \cdot 10^{-3} T_{mav} - 28.5524 SpGr + 1.172 \cdot 10^{-2} T_{mav} SpGr)] T_{mav}^{1.20493} SpGr^{17.2074} \quad (2.28)$$

Tb en K et Vc en cm³/mol.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Equation de Hall-Yarborough (1971) ²¹

$$V_c = 1.56 M^{1.15} SpGr^{-0.7935} \quad (2.29)$$

V_c en cm^3/mol .

Equation de Watanasari & Coll (1985) ¹⁹

$$V_c = \exp(80.4479 - 129.8083 SpGr + 63.175 SpGr^2 - 13.1750 SpGr^3 + 1.10108 \ln MM + 42.1958 \ln SpGr) \quad (2.30)$$

V_c en cm^3/mol .

3.4.4. Exemples de calcul

Tableau 2. 10 : Exemples de calcul du volume critique de quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x_i	V_{ci}	Additivité	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)	Watanasiri et coll	Dev (%)
Mél1	393.2	P	C8H18	0,2	492,05	398.91	1.45	389.6	0,9	400.7	1.9
		N	C7H14	0,2	367,79						
			C8H16	0,2	449,72						
		A	C7H8	0,2	315,79						
			C8H10	0,2	369,18						
Mél2	347.4	P	C6H14	0,2	370,15	347.40	0,00	337.7	2.8	354.7	2.1
			C7H16	0,2	432,24						
		N	C6H12	0,2	307,88						
			C7H14	0,2	367,79						
		A	C6H6	0,2	258,93						
Mél3	348.2	P	C7H16	0,3	432,24	348.17	0,01	339.8	2.4	354.4	1.8
		N	C6H12	0,2	307,88						
			C7H14	0,2	367,79						
		A	C6H6	0,2	258,93						
			C7H8	0,1	315,79						

²¹ **Hall K.R and Yarborough L** : "New Simple Correlation for Predicting Critical Volume," Chemical Engineering, Vol. 78, No° 25, 1971.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Tableau 2. 11 : Exemples de calcul du volume critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	Riazi-Daubert (cm ³ /mole)	Hall-Yarborough (cm ³ /mole)	Watanasiri et Coll (cm ³ /mole)
Brut	674,02	889,76	878,93
Naphtas			
32-90 °C	385,72	632,03	617,33
90-130 °C	447,21	632,84	639,25
130-180 °C	525,48	712,92	717,00
Kérosène			
180-240 °C	637,45	839,74	832,37
Gas-oils			
240-340 °C	831,82	1059,39	1023,76
340-360 °C	1104,43	1208,65	1148,90
360-370 °C	1168,75	1267,25	1197,97
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	1230,18	1487,90	1389,64
430-550 °C	1595,94	1889,33	1737,01

Les calculs précédent ont permis de choisir les corrélations a implémenter dans le logiciel.

3.5. Facteur de compressibilité critique

Le facteur de compressibilité critique est défini en fonction de la température, pression et volume critiques comme suit :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (2.31)$$

Il est généralement compris entre 0.23 et 0.30, les valeurs les plus faibles étant celles des composés très polaires.

3.5.1. Estimation de facteur de compressibilité critique des corps purs

Equation de Lydersen (1955) ²²

Lydersen propose une corrélation qui permet de calculer le facteur de compressibilité critique d'un corps pur en connaissant sa chaleur latente de vaporisation, elle s'écrit :

$$Z_c = \frac{1}{3.43 + 0.0067 \Delta H_{vap}^2} \quad (2.32)$$

ΔH_{vap} : représente la chaleur normale de vaporisation exprimée en Kcal/mole.K.

Equation de Lee-Kesler (1975) ¹⁴

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur la connaissance du facteur acentrique, elle est de la forme :

$$Z_c = 0.291 - 0.080 \omega \quad (2.33)$$

ω : représente le facteur acentrique.

Equation d'Edmister (1985) ²³

Edmister propose une corrélation basée sur les propriétés critique, elle s'écrit comme suit :

$$Z_c = 0.371 - 0.0343 \frac{\log P_c}{(T_c/T_b) - 1} \quad (2.34)$$

- P_c : Pression critique en atm ;
- T_c : Température critique en K ;
- T_b : Température d'ébullition en K.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

Sur la base des données de corps purs présentés dans les banques de données ; ces auteurs proposent une corrélation qui donne le facteur compressibilité des corps purs en fonction de leurs nombres d'atomes de carbone.

²² **Lydersen.A.L** : « estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contribution », Engineering experiment station, Report N° :3, 1955.

²³ **Edmister.W.C** : "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", 2nd ed, Gulf Publishing, Houston, TX, 1985.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

$$Z_c = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N_c}{c}\right)^d} \quad (2.35)$$

Tableau 2. 12 : Constantes de l'équation du facteur de compressibilité critique de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffines	0.091531148	0.17400562	21.650267	3.1046214
Naphtènes	-0.027155899	0.32542864	32.806391	1.4532265
Aromatiques	0.095600195	0.17640345	23.308572	2.8369415

3.5.2. Exemples de calcul

Tableau 2. 13 : Exemples de calculs du facteur de compressibilité critique pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience	Lee-Kesler	Dev (%)	Edmister	Dev (%)
P	n-Hexane	0,2640	0,2666	0,98	0,2662	0,83
	n-Heptane	0,2630	0,2630	0,02	0,2624	0,23
	N-Octane	0,2590	0,2593	0,12	0,2587	0,12
	N-Nonane	0,2550	0,2561	0,41	0,2552	0,07
	N-Decane	0,2490	0,2523	1,29	0,2518	1,11
N	Cyclohexane	0,2730	0,2738	0,30	0,2731	0,04
	Methyl-Cyclohexane	0,2690	0,2722	1,18	0,2712	0,82
	Ethyl-Cyclohexane	0,2700	0,2714	0,50	0,2701	0,06
	n-Propyl-Cyclohexane	0,2520	0,2702	6,75	0,2690	6,31
	n-Butyl-Cyclohexane	0,2660	0,2691	1,14	0,2679	0,69
A	Benzène	0,2710	0,2741	1,14	0,2730	0,73
	Toluène	0,2640	0,2699	2,18	0,2689	1,82
	o-Xylène	0,2630	0,2660	1,12	0,2652	0,82
	n-Propyl-Benzène	0,2650	0,2633	0,64	0,2626	0,90
	n-Butyl-Benzène	0,2610	0,2597	0,51	0,2590	0,77

Tableau 2. 14 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour quelques hydrocarbures purs (suite)

Type	Composé	Expérience	Lydersen	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
P	n-Hexane	0,2640	0,2668	1,04	0,2624	0,62
	n-Heptane	0,2630	0,2622	0,32	0,2605	0,96
	N-Octane	0,2590	0,2575	0,57	0,2580	0,40
	N-Nonane	0,2550	0,2527	0,89	0,2548	0,06
	N-Decane	0,2490	0,2481	0,35	0,2510	0,81
N	Cyclohexane	0,2730	0,2651	2,89	0,2729	0,05
	Methyl-Cyclohexane	0,2690	0,2619	2,62	0,2671	0,71
	Ethyl-Cyclohexane	0,2700	0,2580	4,46	0,2612	3,27
	n-Propyl-Cyclohexane	0,2520	0,2538	0,72	0,2552	1,24
	n-Butyl-Cyclohexane	0,2660	0,2498	6,09	0,2491	6,35
A	Benzène	0,2710	0,2637	2,68	0,2683	0,99
	Toluène	0,2640	0,2589	1,92	0,2664	0,89
	o-Xylène	0,2630	0,2529	3,84	0,2639	0,34
	n-Propyl-Benzène	0,2650	0,2504	5,50	0,2609	1,55
	n-Butyl-Benzène	0,2610	0,2467	5,49	0,2573	1,40

3.5.3. Estimation de facteur de compressibilité critique des mélanges de corps purs

Le facteur de compressibilité critique des mélanges peut être estimé en utilisant la loi de KAY :

$$Z_c = \sum Z_{ci} x_i \quad (2.36)$$

3.5.4. Estimation de facteur de compressibilité critique des fractions pétrolières

Règle d'additivité

Si la composition par familles d'hydrocarbures de la fraction est disponible, il est possible d'appliquer la règle d'additivité suivante :

$$Z_c = Z_{cp} x_P + Z_{cN} x_N + Z_{cA} x_A \quad (2.37)$$

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

3.5.5. Exemples de calcul

Tableau 2. 15 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour quelques mélanges d'hydrocarbures

Mél	Théorie	Type	Composé	x_i	T_{ci}	Additivité	Dev (%)	Edmister	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
Mél1	0.263	P	C8H18	0,2	568,83	0.263	0,00	0.268	2.0	0.263	0.2
			C7H14	0,2	572,19						
		N	C8H16	0,2	609,15						
			C7H8	0,2	591,79						
			C8H10	0,2	617,17						
Mél2	0.268	P	C6H14	0,2	507,37	0.267	0,01	0.270	0.8	0.266	0.5
			C7H16	0,2	540,21						
		N	C6H12	0,2	553,54						
			C7H14	0,2	572,19						
		A	C6H6	0,2	562,16						
Mél3	0.268	P	C7H16	0,3	540,21	0.267	0,01	0.270	0.8	0.266	0.5
			C6H12	0,2	553,54						
		N	C7H14	0,2	572,19						
			C6H6	0,2	562,16						
		A	C7H8	0,1	591,79						

Tableau 2. 16 : Exemples de calcul du facteur de compressibilité critique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	Edmister	Lee-Kesler	Lydersen	Skander-Chitour
Brut	0.2469	0.2475	0.2342	0.2278
Naphtas				
32-90 °C	0.2681	0.2685	0.265	0.2634
90-130 °C	0.2659	0.2664	0.2599	0.2618
130-180 °C	0.2614	0.2618	0.2529	0.256
Kérosène				
180-240 °C	0.255	0.256	0.2439	0.2454
Gas-oils				
240-340 °C	0.247	0.2477	0.231	0.2254
340-360 °C	0.2372	0.238	0.2185	0.2005
360-370 °C	0.2354	0.2362	0.2158	0.1955
Gas-oils sous vide				
370-430 °C	0.2341	0.2348	0.2132	0.1913
430-550 °C	0.2239	0.2248	0.2027	0.1692

Chapitre 2 : Les propriétés thermiques

1. La chaleur spécifique

1.1. Définition

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de 1°C. Elle s'exprime en Kcal/°C ou Btu/°F

Pour une quantité de matière égale à une mole, on parle de capacité calorifique molaire et pour une quantité de matière égale à un gramme, on parle de capacité calorifique massique.

La chaleur spécifique d'une substance est le rapport entre la capacité calorifique de cette substance à d'une même masse d'eau. Elle est donc adimensionnelle.

D'une manière générale, on définit la capacité calorifique à pression constante C_p et à volume constant C_v :

$$C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (2.38)$$

$$C_v = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v \quad (2.39)$$

- H est l'enthalpie ;
- U est l'énergie interne.

1.2. Chaleur spécifique des corps purs

1.2.1. Chaleur spécifique des gaz

1.2.1.1. Chaleur spécifique d'un gaz parfait ²⁴

L'énergie interne pour un gaz parfait est indépendante de la pression et du volume mais dépend uniquement de sa température, il s'ensuit la formule de Mayer :

$$C_p = C_v + R \quad (2.40)$$

Avec (pour un gaz monoatomique) :

$$C_v = \frac{3R}{2} \quad (2.41)$$

$$C_p = \frac{5R}{2} \quad (2.42)$$

²⁴ Chitour.C.E : « Raffinage tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, 1999.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Des valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques sont rapportées par plusieurs auteurs et des corrélations en fonction de la température dans le cas des gaz parfaits ont été établies sous forme quadratique :

$$C_p^0 = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (2.43)$$

C_p^0 est la chaleur spécifique de la substance à l'état de gaz parfait à basse pression exprimée en cal/g.mol.K et T en Kelvin.

A, B, C et D sont des constantes caractéristiques des constituants purs donnés dans des tables.

Equation de l'API projet 44 (1992) ²⁵

$$C_p^0 = A + B \left(\exp\left(-\frac{C}{T}\right) \right)^n \quad (2.44)$$

C_p^0 en cal/g.mol.K et T en Kelvin.

Les valeurs de A, B, C et n sont donnés par l'API projet 44.

1.2.1.2. La chaleur spécifique des gaz réels

Des équations empiriques ont été proposées pour estimer la capacité calorifique à pression constante des gaz réels. Pour des températures comprises entre 300 et 1500 K, la capacité calorifique de la plupart des gaz est représentée par une équation quadratique de la forme :

$$C_p = a + b T + C T^2 \quad (2.45)$$

a, b et c sont des constantes dépendant de la nature du gaz.

1.2.2. La chaleur spécifique des liquides

La chaleur spécifique des liquides est une fonction pratiquement linéaire de la température sauf pour les hydrocarbures légers, elle peut être exprimée par la corrélation quadratique de la forme :

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (2.46)$$

²⁵ American petroleum institut (API Project 44) : "selected values of physics and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds " 1992.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

C_p : la chaleur spécifique du liquide en cal/g.°C

A, B, C et D sont des constantes caractéristiques des constituants purs donnés dans des tables.

Corrélation de San José et Reid (1976) ²⁶

Elle est applicable pour 300 hydrocarbures dans un intervalle de température compris entre 100 et 500 °R, elle est de la forme :

$$C_p = A + B T + C T^2 \quad (2.47)$$

Avec :

- T : la température en K ;
- C_p : la chaleur spécifique du liquide à la température T en J/g.mol.K ;
- A, B et C sont des constantes caractéristiques des constituants purs liquides.

Corrélation de l'API Pr 44 ²⁵

L'API Pr 44 rapporte une corrélation qui donne la chaleur spécifique des corps purs au-dessous de leurs points d'ébullition, elle est de la forme :

$$C_p = 0.740 + F(0.02 N - 0.1) \quad (2.48)$$

- C_p est la chaleur spécifique à l'état liquide à une température inférieure à la température normale d'ébullition ;
- N : nombre d'atome de carbone de l'hydrocarbure
- F : facteur compris entre 0 et 1 donné sous forme nomographique ou le ratio de température B intervient :

$$B = \frac{T + 459}{T_{eb} + 459.7} \quad (2.49)$$

T est la température de mesure et T_{eb} est la température d'ébullition de la substance en °F.

²⁶ San Jose.J.L, Mellinger.G and Reid.R.C : "Measurement Of The Isobaric Heat Capacity Of Liquids And Certain Mixtures Above The Normal Boiling Point". Journal of Chemical & Engineering Data 21.4 414-417, 1976.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

A partir des données expérimentales des corps purs ; ces auteurs ont établi des corrélations en fonction du nombre d'atomes de carbone pour différentes familles d'hydrocarbures ; elles sont de la forme :

$$C_p = a + b N_C + c N_C^2 + d N_C^3 \quad (2.50)$$

- C_p est la chaleur spécifique en J/mole.g.K
- N_C est le nombre d'atomes de carbone
- a, b, c et d sont des constantes données pour chaque famille.

Tableau 2. 17 : Constantes de l'équation de la chaleur spécifique de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffines	4.832523849	23.08950711	-0.012045986	19.8196E-5
Naphtènes	-44.216611	26.658451	-0.1970655	3.230304E-3
Aromatiques	-60.807854	24.050279	-6.025028E-2	9.746174E-4

Corrélation de Bouamra-Chitour (1991) ²⁷

$$C_p = A + B T_{eb} + C T_{eb}^2 + D T_{eb}^3 \quad (2.51)$$

- T_{eb} : température d'ébullition en K ;
- les valeurs des coefficients A, B et C sont donnés pour chaque famille d'hydrocarbures.

Tableau 2. 18 : Constantes de l'équation de la chaleur spécifique de Bouamra-Chitour

Famille	A	B	C	D
Paraffines	79.22	12.6E-2	-1.49E-5	48.94E-8
Naphtènes	96.85	14.55E-2	-2.82E-5	51.87E-8
Aromatiques	-38.72	0.3268	-6.78E-4	63.39E-8

²⁷ **Bouamra.F** : « Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières ». Thèse de magister. Directeur : C.E. Chitour. Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles. Dpt de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1991.

1.2.3. Exemples de calcul

Tableau 2. 19 : Exemples de calcul pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience (J/g.mole.K)	Skander- Chitour	Dev (%)	Dermoune- Chitour	Dev (%)
P	n-Hexane	143,1	142,98	0,08	143,10	0,00
	n-Heptane	165,98	165,94	0,03	166,47	0,30
	N-Octane	188,87	188,88	0,00	188,87	0,00
	N-Nonane	211,72	211,81	0,04	210,43	0,61
	N-Decane	234,6	234,72	0,05	231,25	1,43
N	Cyclohexane	106,28	109,34	2,80	106,29	0,01
	Methyl-Cyclohexane	135,02	133,84	0,87	129,64	3,99
	Ethyl-Cyclohexane	158,83	158,09	0,46	158,44	0,25
	n-Propyl-Cyclohexane	184,23	182,10	1,16	184,22	0,01
	n-Butyl-Cyclohexane	207,11	205,89	0,59	209,63	1,20
A	Benzène	81,67	81,54	0,16	81,68	0,01
	Toluène	103,77	104,93	1,10	107,08	3,09
	o-Xylène	128,41	128,24	0,13	133,96	4,14
	n-Propyl-Benzène	152,34	151,47	0,57	152,34	0,00
	n-Butyl-Benzène	175,1	174,64	0,26	174,85	0,14

1.3. Chaleur spécifique à pression constante d'un mélange d'hydrocarbures et des fractions pétrolières à l'état liquide

La règle d'additivité

La capacité calorifique des mélanges gazeux ou liquides est estimée en utilisant la loi d'additivité suivante :

$$C_p = \sum x_i C_{pi} \quad (2.52)$$

Où C_p est la capacité calorifique du mélange et C_{pi} celle du constituant i .

Corrélation de l'API Pr 44 (1992) ²⁵

Cette corrélation donne la chaleur spécifique à l'état liquide d'une fraction pétrolière connaissant sa température moyenne d'ébullition ; son facteur de caractérisation K_{uop} et sa Specific Gravity, elle s'écrit :

$$C_p = [(0.6811 - 0.308 SpGr) + (0.000815 - 0.000306 SpGr)T_{mav}](0.055 Kuop + 0.35) \quad (2.53)$$

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Avec :

- C_p en Btu/lb.°F ;
- T : Température en °F ;
- K_{uop} : Facteur de caractérisation ;
- SpGr : Specific Gravity 60°F/60°F.

Corrélation de Perry et Chilton (1973) ²⁸

Ces auteurs proposent une corrélation applicable dans les conditions suivantes :

$$32 < T < 400 \text{ °F et } 0.75 < \text{SpGr} < 0.96$$

Elle est de la forme :

$$C_p = \frac{0.388 + 0.00045 T_{mav}}{\sqrt{\text{SpGr}}} \quad (2.54)$$

- C_p est en Btu/lb.°F ;
- SpGr : Specific Gravity ;
- T_{mav} : température moyenne d'ébullition en °F.

Corrélation de FALLON-WATSON ²⁹

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur la densité API, le K_{uop} et la température moyenne d'ébullition :

$$C_p = (0.355 + 0.128 \cdot 10^{-2} \text{ API} + (0.503 + 0.117 \cdot 10^{-2} \text{ API}) \cdot 10^{-3} T_{mav})(0.05 K + 0.41) \quad (2.55)$$

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition en °F.

²⁸ Perry.R.H and Chilton.C.H : *AIChE Journal* 20.1 (Eds.), Mcgraw-Hill,; 205-205, New York, 1974.

²⁹ HOUGEN.O.A, WATSON.K.M and RAGATZ.R.A : "Chemical process principles, tome1" 1967.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

1.3.1. Exemples de calcul

Tableau 2. 20 : Exemples de calcul de la chaleur spécifique pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	API	Fallon-Watson	Perry-Chilton
Brut	0,74	0,71	0,69
Naphtas			
32-90 °C	0,59	0,57	0,56
90-130 °C	0,59	0,56	0,57
130-180 °C	0,62	0,60	0,60
Kérosène			
180-240 °C	0,67	0,64	0,63
Gas-oils			
240-340 °C	0,72	0,70	0,69
340-360 °C	0,79	0,76	0,74
360-370 °C	0,80	0,77	0,75
Gas-oils sous vide			
370-430 °C	0,80	0,78	0,76
430-550 °C	0,86	0,84	0,80

Les calculs résumés dans le tableau précédent permettent de déduire que les corrélations sont proches entre elles, donc elles ont donnés de bonnes valeurs ce qui permet de dire qu'elles seront bonnes pour l'affichage sur le logiciel.

2. Pouvoir calorifique supérieur

2.1. Définition ⁶

On appelle pouvoir calorifique d'une substance, la quantité de chaleur libérée en brûlant entièrement 1 Kg de ce corps et en ramenant la température des composés résiduels à une température dite de repère.

Le pouvoir calorifique est dit supérieur ; PCS (mesuré au calorimètre), 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 dit inférieur ; PCI, si l'on suppose refroidis jusqu'à 100 °C les produits de la combustion sans condensation de la vapeur d'eau.

Dans le domaine pétrolier, le terme pouvoir calorifique est généralement utilisé pour désigner l'opposé de la chaleur de combustion qui est une grandeur négative, soit :

$$\text{Pouvoir calorifique} = - H_c \quad (2.56)$$

En prenant en compte l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 25 °C, les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur sont liés par la relation empirique de Wauquier :

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 220.W_H \quad (2.57)$$

W_H : représente la teneur massique en hydrogène.

Mesure expérimentale ⁶

La mesure expérimentale de la chaleur de combustion fait l'objet de la norme ASTM D240-64 qui consiste à mettre une masse de l'échantillon à analyser comprise entre 0.7 et 1.1 g dans une capsule dans laquelle on plonge un filament en alliage de Nickel. Le tout est introduit dans une bombe puis on l'introduit dans un calorimètre. La chaleur dégagée par la réaction de combustion est calculée à partir de la mesure de l'élévation de la température du milieu.

2.2. Détermination du pouvoir calorifique des corps purs

La chaleur de combustion des corps purs peut être déterminée à partir des chaleurs de formation données dans des tables selon la relation suivante :

$$H_c = H_{f_{\text{produits}}} - H_{f_{\text{réactifs}}} \quad (2.58)$$

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

Corrélation de Cardozo (1986) ³⁰

Cardozo propose des corrélations pour calculer la chaleur de combustion des corps purs à l'état gazeux, liquide et solides. Elles sont de la forme :

$$\Delta H_c^\circ (g) = -198.42 - 615.14 (N + \Sigma \delta N) \quad (2.59)$$

$$\Delta H_c^\circ (l) = -196.98 - 610.13 (N + \Sigma \delta N) \quad (2.60)$$

$$\Delta H_c^\circ (s) = -206.12 - 606.56 (N + \Sigma \delta N) \quad (2.61)$$

- N : nombre d'atomes de carbone ;
- δN : facteur de correction des groupements fonctionnels.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

Ces auteurs ont établi des corrélations pour calculer la chaleur de combustion des corps purs basées sur la connaissance du nombre d'atomes de carbone. Elles sont de la forme :

$$PCS \left(\frac{KJ}{mole} \right) = a + b N + c N^2 + d N^3 \quad (2.62)$$

a, b, c et d sont des constantes données par familles d'hydrocarbures.

Tableau 2. 21 : Constantes de l'équation du pouvoir calorifique de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffines	267.298	646.098	0.48359	-0.00750182
Naphtènes	20.1263	648.482	0.287623	-0.00313949
Aromatiques	-624.251	646.057	0.413399	-0.00520792

³⁰ **Cardozo.R.L.**: "Prediction of the enthalpy of combustion of organic compounds". *AICHE Journal* 32.5: 844-848, 1986.

Exemples de calcul

Tableau 2. 22 : Exemples de calcul du PCS pour quelques hydrocarbures purs

Type	Composé	Expérience KJ/mole	Skander- Chitour	Dev (%)	Cardozo	Dev (%)
P	n-Hexane	3855,09	4159,67	7,90	3857,76	0,07
	n-Heptane	4465,01	4811,11	7,75	4467,89	0,06
	N-Octane	5074,25	5463,19	7,66	5078,02	0,07
	N-Nonane	5684,66	6115,88	7,59	5688,15	0,06
	N-Decane	6294,13	6769,14	7,55	6298,28	0,07
N	Cyclohexane	3655,89	3920,69	7,24	3735,73	2,18
	Methyl-Cyclohexane	4257,59	4572,52	7,40	4345,86	2,07
	Ethyl-Cyclohexane	4870,47	5224,78	7,27	4955,99	1,76
	n-Propyl-Cyclohexane	5480,03	5877,47	7,25	5566,12	1,57
	n-Butyl-Cyclohexane	6090,69	6530,57	7,22	6176,25	1,40
A	Benzène	3135,46	3265,85	4,16	3646,04	16,28
	Toluène	3734,01	3916,62	4,89	4345,86	16,39
	o-Xylène	4332,95	4568,00	5,42	4955,99	14,38
	n-Propyl-Benzène	4954,05	5219,95	5,37	5566,12	12,35
	n-Butyl-Benzène	5564,50	5872,45	5,53	6176,25	10,99

2.3. Chaleur de combustion des mélanges d'hydrocarbures

La chaleur de combustion est une propriété additive en mole ; donc on peut déterminer la chaleur de combustion d'un mélange connaissant sa composition qualitativement et quantitativement en appliquant la règle d'additivité :

$$H_c = \sum x_i H_{c_i} \quad (2.63)$$

D'où on peut déterminer le pouvoir calorifique du mélange.

2.4. Chaleur de combustion des fractions pétrolières

La règle d'additivité

Si la composition de la fraction pétrolière par famille est disponible ; il est possible d'estimer la chaleur de combustion par additivité :

$$H_c = x_P H_{c_P} + x_N H_{c_N} + x_A H_{c_A} \quad (2.64)$$

Corrélation d'Armstrong et al (1956) ³¹

Armstrong et ces collaborateurs proposent une corrélation basée sur la connaissance de point d'aniline et la densité en °API, elle s'écrit :

$$PCS = 17909 + 0.10976 (PA * API) \quad (2.65)$$

- PCS : Pouvoir calorifique supérieur en btu/lb ;
- PA : Point d'aniline en °F ;
- API : densité en °API.

Corrélations de Merghache-Chitour (1995) ³²

Cette corrélation donne la chaleur de combustion en fonction de la température moyenne d'ébullition, elle est de la forme :

$$PCS = -354.75 + 187.854 T - 1.10893 T^2 + 0.0028094 T^3 - 2.59881 \cdot 10^{-6} T^4 \quad (2.66)$$

- PCS : Pouvoir calorifique supérieur en btu/lb ;
- T : Température en °C.

Corrélation de Fein et al (1953) ³³

Ces auteurs proposent deux types de corrélations donnant le pouvoir calorifique supérieures des produits pétroliers en fonction des différents paramètres à savoir le point d'aniline, la densité API et le facteur de caractérisation K_{uop} .

Type I

$$-H_c = 17145.9 + 0.51959 B - 0.69113 \cdot 10^{-4} B^2 + 0.47772 \cdot 10^{-8} B^3 - 0.1235 \cdot 10^{-12} B^4 \quad (2.67)$$

Avec :

- H_c : La chaleur de combustion en btu/lb ;
- $B = (PA * API)$;

³¹ **Armstrong, G. T et al**: "Net Heat of Combustion of Aviation Gasoline and its Correlation with Composition and Aniline-Gravity Product," WADC Technical Report, Juillet 1956.

³² **Merghache.S,** " Contribution à l'étude analytique de pétrole brut à partir des corrélations : Application au pétrole brut HRS362 ", Thèse de Magister, Dpt du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1995).

³³ **R. S. FEIN** : "Net Heat of Combustion of Petroleum Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem, Mars* 1953.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

- PA : le point d'aniline en °F ;
- API : la densité en °API.

Type II

$$-H_c = 8505.4 + 846.81 K_{uop} + 114.92 API + 0.12186 API^2 - 9.951 K_{uop}API \quad (2.68)$$

Avec :

- H_c : La chaleur de combustion en btu/lb ;
- API : La densité en °API ;
- K_{uop} : Facteur de caractérisation.

Exemples de calcul

Tableau 2. 23 : Exemples de calcul du PCS pour les fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	Armstrong (Kcal/Kg)	Merghache-Chitour (Kcal/Kg)	Fein I (Kcal/Kg)	Fein II (Kcal/Kg)
Brut	10379,86	11025,70	10414,62	10401,09
Naphtas				
32-90 °C	10701,35	8119,43	10639,15	10617,73
90-130 °C	10467,66	10006,98	10478,72	10482,75
130-180 °C	10410,28	11018,26	10437,62	10426,93
Kérosène				
180-240 °C	10369,09	11170,29	10406,14	10388,34
Gas-oils				
240-340 °C	10321,76	11003,72	10366,06	10353,93
340-360 °C	10315,91	11004,86	10360,70	10379,22
360-370 °C	10302,43	10961,79	10347,94	10371,27
Gas-oils sous vide				
370-430 °C	10273,66	10868,95	10318,51	10343,22
430-550 °C	10279,47	9522,20	10324,72	10392,68

La comparaison des corrélations entre elles a permis de choisir les corrélations à implémenter dans le logiciel.

3. L'enthalpie

3.1. Définition ²⁴

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

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

$$H = \int C_p dT + \lambda \quad (2.69)$$

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

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

3.2. L'enthalpie des hydrocarbures purs

Les valeurs de l'enthalpie des corps purs liquides ou gazeux sont généralement données dans des tables ou sur des abaques comme celle de Maxwell.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

Ces auteurs proposent une corrélation qui permet d'obtenir l'enthalpie standard à 25°C des hydrocarbures en fonction de leurs nombres d'atomes de carbone, elle est de la forme :

$$\Delta H \left(\frac{J}{mole} \right) = a + b N_C + c N_C^2 + d N_C^3 \quad (2.71)$$

- N_C : Nombre d'atomes de carbone.
- a, b, c et d sont des constantes données pour chaque famille d'hydrocarbures.

Tableau 2. 24 : Constantes de l'équation de l'enthalpie de Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffine	224.063799	4259.843962	-5.54143	9.148996 10 ⁻²
Naphtène	-4119.144423	3436.321	36.61307	-0.5911381
Aromatique	-12045.927267	4422.238762	-13.342611	0.21152

3.3. L'enthalpie des mélanges d'hydrocarbures

L'enthalpie peut être considérée comme une propriété additive mais ceci n'est valable que dans les cas où le mélange est loin du point critique c'est-à-dire dans les cas des mélanges idéaux.

Pour ce type de mélange et si les constituants sont à l'état liquide, on peut écrire :

$$\Delta H = \sum x_i \Delta H_i \quad (2.72)$$

Si les constituants du mélange sont à l'état vapeur, on écrit :

$$\Delta H = \sum y_i \Delta H_i \quad (2.73)$$

3.4. L'enthalpie des fractions pétrolières

Méthode de l'API (1976) ³⁴

L'API propose une corrélation donnant l'enthalpie d'une fraction pétrolière en fonction de sa température d'ébullition moyenne, le facteur de caractérisation K_{uop} et la specific gravity, elle s'écrit :

$$\Delta H = A_1 [T - 259.7] + A_2 [T^2 - 259.7^2] + A_3 [T^3 - 259.7^3] \quad (2.74)$$

Avec :

$$A_1 = 10^{-3} \left[-1171.26 + (23.722 + 24.907 SpGr) K_{uop} + \frac{1149.82 - 46535 K_{uop}}{SpGr} \right] \quad (2.75)$$

$$A_2 = 10^{-6} \left[(1 + 0.82463 K_{uop}) (56.086 - \frac{13.817}{SpGr}) \right] \quad (2.76)$$

$$A_3 = -10^{-9} \left[(1 + 0.82463 K_{uop}) \left(9.6757 - \frac{2.3653}{SpGr} \right) \right] \quad (2.77)$$

- T : température d'ébullition en °R
- $SpGr$: Specific gravity
- K_{uop} : Facteur de caractérisation
- ΔH : l'enthalpie en btu/lb.

³⁴ **American Petroleum Institute:** "Technical Data Books Petroleum Refining", Washington, Décembre, 1976.

Exemples de calcul

Tableau 2. 25: Exemples de calcul de l'enthalpie des fractions larges d'un pétrole algérien

Coupe	API (Kcal/Kg)	Skander-Chitour (Kcal/Kg)
Brut	433422,437	468096,232
Naphtas		
32-90 °C	306790,723	331333,981
90-130 °C	318123,209	343573,065
130-180 °C	361588,591	390515,678
Kérosène		
180-240 °C	414990,794	448190,058
Gas-oils		
240-340 °C	483516,04	522197,323
340-360 °C	558568,669	603254,163
360-370 °C	569762,794	615343,818
Gas-oils sous vide		
370-430 °C	574871,601	620861,329
430-550 °C	641251,511	692551,632

4. L'entropie

4.1. Définition ²⁴

L'entropie est une fonction thermodynamique de l'état d'un système. Du point de vue signification statistique. L'entropie est une mesure du désordre d'un système qui augmente avec la température, le volume et au cours des transformations irréversibles. Ceci assigne à l'entropie de tout corps pur, solide, cristallisé, une valeur finie nulle au zéro absolu de l'échelle de température thermodynamique.

L'entropie d'un système est la somme des entropies des diverses parties de ce système. Les variations de cette propriété se décomposent en deux termes. Un terme dS_e représentant la fraction liée aux interactions du système avec l'extérieur et un deuxième terme dS_i dû aux modifications internes.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

4.2. Fondement thermodynamique ²⁴

La première loi de la thermodynamique permet d'écrire :

$$dU = T dS - P dV \quad (2.78)$$

De plus :

$$dU = C_V dT \quad (2.79)$$

D'où :

$$C_V dT = T dS - P dV \quad (2.80)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (2.81)$$

Donc :

$$S = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + R \ln V \quad (2.82)$$

S_0 : est une constante d'intégration qu'on ne peut pas déterminer, mais généralement on travaille avec des changements d'état c'est-à-dire entre deux températures où seules les valeurs de S qui sont requises. Ceci permet d'écrire :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.83)$$

On a pour un gaz parfait :

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (2.84)$$

Et :

$$C_V = C_P - R \quad (2.85)$$

Donc :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (2.86)$$

Par intégration on obtient :

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.87)$$

Donc pour un gaz parfait, on peut écrire :

A volume constant :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} \quad (2.88)$$

A pression constante :

$$dS = C_P \frac{dT}{T} \quad (2.89)$$

Estimation de l'entropie des hydrocarbures purs

Equation de Spencer et Danner ³⁵

Ces auteurs donnent une équation permet d'obtenir l'entropie à l'état du gaz parfait d'un corps pur en btu/lb.°R. Elle s'écrit :

$$S^0 = A + B T + C T^2 + D \ln T \quad (2.90)$$

- T : température en °R ;
- A, B, C et D sont des constantes caractéristiques de chaque corps purs.

Méthode de contribution de groupes de Thinh et Trong (1976) ³⁶

Ces auteurs proposent une méthode basée sur les contributions des groupements structuraux de la molécule. Elle est de la forme :

$$S_{298}^0 = \sum \delta S_{298i}^0 \quad (2.91)$$

δS_{298i}^0 : Incrément du groupement i.

Méthode de contribution de groupes et de liaisons de Benson (1976) ³⁷

Benson propose une méthode basée sur les contributions des groupements structuraux et les liaisons formant la molécule. Elle est de la forme :

³⁵ **Spencer-Danner** : cites dans : **Chitour.C.E** : « Raffinage tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, 1999.

³⁶ **Thinh.T.P. and Trong.T.K** : The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 54, 1976.

³⁷ **S.W.Benson** : « Thermochemical Kinetics », 2^o Edition, Wiley, New York, 1976.

Partie 2 : Calcul des propriétés critiques et thermiques

$$S_{298}^0 = \sum \delta S_{298_i}^0 + R \ln s \quad (2.92)$$

- $\delta S_{298_i}^0$: Incrément du groupement i ;
- s : nombre de symétrie total de la molécule.

Corrélation de Skander-Chitour (1997) ¹⁷

Ces auteurs proposent une corrélation qui permet d'obtenir l'entropie standard à 25°C des hydrocarbures en fonction de leurs nombres d'atomes de carbone, elle est de la forme :

$$S^\circ \left(\frac{J}{mole.K} \right) = a + b N_C + c N_C^2 + d N_C^3 \quad (2.93)$$

- N_C : Nombre d'atomes de carbone.
- a, b, c et d sont des constantes données pour chaque famille d'hydrocarbures.

Tableau 2. 26 : Constantes de l'équation de l'entropie Skander-Chitour

Famille	a	b	c	d
Paraffine	154.4153849	39.0724205	-0.006486232	0.000108404
Naphtène	63.785732	39.936399	-5.5568 10 ⁻²	9.626074 10 ⁻⁴
Aromatique	18.02971	44.439004	-0.2874067	4.733563 10 ⁻³

4.3. Estimation de l'entropie d'un mélange de corps purs

L'entropie peut être considérée comme une propriété additive ceci permet d'écrire :

$$\Delta S = \sum x_i S_i \quad (2.94)$$

4.4. L'entropie des fractions pétrolières

L'entropie d'une fraction pétrolière peut être estimée par additivité si la composition par famille est connue :

$$\Delta S = \Delta S_p x_p + \Delta S_N x_N + \Delta S_A x_A \quad (2.95)$$



Partie 3 :

Logiciel du calcul des propriétés

1. Introduction

Dans la partie précédente ; nous avons étudié les méthodes corrélatives de la prédiction des propriétés critiques et thermiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Nous avons appliqué ces corrélations pour choisir les plus fiables.

Les résultats de ce travail vont permettre d'établir un logiciel englobant toutes les corrélations choisies et qui permettra de calculer toutes les propriétés étudiées en introduisant uniquement deux données : la densité et la température d'ébullition.

Dans cette partie ; nous allons présenter le logiciel que nous avons établi et nous donnerons des exemples de calcul.

2. Présentation du logiciel de calcul

Le logiciel établi est une combinaison de sous programmes codés moyennant le langage Java avec l'éditeur Netbeans et il est exécutable sous environnement Windows. Il se présente comme une interface graphique qui permet à l'utilisateur d'introduire deux données uniquement : la densité à 20 °C et la température moyenne d'ébullition en °C.

Just après avoir introduit les données ; le logiciel calcul et affiche la composition par familles d'hydrocarbures. Les corrélations choisies pour faire ce calcul sont celles de Riazi-Daubert pour les fractions légères ($M < 200$) et celles d'El Hadi-Chitour pour les fractions lourdes ($M > 200$). Le calcul de la composition permettra l'utilisation de la règle d'additivité pour l'estimation des propriétés.

S'agissant des propriétés ; le logiciel comporte une liste de 24 propriétés et il permet de les calculer à la demande, c'est-à-dire ; l'utilisateur n'aura qu'à sélectionner la propriété désirée et l'afficher moyennant le bouton « calculer ». Le logiciel affichera différentes valeurs obtenus par différentes corrélations, le nom de la méthode, une valeur moyenne des différents résultats et les erreurs pour chaque méthode en utilisant la valeur moyenne comme référence.

Pour le calcul des propriétés le logiciel fait appel aux données d'entrées (la densité et la température moyenne d'ébullition) mais quand les corrélations sont en fonction d'autres paramètres, le logiciel utilise les corrélations pour calculer ces paramètres. Cet algorithme permet de minimiser le nombre d'opérations effectuées pour donner les résultats d'une façon plus rapide.

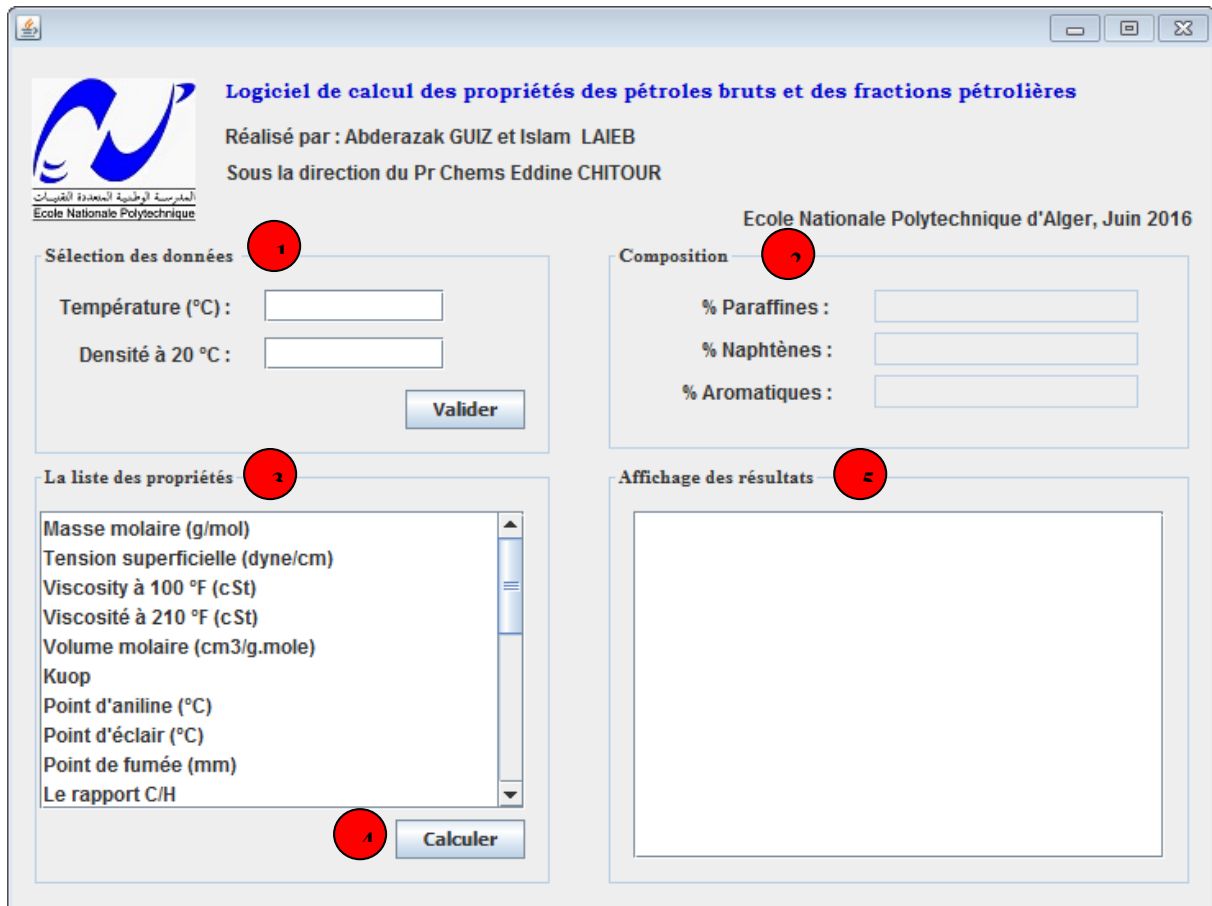


Figure 3. 1 : Interface graphique du logiciel de calcul des propriétés

- 1- Panel d'entrée des données : dans ces zones de saisies l'utilisateur peut introduire les données qui seront utilisées pour le calcul des propriétés. Si les valeurs de la température ou de la densité ne correspondent pas à une fraction pétrolière, le programme affichera un message d'erreur disant que les entrées ne sont pas valides et donnera à l'utilisateur la main d'entrer à nouveau les données.
- 2- Zone d'affichage de la composition : dès que l'utilisateur valide ses entrées ; le logiciel affiche la composition.
- 3- La liste des propriétés : la liste contient 24 propriétés dont 8 sont présentées dans la partie 2 de ce travail. Le reste des propriétés sont réparties dans les travaux suivant : «A.Guiz : Calcul des propriétés spécifiques et du transport du pétrole, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 », A.Guiz I.Laieb : Analyse d'un pétrole brut et détermination des propriétés physiques, mémoire de master sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimique, l'Ecole Nationale Polytechnique, 2016 ».
- 4- Bouton « calculer » : permet de calculer et afficher la propriété choisie.

- 5- Zone d'affichage des résultats : les résultats de calcul sont affichés dans cette zone avec les noms des méthodes, les valeurs, une valeur moyenne et les déviations par rapport à la valeur moyenne.

3. Exemple de calcul

Nous prenons comme exemple de calcul un pétrole brut dont la $T_{\text{nav}}=262$ et la densité est de 0.7956 et nous allons comparer les valeurs données par le logiciel avec celles obtenues expérimentalement.

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

- Facteur de caractérisation de Huang I
- Facteur acentrique
- Pression critique (bar)
- Température critique (K)
- Volume critique (cm³/mole)
- Facteur de compressibilité critique
- Chaleur Spécifique (Kcal/Kg.°C)
- Enthalpie à 298 K (KCal/Kg)
- Chaleur de vaporisation (Cal/g)
- Entropie à 298 K (KJ/mole.K)

Affichage des résultats

- Riazi-Daubert :	16,06	Dev : 2,68%
- API :	16,4	Dev : 0,62%
- Cavette :	16,99	Dev : 2,93%
- Winn-Mobil :	16,57	Dev : 0,37%
- Valeur moyenne :	16,51	

Figure 3. 2 : Pression critique du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Partie 3 : Logiciel du Calcul des propriétés

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

- Facteur de caractérisation de Huang I
- Facteur acentrique
- Pression critique (bar)
- Température critique (K)
- Volume critique (cm³/mole)
- Facteur de compressibilité critique
- Chaleur Spécifique (Kcal/Kg.°C)
- Enthalpie à 298 K (KCal/Kg)
- Chaleur de vaporisation (Cal/g)
- Entropie à 298 K (KJ/mole.K)

Affichage des résultats

- Riazi-Daubert : 712,43 | Dev : 0,38%
- Watanasiri et al : 714,03 | Dev : 0,6%
- Cavette : 710,13 | Dev : 0,05%
- Winn-Mobil : 702,41 | Dev : 1,03%
- Valeur moyenne : 709,75

Figure 3. 3 : Température critique du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Logiciel de calcul des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières
 Réalisé par : Abderazak GUIZ et Islam LAIEB
 Sous la direction du Pr Chems Eddine CHITOUR
 Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Juin 2016

Sélection des données

Température (°C) :

Densité à 20 °C :

Composition

% Paraffines :

% Naphtènes :

% Aromatiques :

La liste des propriétés

- Facteur de caractérisation de Huang I
- Facteur acentrique
- Pression critique (bar)
- Température critique (K)
- Volume critique (cm³/mole)
- Facteur de compressibilité critique
- Chaleur Spécifique (Kcal/Kg.°C)
- Enthalpie à 298 K (KCal/Kg)
- Chaleur de vaporisation (Cal/g)
- Entropie à 298 K (KJ/mole.K)

Affichage des résultats

- Définition : 0,23 | Dev : 4,23%
- Lee-Kesler : 0,25 | Dev : 4,9%
- Edmester : 0,25 | Dev : 4,63%
- Skander-Chitour : 0,22 | Dev : 4,7%
- Lydersen : 0,23 | Dev : 0,6%
- Valeur moyenne : 0,24

Figure 3. 4: Facteur de compressibilité du pétrole brut étudié calculée par le logiciel

Partie 3 : Logiciel du Calcul des propriétés

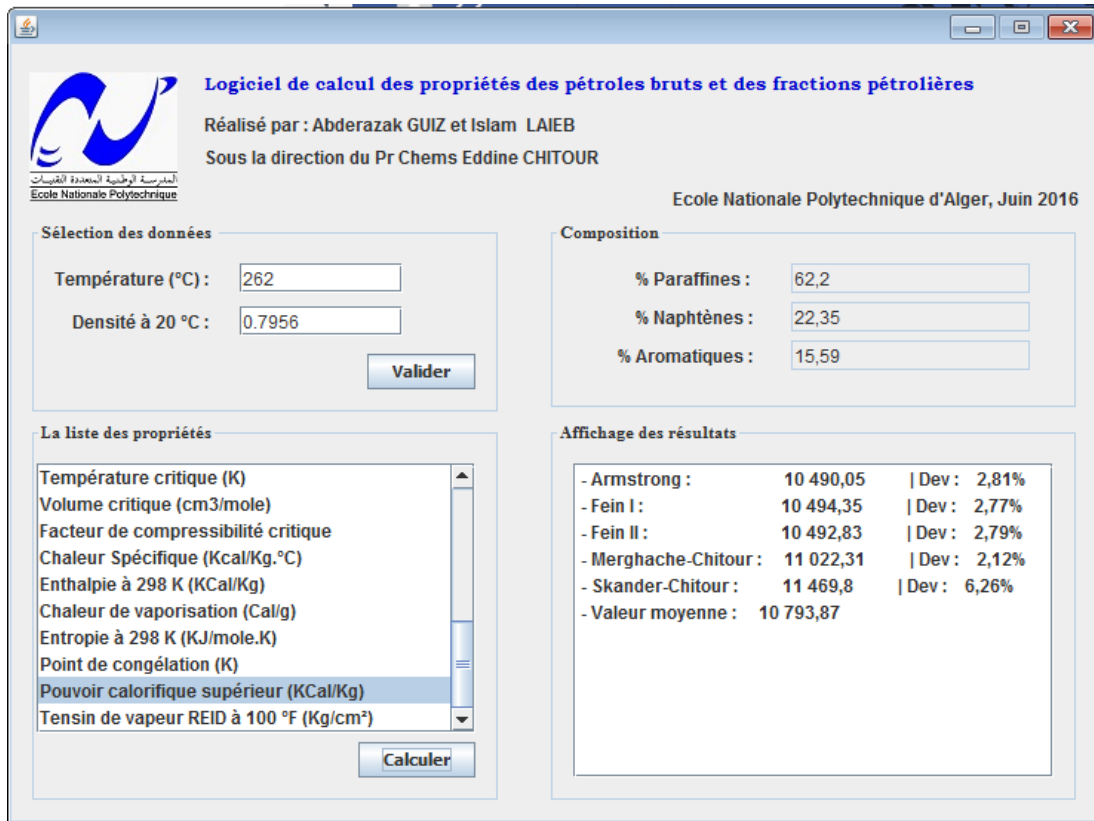
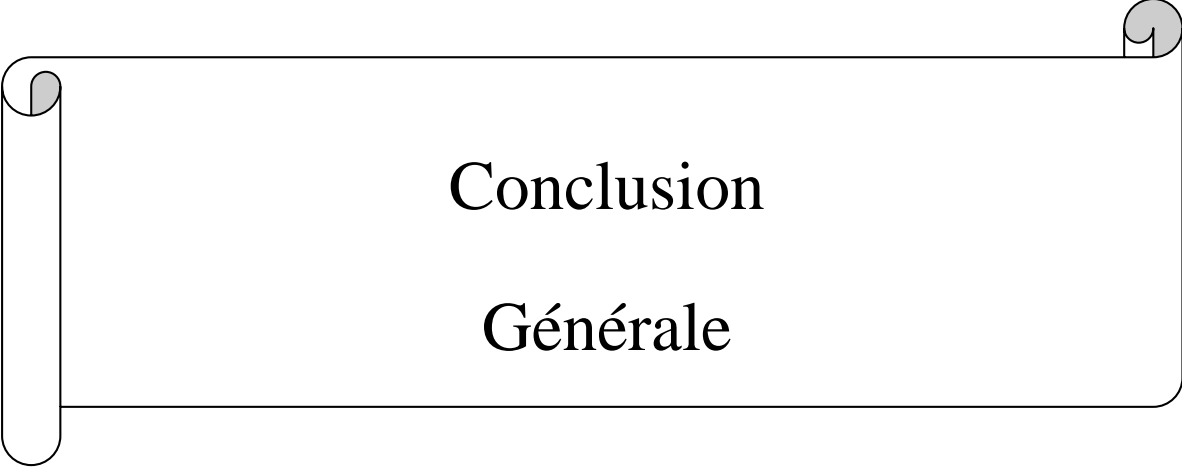


Figure 3. 5 : Pouvoir calorifique du pétrole brut étudié calculé par le logiciel

La valeur expérimentale du pouvoir calorifique est de 11125 Kcal/Kg et donc la déviation de la valeur moyenne par rapport à la valeur expérimentale est de : 2.98 %.



Conclusion
Générale

Conclusion générale

La prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières étant un souci majeur dans l'industrie du raffinage, nous avons proposé dans notre étude un logiciel qui aide l'ingénieur à éviter les contraintes pouvant être rencontrées au cours des analyses telles que la non disponibilité du matériel adéquat ou le coût élevé de l'étude expérimentale.

La première partie de notre travail de calcul a consisté à mettre en revue, pour les propriétés critiques et thermiques, les corrélations de la littérature les plus fiables, de les tester sur les fractions pétrolières du brut étudié et de sélectionner celles qui seront retenues pour l'utilisation sur le logiciel mis en place sur JAVA.

Il est important de signaler que ce logiciel peut être un complément à toutes les méthodes d'analyse aussi bien au niveau d'un centre d'analyse d'une raffinerie que dans un centre d'analyse classique en recherche. Les propriétés étudiées permettent par la mise en place de ce logiciel d'éviter les expériences sur des équipements chers quand ils sont disponibles et qui n'nécessitent des temps d'analyse importants.

Nous avons, chaque fois que cela a été possible, introduit les équations élaborées dans notre Laboratoire et publiées dans les revues. D'une manière globale, cette étude a abouti à des résultats qui nous paraissent satisfaisants car ils peuvent répondre à un besoin rapide en terme de résultats sans pour autant mobiliser des équipements lourds, et coûteux.

Nous avons en effet mis en place un outil de calcul puissant qui aide l'ingénieur en raffinage à surmonter certaines difficultés qu'il peut rencontrer dans le laboratoire. Ce travail est naturellement perfectible, notamment en y ajoutant les autres méthodes de détermination des propriétés physiques telles que les méthodes de contribution de groupe et les réseaux de neurones.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **Yves Barbier** : Dictionnaire du pétrole. SCM. Paris 1980.
2. **Normand, X. and Treil, A** : « L'Industrie du raffinage du pétrole ». Editions Technip, Paris, 1985.
3. « **Faites connaissance avec les hydrocarbures** ». Documents de SONATRACH, 1988.
4. Connaissance des Énergies. (2011). Prospection / exploration gazière et pétrolière. Disponible sur: <http://www.connaissancesdesenergies.org/fiche-pedagogique/prospection-exploration-gaziere-et-petroliere>.
5. **Wauquier.J.P** : « le raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication. Tome (1) ». Ed. Technip, Paris 1994.
6. **CHITOUR.C.E** : « RAFFINAGE Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », édition OPU,1999.
7. **Kraus.R.S** : « LE RAFFINAGE DU PÉTROLE » dans « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3 » Ed française 3, Genève, 2002.
8. **Souahi.F** : « Contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborés ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.
9. **Skander.N** : « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations ». Thèse de doctorat sous la direction de professeur C.E.Chitour Département Génie Chimique Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2004.
10. **Rebas.O** : « Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires » Thèse de doctorat en génie chimique sous la direction du Pr C.E.Chitour, Dpt du génie chimiques, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
11. **Fekrache.S** : « Détermination des propriétés des hydrocarbures par la méthode de contribution de groupes couplée aux réseaux de neurones artificiels », thèse de magister sous la direction du Pr C.E.Chitour, Département du génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2006.
12. **Vidal.J** : « Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », Edition Technip, Paris, 1997.
13. **Chitour.C.E** : « Raffinage tome 2 : thermodynamique des fluides réels », Edition OPU, 1999.

14. **Lee.B and Kesler.M** : A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3), pp.510-527, 1975.
15. **Riazi.M.R** : « Characterization and properties of petroleum fractions », ASTM stock number, First edition, USA, 2005.
16. **Daubert.T.E and Danner.R.E** : *API Technical Data Book, Petroleum Refining*, 6th ed, American Petroleum Institute (API), Washington, 1997.
17. **Skander.N** : « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister sous la direction de C.E.Chitour, Département du génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 1997.
18. **Cavett.R.H** : "Physical Data for Distillation Calculations,Vapor-Liquid Equilibria," *Proceeding of 27th API Meeting, API Division of Refining*, Vol. 42, No. 3, pp. 351-366, 1962.
19. **Watanasiri.S, Brule.M.R and Kumar.K.H** : "Characterization Methods Improve Phase Behavior Predictions," *Oil & Gas Journal*, 1985.
20. **Winn.E.W** : "Physical Properties by Nomogram," *Petroleum Refiners*, Vol. 36, No. 21, pp. 157-159, 1957.
21. **HallK.R and Yarborough.L** : "New Simple Correlation for Predicting Critical Volume," *Chemical Engineering*, Vol. 78, No° 25, 1971.
22. **Lydersen.A.L** : « estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contribution », *Engineering experiment station, Report N° :3*, 1955.
23. **Edmister.W.C** : “Applied Hydrocarbon Thermodynamics”, 2nd ed, Gulf Publishing, Houston, TX, 1985.
24. **Chitour.C.E** : « Raffinage tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, 1999.
25. **American petroleum institut (API Project 44)** : “selected values of physics and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds “ 1992.
26. **San Jose.J.L, Mellinger.G and Reid.R.C** : "Measurement Of The Isobaric Heat Capacity Of Liquids And Certain Mixtures Above The Normal Boiling Point". *Journal of Chemical & Engineering Data* 21.4 414-417, 1976.
27. **Bouamra.F** : « Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières ». Thèse de magister. Directeur : C.E. Chitour. Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles. Dpt de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1991.

Références bibliographiques

28. **Perry.R.H and Chilton.C.H** : *AIChE Journal* 20.1 (Eds.), McGraw-Hill, : 205-205, New York, 1974.
29. **HOUGEN.O.A, WATSON.K.M and RAGATZ.R.A** : "Chemical process principals, tome1" 1967.
30. **Cardozo.R.L**: "Prediction of the enthalpy of combustion of organic compounds". *AIChE Journal* 32.5: 844-848, 1986.
31. **Armstrong, G. T et al**: "Net Heat of Combustion of Aviation Gasoline and its Correlation with Composition and Aniline-Gravity Product," WADC Technical Report, Juillet 1956.
32. **Merghache.S**, " Contribution à l'étude analytique de pétrole brut à partir des corrélations : Application au pétrole brut HRS362 ", Thèse de Magister, Dpt du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1995).
33. **R. S. FEIN** : "Net Heat of Combustion of Petroleum Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem*, Mars 1953.
34. **American Petroleum Institute**: "Technical Data Books Petroleum Refining", Washington, Décembre, 1976.
35. **Spancer-Daner** : cites dans : **Chitour.C.E** : « Raffinage tome 3 : les propriétés thermiques » édition OPU, 1999.
36. **Thinh.T.P. and Trong.T.K** : *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol 54, 1976.
37. **S.W.Benson** : « Thermochemical Kinetics », 2^o Edition, Wiley, New York, 1976.