

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETABLISSEMENT DE QUELQUES CORRELATIONS
SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES
FRACTIONS PETROLIERES LARGES

Proposé par :

PR S.E. CHITOUR

Etudié par :

GAOUER.F

Dirigé par :

PR. S.E. CHITOUR
& Mme ABBAS. TURKI.

PROMOTION

ont été élargies pour les corps purs. Ainsi la même formule s'applique indifféremment pour les corps purs et pour les fractions pétrolières.

Enfin, nous avons établi une corrélation pour le calcul du volume critique. Nous n'avons pas pu le vérifier pour les fractions pétrolières faute de données.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P. WHUTIER. "Le pétrole. Raffinage et génie chimique",
Tome 1, Ed. technip (1972).
- 2- J. B. MAXWELL. "Data book on hydrocarbons"
Ed. Van Nostrand. U.S.A. (1956)
- 3- S.E. CHITOUR. "Corrélations sur le pétrole brut et les
fractions pétrolières", Ed. O.P.U. (1982).
- 4- American Petroleum Institute. Projet 44
Selected values of physical and thermodynamic properties of
hydrocarbones and related compunds (1968).
- 5- R.C.REID, T.K.SHERWOOD. "The properties of gases and liquids"
Ed. McGraw Hill (1958)
- 6- HOUGEN, WATSON. "Chemical process principles"
Vol.1 and 2. Ed. Jhon Wiley & sons
- 7- V.PROUSKOURIAKOV, A.DRABKINE. "La chimie du pétrole et du gaz"
ed.Mir (1981)
- 8- S.SMIL. Projet de fin d'étude.
G .chimique.E.N.P (1991)
- 9- PERRY, CHILTON. "Chemical engeneer's handbook"
Ed.McGraw Hill (1986)
- 10- F.BOUAMRA. "Contribution à la détermination des propriétés
physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes"
Thèse de Magister.E.N.P (1991).

n-C17	t(°F)	tv(psi)	tv(réelle)	écart(%)
	320	.197	.186	5.83
	340	.292	.301	2.84
	360	.450	.471	4.51
	410	1.244	1.283	3.04
	420	1.500	1.540	2.89
	440	2.120	2.180	2.79
	460	2.930	3.027	3.22
	490	4.568	4.786	4.56
	500	5.244	5.530	5.18
	520	6.817	7.299	6.60
	550	9.796	10.777	9.05
	570	12.245	13.751	10.95
	580	13.621	15.463	11.92
n-C18	t(°F)	tv(psi)	tv(réelle)	écart(%)
	360	.309	.295	4.87
	380	.466	.459	1.59
	400	.702	.694	1.19
	420	1.038	1.023	1.53
	440	1.500	1.474	1.71
	460	2.113	2.078	1.71
	490	3.385	3.357	0.83
	510	4.514	4.520	0.13
	530	5.907	6.000	1.55
	550	7.599	7.840	3.07
	590	10.770	11.420	5.68
	610	14.800	16.200	8.64
n-C19	t(°F)	tv(psi)	tv(réelle)	écart(%)
	380	.292	.289	1.09
	400	.431	.551	4.57
	440	.939	.990	5.13
	460	1.348	1.421	5.10
	490	2.222	2.353	5.56
	510	3.016	3.220	6.32
	540	4.595	4.990	7.91
	560	5.949	6.550	9.17
	570	6.727	7.480	10.06
	580	7.578	8.500	10.83
	600	9.512	10.880	12.56
	640	14.402	15.410	6.54
n-C20	t(°F)	tv(psi)	tv(réelle)	écart(%)
	430	.531	.483	10.03
	450	.775	.723	7.18
	470	1.113	1.058	5.24
	500	1.846	1.797	2.72
	520	2.519	2.496	0.90
	540	3.368	3.408	1.16
	560	4.422	4.58	3.45
	580	5.707	6.06	5.83
	610	8.126	8.980	9.50
	640	11.216	12.960	13.45
	660	13.688	16.31	16.07

Benzène	t(°F)	tv(psi)	tv(réelle)	écart(%)
	80	2.026	1.987	1.99
	90	2.588	2.544	1.72
	100	3.271	3.224	1.47
	110	4.093	4.045	1.19
	120	5.072	5.028	0.77
	130	6.225	6.195	4.85
	140	7.571	7.570	0.04
	150	6.128	9.178	0.39
	160	10.916	11.047	1.18
	180	15.255	15.000	1.70
Toluéne	80	.592	.599	1.13
	90	.772	.791	2.38
	100	1.003	1.032	2.76
	110	1.295	1.331	2.66
	120	1.659	1.698	2.31
	130	2.104	2.146	1.95
	140	2.643	2.687	1.60
	150	3.290	3.335	1.33
	180	6.011	6.077	1.08
	200	8.622	8.750	1.22
	220	12.017	12.288	2.25
	260	16.301	16.872	3.38
nC2-Bz	90	.286	.276	3.81
	100	.365	.371	1.59
	110	.472	.492	4.08
	120	.613	.645	5.01
	140	1.023	1.073	4.67
	160	1.656	1.715	3.41
	170	2.079	2.139	2.79
	180	2.586	2.646	2.26
	200	3.895	3.957	1.57
	210	4.719	4.787	1.41
	240	8.023	8.155	1.61
nC3-Bz	170	.892	.962	7.29
	180	1.136	1.214	6.38
	200	1.797	1.882	4.52
	240	4.038	4.135	2.34
	250	4.845	4.950	2.11
	280	8.026	8.207	2.19
	300	10.889	11.197	2.75
	320	14.447	14.993	3.64

<i>nC4-Bz</i>	<i>t(°f)</i>	<i>tv(psi)</i>	<i>tv(réelle)</i>	<i>écart(%)</i>
	170	.363	.393	7.48
	180	.470	.508	7.57
	190	.605	.649	6.75
	200	.776	.823	5.77
	210	.986	1.034	4.64
	220	1.243	1.288	3.51
	230	1.552	1.592	2.51
	240	1.921	1.953	1.64
	250	2.357	2.380	0.97
	300	5.829	5.815	.25
	320	7.987	7.999	.15
	340	10.696	10.797	.94
<i>nC5-Bz</i>	200	.329	.370	10.99
	230	.696	.700	9.59
	240	.883	.960	8.07
	250	1.109	1.180	6.00
	280	2.088	2.150	2.89
	300	3.053	3.110	1.84
	320	4.334	4.300	.80
	340	5.993	6.060	1.10
	360	8.093	8.220	1.53
	380	10.702	10.904	2.18
	400	13.882	14.350	3.26
	420	17.696	18.500	4.34
<i>nC6-Bz</i>	240	.329	.370	9.8
	250	.542	.590	8.15
	300	1.651	1.690	2.29
	320	2.431	2.450	.78
	340	3.472	3.460	.35
	360	4.828	4.800	.58
	380	6.554	6.530	.37
	400	8.707	8.730	.26
	420	11.346	11.490	1.25
	440	14.527	14.890	2.43
<i>nC7-Bz</i>	280	.564	.590	4.39
	300	.891	.900	1.00
	320	1.361	1.350	.85
	340	2.013	1.960	2.69
	360	2.886	2.780	3.84
	380	4.029	3.880	3.85
	400	5.489	5.290	3.77
	420	7.318	7.100	3.06
	460	12.285	12.200	0.69
	480	15.524	15.660	0.86

الموضوع : إنشاء بعض العلاقات لإيجاد الخواص الفيزيائية للجزئيات البترولية
العريضة

تلخيص نطاق علاقة لحساب درجة حرارة الغليان باستخدام لهبرته
لمساهمة المجموعات .

- حساب بعض الخواص الفيزيائية مثل : حرارة الغليان ، الوزن المولى ،
الثوابث العرجة ، الحرارة الحاقمة .

Subject: *Establishment of some correlations for determination of physical properties of wide petroleum fractions.*

Summary: *Establishment of a formula calculating the temperature of ebullition using group contribution method

*Determination of some physical properties such as: Latent heat of vaporisation, molecular weight, critical constants, specific heat and vapor pressure.

Thème: *Etablissement de quelques corrélations pour la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières larges.*

Résumé: *Etablissement d'une formule calculant la température d'ébullition des hydrocarbures utilisant la méthode des contributions de groupe.

*Determination de quelques propriétés physiques tels que: chaleur latente de vaporisation, masse molaire, constantes critiques, chaleur spécifique et pression de vapeur.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers monsieur le professeur CHITOUR pour avoir proposé et dirigé ce travail.

Mes remerciements à Mme Abbas Turki pour m'avoir aidé à élaborer ce travail.

Mes remerciements également, pour leur participation au jury :

MR Bendjamaa	: Président	.
MR Bennidir	: Examineur	.
Mme Kitous	: Examinatrice	.
Mme Mohellebi	: Examinatrice	.
Mme Abbas Turki	: Promotrice	.

Dédicaces

A la mémoire de ma grand-mère;

A mon grand père;

A mes parents;

A mes frères et soeurs;

A tous mes amis

Je dédie ce modeste travail

F. Caquer

S O M M A I R E

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction 3

PARTIE THEORIQUE

I- Les familles chimiques présentes dans le pétrole 2

II- Définition des différentes propriétés physico-
chimiques 4

 II-1: Propriétés relatives aux corps purs 4

 II-2: propriétés relatives aux mélanges de corps
purs 15

 II-3: Propriétés relatives aux fractions
pétrolières 27

III- Détermination des compositions des
fractions pétrolières: Méthodes empiriques. 32

PARTIE CALCUL

CHAPITRE I

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'EBULITION DES CORPS PURS
PAR LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPE 36

CHAPITRE II

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE POUR
LES CORPS PURS ET LES FRACTIONS PETROLIERES 46

CHAPITRE III

- ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LE CALCUL
DE LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION 57

CHAPITRE IV

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LE CALCUL DE
LA MASSE MOLAIRES 71

CHAPITRE V

- DETERMINATION DES CHALEURS SPECIFIQUES MASSIQUES VAPEURS
ET LIQUIDES DES FRACTIONS PETROLIERES 78

CHAPITRE VI

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION
POUR LA DETERMINATION DE LA TENSION DE VAPEUR 90

CHAPITRE VII

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LA DETERMINATION DE LA
PRESSION CRITIQUE DES CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES .. 101

CHAPITRE VIII

DETERMINATION DU VOLUME CRITIQUE DES HYDROCARBURES..... 108

CONCLUSION GENERALE..... 115

Notations et abréviations

MM : masse molaire en g/mole

T_{eb} : température d'ébullition.

T_c, P_c, V_c : température, pression et volumes critiques.

T_{pc}, P_{pc} : température et pression pseudo-critiques.

Z_c : facteur de compressibilité critique.

H^v : enthalpie vapeur en BTU/Lb

H^l : enthalpie liquide en BTU/Lb

L_v : chaleur latente de vaporisation en BTU/Lb

C_p^v : chaleur spécifique en phase vapeur en BTU/Lb $^{\circ}F$.

C_p^l : chaleur spécifique en phase liquide en BTU/Lb $^{\circ}F$

Psi : Lb per square inch.

Kuop : facteur de caractérisation.

Atm : atmosphère.

API : American Petroleum Institute.

$^{\circ}C, ^{\circ}F, ^{\circ}K, ^{\circ}R$: Degrès Celsius, Fahrenheit, Kelvin et Rankine.

TV : Tension de vapeur.

SpGr : Specific Gravity

Val(calc) : valeur calculée par notre équation

Val(exp) : valeur expérimentale donnée par les tables

Val(ab) : valeur expérimentale donnée par l'abaque correspondant

Introduction

Le pétrole constitue actuellement la principale source d'énergie. C'est aussi la matière première pour de nombreuses industries.

Cette double importance requiert la connaissance des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières un caractère primordial. Ainsi, depuis des dizaines d'années, les recherches sont menées dans ce sens.

Il en résulte que pour une même propriété, plusieurs corrélations sont proposées. Chacune de ces dernières est caractérisée par son domaine d'application. Les meilleurs d'entre elles, pour faciliter leur utilisation, sont données sous forme d'abaques.

Nous nous proposons dans ce travail de trouver quelques corrélations simples et qui soient applicables dans un large domaine.

I- Les familles chimiques presentes dans le petrole [1],[7]

I-1: Les hydrocarbures saturés:

I-1-1 : Les alcanes :

Le plus simple des alcanes est le méthane dans lequel les quatres valences du carbone sont réalisées par quatre atomes d'hydrogène. Les alcanes ont une formule générale C_nH_{2n+2} .

Ce sont des corps gazeux, liquides ou solides. La teneur totale des alcanes dans le pétrole est généralement comprises entre 25 et 30 % en volume. Parmi les alcanes du pétrole, on trouve surtout des composés de structure normale et monométhylés, à différentes positions du groupement méthyl dans la chaîne. Beaucoup plus rares sont les alcanes di, tri et tétraméthylés.

I-1-2 : Les cycloalcanes :

Les chaînes d'hydrocarbures saturés peuvent se fermer sur elles mêmes et former des cycles. Il s'agit des cycloalcanes ou cyclanes et vérifient la formule globale C_nH_{2n} .

De tous les cycloalcanes monocycliques théoriquement possibles, les cyclopentanes et les cyclohexanes sont les plus stables, ce sont les composés qui représentent principalement

Ces types de molécules sont très abondants dans les pétroles bruts et constituent pratiquement les fractions lourdes tel que le gas-oil, les fuels et les coupes lubrifiantes.

I-5 Composés minéraux :

Le pétrole contient en outre du soufre, de l'oxygène et de l'azote essentiellement sous forme de composés tels que : hydrogène sulfuré, mercaptans R-SH, di et poly-sulfures (R-S-S-R)_n, acides naphténiqes, etc.

La teneur de ces composés varie d'un pétrole brut à un autre.

Voici quelques ordres de grandeur :

- Soufre : entre 0.02 et 7 % en masse.
- Oxygène : entre 0.05 et 3.6 % en masse.
- Azote : 1.7 % en masse au maximum.

II- Définition des différentes propriétés physico-chimiques

Nous donnerons d'abord les corrélations relatives aux corps purs des trois familles (Paraffines, Naphtènes et aromatiques), puis des mélanges de corps purs et enfin des fractions pétrolières.

II-1 Propriétés relatives aux corps purs :

II-1-1 : Température d'ébullition :

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un fluide, elle se produit au sein du liquide à une température bien déterminée : c'est la température d'ébullition à une pression donnée caractérisant ainsi un composé.

* Relation de Sudgen [8]

$$T_{eb} = \frac{637 (R_D)^{1.47} + B}{(P)} \quad (1)$$

R_D et (P) sont des contributions de groupes de la réfraction molaire et du Parachor respectivement.

B : caractéristique de la famille considérée.

* Equation de Stiel et Thodos [10]

$$T_{eb} = 1209 - \frac{1163}{1 + 0.0742 N^{0.85}} \quad (2)$$

T_{eb} : température d'ébullition en K.

N : nombre d'atomes de carbones.

Cette relation est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

* Equation de Kreglenski et Zwolinski [10]

$$\log_{10} (1078 - T_{eb}) = 3.03191 - 0.049901 N^{2/3} \quad (3)$$

N : nombre d'atomes de carbones.

Cette relation est valable pour les paraffines normales.

II-1-2 : Densité :

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un corps sur le volume qu'il occupe. La densité relative du corps considéré (à une température donnée) est le rapport de sa densité par rapport à celle du corps de référence qui est généralement l'eau à 4⁰C. On note d_4^t .

La specific gravity pour les pays anglosaxons se mesure à 60 °F pour le composé considéré et 60⁰F pour l'eau.

On note : Spgr (60⁰F/60⁰F)

d_4^{20} est liée à la Spgr (60⁰F/60⁰F) par la relation [1]:

$$d_4^{20} = 0.99904 * \text{Spgr} (60^0\text{F}/60^0\text{F})$$

L'American Petroleum Institute a défini également la densité API [2].

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Spgr}} - 131.5$$

II-1-3 : Indice de réfraction :

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre. C'est le phénomène de réfraction; l'indice de réfraction est le rapport de sinus de l'angle d'incidence (i) et de réfraction (r)

$$n = \sin r / \sin i$$

L'indice de réfraction dépend de la température et de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

En général, on utilise la lumière jaune du sodium correspondant à la raie D et à une température égale à 20⁰C. On note n_D^{20} .

La variation de l'indice de réfraction avec la

température est donnée par la relation :

$$n_D^{20} = n_D^t - 0.0004 (20 - t) \quad (4)$$

- On définit en outre la réfraction molaire R_d , par :

$$R_d = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) * \frac{M}{S} \quad (5)$$

où : n : indice de réfraction

M : masse molaire

S : masse volumique.

II-1-4 : Masse molaire :

La masse molaire est la caractéristique physico-chimique la plus importante de toute substance.

Nous donnerons ci dessous différentes corrélations permettant le calcul de la masse molaire :

* Formule de Hersh [3]

$$\ln M = 0.001978 T_{eb} (^{\circ}C) + 1.9384 + \ln(2.15 - n_D^{20}) \quad (6)$$

* Formule de Robert [3]

$$M = 1.70545 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} + 4.553 PA - 3287 \quad (7)$$

* Formule de Huang [3]

$$M = 7.7776 * 10^{-6} * T_{eb}^{2.1197} * I^{-2.089} * d \quad (8)$$

avec d : densité à 20°C

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} : \text{facteur de caractérisation}$$

n : indice de réfraction

* Formule de Voinov [7]

- Pour les alcanes :

$$M = (0 + 0.3 T_{moy} + 0.001 T_{moy}^2) \quad (9)$$

- Pour les cyclanes :

$$M = (7 Kuop - 21.5) + (0.7 C - 0.04 Kuop) T_{moy} + (0.03 Kuop - 0.00245) T_{moy}^2 \quad (10)$$

II-1-5 : Tension de vapeur :

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique.

L'équation liant la tension de vapeur (T_v) d'un corps pur à la température est obtenue en intégrant l'équation de Clapeyron :

$$\frac{d \ln T_v}{dT} = \frac{\Delta L_v}{T \Delta V} \quad (11)$$

où T : température absolue

ΔL_v : chaleur latente de vaporisation

$\Delta V = v^l - v^g$ v^l : volume du liquide

v^g : volume du gaz

Plusieurs équations ont été proposées pour estimer la tension de vapeur; elles sont de deux types :

a/ Equations basées sur l'intégration de l'équation de Clausius-Clapeyron; nous citerons les plus importantes à savoir :

a-1 Equation de Clapeyron [5]

Où ΔH_v est considérée constante. L'intégration donne alors une formule simple :

$$\ln T_v = A - \frac{B}{T} \quad (12)$$

où A et B sont des constantes.

a-2 Equation d'Antoine : [5]

L'équation précédente est modifiée en introduisant un terme C :

$$\ln T_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (13)$$

A, B, C sont des constantes caractéristiques à chaque composé [4]

a-3/ Equation de Rankine-Khirshoff [5]

Dans ce cas ΔH_v est prise égale à $a + bT$ où a et b sont des constantes. l'intégration de Clausius-Clapeyron donne alors :

$$\ln T_v = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad A, B, C : \text{constantes} \quad (14)$$

a-4 : Equation de Reidel [5]

$$\ln T_v = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (15)$$

a-5 : Equation de Reidel-Plank-Miller [5]

$$\ln T_v + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^3 \quad (16)$$

a-6 Equation de Frost-Kalwarf-Thodos [5]

$$\ln T_v = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{D(T_v)}{T^2}$$

$$\text{où } D = \frac{27}{64} \frac{T_i^2}{P_i}$$

$$C = 0.7816 * B + 2.67$$

$$B = \frac{\ln P_c + 2.67 \ln T_{br} + \frac{27}{64} (1/P_c T_{br}^2 - 1)}{1 - 1/T_{br} - 0.7816 \ln T_{br}}$$

b/ 2^{ème} type d'équations : basées sur la loi des états correspondants.

b-1 Equation de Clapeyron modifiée [5]

Considérons l'équation (a - 1). En calculant pour $P = P_c$, $T = T_c$, $P = 1 \text{ atm}$ et $T = T_{eb}$ on aura :

$$\ln T_v = h (1 - 1/T_r)$$

$$h = T_{br} \frac{\ln P_c}{1 - T_{br}}$$

b-2 Equation de Pitzer [5]

$$\ln T_v = f^{(0)}(T_r) + c_0 f^{(1)}(T_r)$$

où $f^{(0)}$ et $f^{(1)}$ sont des fonctions de T_r . Lee et Kesler proposèrent les formes analytiques :

$$f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 * T_r^6$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.472 \ln T_r + 0.43577 * T_r^6$$

II-1-6 : Tension superficielle :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité Δs , il est nécessaire, pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie ΔG_s .

La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une aire unité. Cette grandeur est appelé tension superficielle (T_s) est exprimée en dyne/cm à température et pression constante

$$T_s = \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta s} \right)_{T,P}$$

ΔG_s : énergie libre de surface

Δs : surface unité ($/\text{cm}^2$)

Des corrélations ont été proposées pour estimer la tension superficielle, la plus importante est celle de Mc-leod-Sudgen [3]

$$T_s = \left[(P) * \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{M} \right) \right]^4 \quad (21)$$

(P) : parachor, caractérisant la contribution des groupes constituant la molécule.

ρ_L : masse volumique du liquide (g/cm^3)

ρ_V : masse volumique de vapeur (g/cm^3)

M : masse moléculaire (g).

- Formule de Goldhammer et Gambill [10]

$$TS = ((P)\rho_{LB})^4 ((1 - T_r)/(1 - T_{rb}))^{4n} \quad (22)$$

$4n$: varie entre 1.0 et 1.24

ρ_{LB} : est la masse volumique du liquide à la température normale d'ébullition (g.mol/cm)³.

$T_{rb} = T_{eb}/T_c$: température réduite correspondant à la température d'ébullition.

$T_r = T/T_c$: température réduite correspondant à la température T .

* Formule de Sanchez [10]

$$TS = (A_0 d/k)^{1/2} \quad (23)$$

K : coefficient de compressibilité isotherme

d : densité

A_0 : constante indépendante de la température

$$A_0 = \epsilon_0 \sigma_0^2 / z$$

σ_0 et ϵ_0 sont des constantes caractérisant les interactions moléculaires.

* Formule de Brock et bird [10]

$$\frac{T_s}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}} = (0.133 \alpha_c - 0.281) (1 - T_r)^{11/9} \quad (24)$$

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right)$$

II-1-7 : Chaleur latente de vaporisation :

La chaleur latente de vaporisation (L_v) est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids ou de mole liquide pour le vaporiser à température constante.

La chaleur latente de vaporisation peut être déterminée soit à partir de la loi des états correspondants, soit à partir de corrélations empiriques.

* Formule de Clapeyron :

$$L_v = RT(-\ln T_v + \text{constante}) \quad (25)$$

* T_v : tension de vapeur

Cette formule est obtenue par intégration de l'équation de Clausius-Clapeyron citée plus haut.

* Règle de Maxwell [2]

Permet la détermination de la chaleur latente de vaporisation des composés non paraffiniques, et s'énonce ainsi :

Un composé inconnu aura la même chaleur latente de vaporisation molaire qu'une paraffine à la même température et à la même pression réduite.

* Loi des états correspondants [5]

$$\frac{d(\ln(Tv)_r)}{d(1/T_r)} = - \frac{Lv}{RT_c} \frac{1}{\Delta Z} \quad (26)$$

* $\frac{Lv}{RT_c}$ = enthalpie de vaporisation réduite.

$(Tv)_r = Tv/P_c$: pression de vapeur réduite.

T_r : température réduite

* Corrélation de Pitzer [5]

$$\frac{Lv}{RT_c} = 7.08 (1-T_r)^{0.354} + 10.95 w(1 - T_r)^{0.456} \quad (27)$$

w : facteur acentrique

* Corrélation de Reidel [5]

$$Lv = 1.095 RT_c \left[T_{br} * \frac{\ln P_c + 1}{0.93 - T_{br}} \right] \quad (28)$$

* Relation de Watson-Theissen [5]

$$Lv_2 = Lv_1 \left[\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right]^n \quad (29)$$

nécessaire pour augmenter la température d'une mole ou d'une unité de poids, d'un degré. Elle s'exprime en cal/g⁰C ou BTU/lb⁰F.

La chaleur spécifique dépend directement de la température, cette dépendance s'exprime généralement par la relation [2] :

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad T \text{ en } ^\circ K \quad (32)$$

Les constantes a, b et c sont spécifiques à chaque composé.

Aux faibles pressions, C_p peut être déterminée par la relation [10]

$$C_p * w^{2.8} = b \quad (33)$$

w : facteur d'expansion en phase liquide de Watson

b : constante dépendant de la nature du composé.

La relation (33) peut être modifiée pour obtenir :

$$C_{p2} = C_{p1} \left(\frac{w_1}{w_2} \right)^{2.8} \quad (34)$$

w est donnée par la relation :

$$w = 0.1745 - 838 * 10^{-5} T_r$$

dans les conditions suivantes : P ≤ 10 atm

$$T_r \leq 0.65$$

II-1-9 : Volume molaire :

Le volume molaire d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression :

$$VM = M/d \quad (37)$$

M : masse molaire

d : densité

* Corrélation de Tyn et Calcus [3]

$$VM = 0.285 * V_c^{1.048} \quad (38)$$

où V_c : volume critique.

* Corrélation de Kurtz et Allbert [10] :

A 20⁰C et 1atm :

$$VM = 16.28 N_1 + 131.15 N_2 + 9.75 N_3 - 6.2 N_4 + 31.2 \quad (39-1)$$

A - 253⁰ et 1 atm :

$$VM = 13.15 N_1 + 11.13 N_2 + 8.9 N_3 - 4.0 N_4 \quad (39-2)$$

II-1-12 La viscosité :

La viscosité est la résistance interne qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres. La viscosité absolue (η) est une grandeur physique parfaitement définie pour un corps pur et est exprimée en Poise ou centipoise.

La viscosité relative est le rapport de la viscosité du produit à celle de l'eau à 20°C.

La viscosité cinématique (ν) est le rapport de la viscosité absolue en centipoises à la densité mesurée à la même température. Elle s'exprime en stoke ou en centistoke

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

La détermination de la viscosité cinématique est effectuée par mesure du temps d'écoulement du produit entre deux traits-repères d'un tube capillaires callibré.

* Corrélations d'Andrade [10]

$$\eta = \exp (B/C + T)$$

A, B, C sont des constantes.

* Corrélation d'ORRICK et ERBAR [10]

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + B/T \quad (43)$$

avec $A = (6.95 + 0.21 n) + GC$

$$B = 275 + 99 n + GC$$

GC : Contribution de groupe

η_L : Viscosité du liquide en centipoise

ρ_L : densité du liquide

M : masse moléculaire

T : température en $^{\circ}K$.

Cette relation est valable pour les liquides purs, à température modérée.

* Corrélation de Thomas [10]

$$\log \left(8.569 \frac{\eta_L}{\sqrt{\rho_L}} \right) = \theta (1/T_r - 1) \quad (44)$$

η_L : viscosité du liquide en Cpoise.

ρ_L : densité du liquide en g/cm^3 .

θ : constante de viscosité. C'est un paramètre qui dépend de la structure du liquide et est obtenu en additionnant les contributions individuelles des atomes des molécules du liquide.

$\Sigma\delta T$, $\Sigma\delta P$ et $\Sigma\delta V$ sont les incréments correspondants aux sommes des contributions de groupes d'atomes. Leurs valeurs sont tabulées [3].

* Méthode de contribution de groupes de Eduljee [9]

Cette méthode de calcul de la température critique des corps purs est intéressante du fait qu'elle ait une moyenne d'écart égale à 1.0 % pour tous les composés organiques.

$$T_c = \frac{T_{eb}}{\Sigma\delta T/100} \quad (49)$$

où T_c en $^{\circ}K$.

T_{eb} : température d'ébullition en $^{\circ}K$

$\Sigma\delta T$: terme correspondant aux contributions de groupes des atomes.

* Méthodes de Nokay [3]

$$\log T_c = A + B * \log Spgr + C \log T_{eb}$$

T_{eb} : température d'ébullition en degré Kelvin.

T_c : température critique en K.

A,B,C : constantes spécifiques aux familles d'hydrocarbures.

* Méthodes de Bolotin [10]

- Relative aux alcanes :

$$\ln (959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145 N_c^{2/3} \quad N_c \geq 3 \quad (50)$$

$$\ln P_c = 2.01718 - 0.274281 N_c^{2/3} \quad (51)$$

N_c : nombre d'atomes de carbone.

P_c est ici exprimée en mégapascal

* Corrélation d'AMBROSE [10]

$$\frac{T_{eb}}{T_c} = \frac{1.242 + 0.138 N_c}{2.242 + 0.138 N_c} \quad (52)$$

T_{eb} et T_c sont exprimés en

II-2 : Propriétés relatives aux mélanges de corps purs :

Nous considérons dans ce paragraphe les mélanges à composition connue.

Les propriétés physiques citées précédemment sont de deux types:

a/ Propriétés additives.

b/ Propriétés non additives.

Dans ce paragraphe, nous citerons les propriétés additives et nous donnerons les corrélations empiriques relatives aux propriétés non additives.

II-2-1 Les propriétés additives :

Soit P une propriété additive. La propriété P_m relative à un mélange se calcule par pondération molaire :

$$P_m = \frac{\sum x_i P_i}{\sum x_i} \quad (53)$$

P_i : propriété relative au constituant i.

x_i : fraction molaire du constituant i.

P_m : propriété du mélange.

Les propriétés additives sont les suivantes :

- La densité
- L'indice de réfraction

- La réfraction molaire
- Le point d'aniline
- La tension de vapeur
- La chaleur spécifique
- Le volume molaire
- La masse molaire.

II-2-2 Les propriétés non additives :

II-2-2-1 Température d'ébullition :

Pour un mélange de corps purs, la température d'ébullition n'a pas de signification physique, le fait que le mélange bout entre deux températures limites PI et PF (point initial et point final respectivement).

On définit alors, en pratique, la température d'ébullition moyenne, et ce par pondération volumétrique (Tv), molaire (Tm) ou pondérale (Tp), selon la formule :

$$T_{ebm} = \frac{\sum T_{ebi} X_i}{X_i} \quad (54)$$

T_{ebm} : température moyenne du mélange

X_i : fraction volumique (Tv), fraction molaire (Tm) ou fraction massique (Tp) :

II-2-2-2 La viscosité :

Plusieurs méthodes sont proposées pour estimer la viscosité des mélanges. Nous citerons :

* Corrélation de Kendall et Monroe [5]

$$\eta_m = \left(\sum_{i=1}^n X_i \eta_i^{1/3} \right)^3 \quad (55)$$

η_m : viscosité du mélange en cpoise

η_i : viscosité du constituant i

n : nombre de composants dans le mélange

X_i : fraction molaire du composant i .

* Equation d'Arrhenius [10]

$$\log \eta = \sum X_i \log \eta_i \quad (56)$$

Les termes de l'équation ont la même signification que pour l'équation (55).

* Equation de Lobe [10]

$$\nu_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \nu_i \exp \left(\sum_{j=1}^n (\alpha_j \phi_j) / RT \right) \quad i = j \quad (57)$$

ν_m : viscosité cinématiques (cstokes)

ϕ_j : paramètre caractéristique de la viscosité du composé j dans le mélange (cal/g.mole.K).

α_j : paramètre caractéristique de la viscosité du composé j dans

* Corrélation des états correspondants [3]

En considérant P_m , T_m et Q_m , il est possible d'estimer les tensions superficielles du mélange en utilisant l'équation (24).

II-3-3 Chaleur spécifique :

* Relation de Fallon-Watson [6]

$$C_p = \left[(0.355 + 0.128 * 10^{-2} \text{ API}) + (0.503 + 0.117 * 10^{-2} \text{ API}) * 10^{-3} * T \right] * \left[0.05 K + 0.41 \right] \quad (63)$$

* D'autres corrélations sont proposées [10]

$$C_p = (0.045 * K + 0.233) + (0.44 + 0.01777K) * 10^{-3} * T - 0.153 * 10^{-6} * T^2 \quad (64)$$

T : température comprise entre 0 et 1400⁰F.

Dans les deux relations précédentes K est le facteur de caractérisation Kuop.

* Chaleur spécifique d'une fraction pétrolière vaporisée :

$$C_p = \frac{\left[4.0 - \text{Spgr}(60/60) \right] * \left[T + 670 \right]}{6456} \quad (65)$$

C_p : en BTU/LB⁰F

T : température en ⁰F.

* Chaleur spécifique d'une fraction pétrolière liquide :

$$C_p = \frac{0.388 + 0.0004 ST}{(Spgr)^{0.5}} \quad (66)$$

Cette corrélation s'applique aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 32 &< T < 400^{\circ}F \\ 0.75 &< Spgr < 0.56 \\ \text{et } 400 &< T < 750^{\circ}F \end{aligned}$$

II-3-4 Chaleur latente de vaporisation :

Elle peut être estimée à l'aide de la règle de Maxwell citée plus haut.

II-3-5 Pression de vapeur d'une fraction pétrolière [1]

L'étude des équilibres liquide-vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de balle de ce mélange à une température donnée.

En réalité, on mesure cette tendance des molécules à s'échapper, par un essai plus simple et qui donne la tension de vapeur Reid (TVR), la valeur de la TVR à 100⁰F est la somme des tensions de vapeurs partielles des hydrocarbures et de la pression partielle de l'air. Il est donc possible d'établir une corrélation entre la TVR et la tension de vapeur vraie du mélange.

II-3-6 : Facteur de caractérisation Kuop [1][3]

Nelson, Watson et Murphy de la société UOP (Universal Oil Products) ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation Kuop.

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T_{eb} (^{\circ}R)}}{Spgr(60/60^{\circ}F)} \quad (67)$$

T_{eb} : température d'ébullition (T_{max} pour les fractions pétrolières) en $^{\circ}R$.

La connaissance du Kuop peut donner une idée sur la composition du pétrole brut.

Kuop = 13 : Paraffines normales et iso paraffines

Kuop = 12 : Hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

Kuop = 11 : Naphtènes purs ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop = 10 : Aromatiques purs.

II-3-7 La Viscosity-gravity-function VGF [3]

La fonction viscosité gravité est définie par :

$$VGF = - 1.816 + 3.484s - 0.1156 \ln \mu_{100} \quad (68-1)$$

s : specific gravity à $60^{\circ}C$.

de même la fonction viscosité gravité (VGF) est définie par :

$$VGF = -1.948 + 3.535s - 0.1613 \ln \mu_{210} \quad (68-2)$$

μ_{100} et μ_{210} sont les viscosités cinématiques respectivement à 100°F et 210°F . μ est exprimée en centistokes.

II-3-8 La Viscosity gravity constant VGC [3]

$$VGC = \frac{10s - 1.0752 \log (V_1 - 38)}{10 - \log (V_1 - 38)} \quad (69-1)$$

$$VGC = \frac{s - 0.24 - 0.22 \log (V_2 - 35.5)}{0.755} \quad (69-2)$$

V_1 et V_2 sont les viscosités en unités Saybolt respectivement à 100°F et 210°F .

s : specific gravity à 60°F .

II-3-8 La Refractivity Intercept R_i [3]

$$R_i = n - d/2 \quad (70)$$

Cette constante dépend uniquement de la température.

La réfractivity intercept est très utile pour différencier les naphthènes, des paraffines et des aromatiques.

III- Détermination des compositions
des fractions pétrolières
Corrélations empiriques.

III-1 Méthode n dPA [3]

Cette méthode est basée sur la connaissance des propriétés suivantes :

- Indice de réfraction : n_D^{20}
- densité : d_4^{20}
- point d'aniline : PA

$$\% \text{ CA} = 1.039.4 n - 470.4 d - 0.315 \text{ PA} - 1094.3$$

$$\% \text{ CN} = - 1573 n + 840.15 d - 0.4619 \text{ PA} + 1662.2 \quad (94)$$

$$\% \text{ CP} = 100 - (\% \text{ CA} + \% \text{ CN})$$

III-2 Méthode n.d.m [3]

Elle nécessite la connaissance de trois constantes :
Indice de réfraction n, densité d et poids moléculaire PM, et éventuellement le pourcentage en soufre, quand % s > 0.02.

Les formules utilisées sont données pour deux températures 20⁰C et 70⁰C.

a/ n et d mesurés à 20⁰C :

$$V = 2.51 (n - 1.4750) - (d - 0.8510)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11(n - 1.4750)$$

$$\text{Si } V > 0 \quad \% CA = 430 V + \frac{3660}{M}$$

$$RA = 0.44 + 0.055 MV$$

$$\text{Si } V < 0 \quad \% CA = 670 V + 3660/M$$

$$RA = 0.44 + 0.08 MV$$

$$\text{Si } W > 0 \quad \% CR = 820 W - 35 + 10000/M$$

$$RA = 1.33 + 0.146 M (W - 0.005s)$$

$$\text{Si } W < 0 \quad \% CR = 1440 W - 35 + 10600/M$$

$$RT = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005s)$$

$$\% CN = \%CR - \%CA$$

$$\% CP = 100 - \%CR$$

b/ n et d mesurés à 70⁰C :

$$V = 2.42 (N - 1.4600) - (d - 0.6280)$$

$$W = d - 0.8280 - 1.11 (n - 1.4600)$$

$$\text{Si } V > 0 \quad \% CA = 410 V + 3660/M$$

$$RA = 0.41 + 0.055 MV$$

$$\text{Si } V < 0 \quad \% CA = 720 V + 3660/M$$

$$RA = 0.41 + 0.080 MV$$

$$W > 0 \quad \% CR = 775 W - 35 + 11500/M$$

$$RT = 1.55 + 0.146 M (W - 0.05s)$$

$$W < 0 \quad \% CR = 1.440 W - 35 + 12100/M$$

$$RT = 1.55 + 0.18 M (W - 0.05g)$$

$$RN = RT - RA$$

La méthode ndm donne une précision de l'ordre de 1.5 % pour les pourcentages en carbone et de 0.08 % pour le nombre de cycles par molécules, à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200, que le pourcentage de carbone aromatique C_A soit inférieur à 1.5 C_N et que le pourcentage de carbone paraffiniques soit supérieur à 25 %.

III-3 Méthode de Riazi - Daubert :

Pour la prédiction de la composition des fractions ne contenant pas d'oléfines, les fractions sont dérivées en deux plages de poids moléculaire :

* Les fractions légères : $M < 200$

* Les fractions visqueuses dont $200 < M < 500$

Notons par : X_p : fraction molaire des paraffines

X_N : fraction molaire des Naphtènes

X_A : fraction molaire des aromatiques.

X_p , X_N et X_A sont déterminés par la méthode suivante :

* Fractions légères :

Deux paramètres ont été choisis R_i et VGF pour les corrélations proposées pour les fractions légères :

$$X_p = - 93.94 + 24.21 R_i - 1.092 VGF$$

$$X_N = 41.14 - 39.43 R_i + 0.627 VGF$$

$$X_A = - 16.20 + 15.22 R_i + 0.465 VGF$$

* Fractions visqueuses :

- Dans ce cas, les paramètres choisis sont R_i et VGC

$$X_p = - 9.00 + 12.53 R_i - 4.228 VGC$$

$$X_N = 18.66 - 19.90 R_i + 2.973 VGC$$

$$X_A = - 8.66 + 7.37 R_i + 1.225 VGC$$

Chapitre I

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'EBULLITION DES CORPS PURS PAR LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPE

Introduction :

La température d'ébullition est une grandeur qui est relativement facile d'atteindre par l'expérience. De ce fait, nous nous proposons d'établir une corrélation permettant de prévoir la température d'ébullition d'un corps pur connaissant sa structure seulement.

A- Méthode appliquée aux normales paraffines :

Considérons les normales paraffines du C₅ à C₂₀, nous nous proposons d'établir une corrélation entre les températures d'ébullition (T_{eb}) en fonction du nombre d'atomes de carbones (n)

Nous avons trouvé alors la relation suivante :

$$25.85 - 0.5n = \left[R^2 - \left(\frac{T_{eb} (^{\circ}C)}{32.5} + 9.63 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (I-1)$$

où R = 25.7

donc, il ressort de cette équation que la contribution du groupe (-CH₂-) est égale à -0.5 et celle des deux groupements (-CH₃-) est 24.85. On écrira alors :

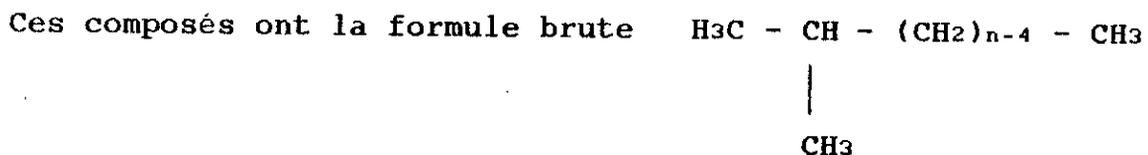
$$GT_{eb} (-CH_3) = 12.425 \quad (1-5-1)$$

$$GT_{eb} (-CH_2-) = -0.5 \quad (1-5-2)$$

Cas des paraffines mono-méthylées

La température d'ébullition de tels composés dépend de la position du groupement méthyl dans la chaîne. On étudiera donc le cas des iso-paraffines (groupement méthyl au bout de la chaîne), et le cas où le groupement méthyl se trouve au milieu de la chaîne.

1- Cas des isoparaffines :



n : nombre total d'atomes de carbone.

En prenant $GT_{eb} (-CH_3) = 12.425$ et $GT_{eb} (CH_2) = -0.5$, on déduit la valeur de $GT_{eb} (-CH-)$. On fait le calcul pour une série, et on fait la moyenne. On trouve :

$$GT_{eb} (-CH-) = -13.2797 \quad (I-6)$$

2- Cas où le groupe méthyl se trouve au milieu de la chaîne carbonnée

Dans ce cas on trouve : $GT_{eb} (-CH) = -11.2954$ (I-7)

Les résultats relatifs à quelques paraffines mono-méthylées sont résumés dans le tableau (I-2).

Cas des n-oléfines

On considère seulement les oléfines linéaires dont la double liaison se trouve au bout de la chaîne. Ces composés ont la formule brute suivante : $H_2C = CH - (CH_2)_{n-3} - CH_3$

n	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
T _{eb} (réelle) (°C)	36.06	68.73	98.5	125.68	150.82	174.15	195.3	218.3
T _{eb} (cal) (°C)	35.95	69.32	99.35	126.76	151.97	175.36	197.14	217.54
écart (%)	0.29	0.8	0.87	0.77	0.77	0.7	0.9	0.3

n	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
T _{eb} (°C)	235.4	253.5	270.8	286.8	302.1	316.7	330.6	343.8
T _{eb} (cal) (°C)	236.71	254.77	271.8	287.9	303.1	317.69	331.45	344.5119
écart (%)	0.55	0.50	0.37	0.39	0.36	0.31	0.25	0.2

n	C21	C22	C23	C24	C26
T _{eb} (réelle) (°C)	356.5	368.6	380.2	391.3	412.2
T _{eb} (cal) (°C)	356.9	368.72	379.94	390.61	410.37
écart (%)	0.11	0.03	0.06	0.17	0.44

Tableau I-1

Résultats de la corrélation $T_{eb} = f(n)$
pour les n-paraffines

n	6	7	8	9	10
T _{eb}) (°C)	60.05	90.1	117.647	143.26	167
G _{Teb}	22.9953	22.5102	22.0211	21.5273	21.0329
T _{eb} (cal)	60.005	90.93	119.04	144.85	168.73
écart	0	0.9	1.1	1.1	1.0

Cas des iso-paraffines

n	6	7	8	9	10
T _{eb}) (°C)	63.062	91.85	118.925	144.21	267.8
G _{Teb}	22.9447	22.4796	21.9974	21.5082	21.0156
T _{eb} (cal)	61.03	91.85	119.88	145.63	169.46
écart	3	0	0.8	0.98	0.98

Cas des méthyl-3- paraffines

Tableau I-2

Résultats de la corrélation pour les paraffines
monométhylées

n	6	7	8	9	10	11
T _{eb} (°C)	63.485	93.643	121.28	146.88	170.6	192.671
GT _{eb}	22.9415	22.445	21.95	21.454	20.955	20.455
T _{eb} (cal) (°C)	63.485	94.079	121.918	147.5	171.2	193.27
écart (%)	0	0.46	0.53	0.42	0.35	0.29

n	12	13	14	15	16	17
T _{eb} (°C)	213.357	232.78	251.1	268.394	284.873	300.06
GT _{eb}	19.955	19.455	18.954	18.453	17.947	17.455
T _{eb} (cal) (°C)	213.91	233.293	251.54	268.77	285.05	300.47
écart (%)	0.26	0.22	0.17	0.14	0.06	0.14

n	18	19	20	21	22	23
T _{eb} (°C)	314.65	328.5	342.7	355	367	379
GT _{eb}	16.957	16.459	15.959	15.429	14.925	14.993
T _{eb} (cal) (°C)	315.10	328.98	342.17	354.7	366.6	377.93
écart (%)	0.14	0,14	0.07	0.08	0.1	0,28

n	24	25	26	27	28	29
T _{eb} (°C)	390	401	411	421	430	439
GT _{eb}	13.8792	13.337	12.816	12.266	11.742	
T _{eb} (cal) (°C)	388.69	398.93	408.65	417.88	426.63	
écart (%)	0.33	0.51	0.57	0.74	0.78	

Tableau I-2

Résultat de la corrélation $T_{eb} = f(n)$
pour les n-oléfinés

n	7	8	9	10	11	12
T _{eb} (°C)	100.53	130.4	156.75	180.98	203.7	224.7
G _{Teb}	22.329	21.753	21.251	20.724	20.193	19.667
T _{eb(cal)} (°C)	100.56	129.42	155.88	180.32	203.03	224.23
écart (%)	0.03	0.7	0.55	0.31	0.32	0.2

n	13	14	15	16	17	18
T _{eb} (°C)	244.90	263.6	281.5	297.7	313.2	327.9
G _{Teb}	19.1269	18.594	18.053	17.533	17.008	16.481
T _{eb(cal)} (°C)	244.1	262.76	280.34	296.93	312.6	327.42
écart (%)	0.32	0.31	0.4	0.25	0.19	0.14

n	19	20	21	22	23	24
T _{eb} (°C)	341.9	355	367.8	380	391.1	402.2
G _{Teb}	15.952	15.429	14.8901	14.347	13.8263	13.276
T _{eb(cal)} (°C)	341.46	354.76	367.36	379.3	390.63	401.56
écart (%)	0.13	0.06	0.11	0.18	0.12	0.2

n	25	26	27	28	29	30
T _{eb} (°C)	412.2	422.2	431.2	441.11	448.9	457.78
G _{Teb}	12.752	12.198	11.6698	11.051	10.5332	9.9026
T _{eb(cal)} (°C)	411.51	421.12	430.21	438.8	446.90	454.53
écart (%)	0.17	0.25	0.23	0.52	0.44	0.7

Tableau I-4

Résultats de la corrélation $T_{eb} = f(n)$ pour
les Naphtènes (Alkyls-cyclohexane)

n	7	8	9	10	11	12
T _{eb} (°C)	110.625	136.186	159.217	187.27	205.46	226.1
GT _{eb}	22.1497	21.6674	21.1385	20.56	20.15	13.6306
T _{eb} (cal) (°C)	110.63	137.80	162.84	186.077	207.74	228.02
écart (%)	0	1.1	2.2	0.63	1.10	0.84

n	13	14	15	16	17	18
T _{eb} (°C)	246	264.4	282	297.89	313.2	327.6
GT _{eb}	19.694	18.583	1.8073	17.494	17.008	16.4852
T _{eb} (cal) (°C)	247.07	265	281.94	297.94	313.1	327.46
écart (%)	0.43	0.22	0.02	0	0	0.04

n	19	20	21	22	23	24
T _{eb} (°C)	341.2	354	366	378	389	400
GT _{eb}	15.973	15.47	14.9677	14.8385	13.927	13.3876
T _{eb} (cal) (°C)	341.07	353.99	366.26	377.91	388.96	399.45
écart (%)	0.04	0	0.07	0.02	0	0,13

n	25	26	27	28	29	30
T _{eb} (°C)	410	420	429	438	446	454
GT _{eb}	12.8698	12.323	11.8017	11.2499	10.729	10.1767
T _{eb} (cal) (°C)	409.4	418.86	427.8	436.8	444.25	451.80
écart (%)	0.14	0.27	0.28	0.4	0.4	0.5

Tableau I-5

Résultat des calculs pour les aromatiques
(Alkyls-Benzène)

Interprétation des résultats obtenues

Les résultats obtenues avec la corrélation sont en accord avec les données expérimentales. En effet, pour toutes les familles étudiées, les écarts sont toujours inférieurs à 1 %. Seuls deux cas dépassent cet écart (le premier cas pour les aromatiques C₈ : 2% et le deuxième pour le méthyl-3- Héptane 3 %).

Dans le tableau suivant, on résume les résultats obtenues pour les contributions individuelles pour chaque groupe :

Groupe	n-paraffines	n-oléfines	Naph-tènes	aroma-tiques	iso-paraffines	méthyl-3-paraffines
CH ₃	12.425	12.425	12.425	12.425	12.425	12.425
-CH ₂ -	- 0.5	- 0.5	- 0.53	- 0.5138	- 0.5	- 0.5
-CH-	-	-	-	-	- 13.2797	-11.2954
H ₂ C-CH-	-	12.0165	-	-	-	-
	-	-	-	9.7247	-	-
	-	-	9.904	-	-	-

Tableau I-6

Contributions des groupes de la fonction
auxiliaire GT_{eb}

On pourra aussi écrire G_{Teb} en fonction du nombre d'atomes de carbone directement.

Paraffines	: $G_{Teb} = - 0.5 n + 25.85$
Naphtènes	: $G_{Teb} = - 0.5138 n + 25.7462$
Iso-paraffines	: $G_{Teb} = - 0.5 n + 25.9953$
Méthyl-3-paraffines	: $G_{Teb} = - 0.5 n + 25.9796$

n : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

G_{Teb} : fonction auxiliaire de la température telle que :

$$G_{Teb} = \left[25.7^2 - \left(\frac{T_{eb} (^{\circ}C)}{32.5} + 9.63 \right)^2 \right]^{1/2}$$

Conclusion :

Nous avons trouvé une fonction auxiliaire G_{Teb} qui est une fonction additive. En utilisant cette fonction, on a étudié seulement les familles citées plus haut. Il reste à étudier les autres corps organiques.

Chapitre II

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE POUR LES CORPS PURS ET LES FRACTIONS PETROLIERES

Introduction

Maxwell [1], définit la température pseudocritique (T_{pc}) d'une fraction pétrolière comme étant la température critique vraie d'un corps pur ayant la même tension de vapeur que la fraction considérée.

D'autre part, les abaques enthalpie-température, présentent le point pseudocritique et ce pour $Kuop=11$ et $Kuop=12$.

Nous nous proposons alors d'établir une corrélation entre la température pseudocritique et la température mean average (T_{mav}) pour $Kuop=11$ et $Kuop=12$.

Enfin, nous généraliserons l'équation trouvée pour les quatres familles d'hydrocarbures à savoir: les paraffines, les oléfines, les naphtènes et les aromatiques.

II-1: Etablissement de la corrélation pour les fractions pétrolières.

Nous avons trouvé la corrélation suivante:

$$T_{pc} = (\alpha * T_{mav} + \beta) * T_{mav}^{1/3} \quad (II-1)$$

T_{pc} : température pseudostatique de la fraction en °F

T_{mav} : température moyenne pondérée (°F)

α et β : coefficients qui dépendent du Kuop. On a:

$$\text{Kuop}=11 \quad \alpha=0.0508 \quad \beta=82.18$$

$$\text{Kuop}=12 \quad \alpha=0.0516 \quad \beta=77.74$$

En considérant que α et β sont des fonctions linéaires du Kuop, on pourra écrire:

$$\alpha = 0.0008 * \text{Kuop} + 0.042 \quad (II-2-1)$$

$$\beta = -4.44 * \text{Kuop} + 131.02 \quad (II-2-2)$$

Les résultats obtenus par cette corrélation, comparés aux résultats expérimentaux, sont résumés dans le tableau suivant:

Kuop=11				Kuop=12			
T _{mav} (°F)	T _{pc} (°F)	T _{pc} (°F) (calculé)	écart (%)	T _{mav} (°F)	T _{pc} (°F)	T _{pc} (°F) (calculé)	écart (%)
200	540	540	0	200	515	515	0
250	600	598	0.38	250	570	571	0.17
300	655	652	0.43	300	625	624.1	0.15
400	760	755.2	0.62	400	725	724.78	0.16
500	862.5	854	1	500	825	821.8	0.39
600	960	950.2	1	600	920	916.8	0.35
800	1140	1140.15	0	800	1105	1104.88	0

Tableau II-1

On remarque dans le tableau ci-dessus que la corrélation est appropriée. Les écarts ne dépassent pas 1% .

Vérifions la corrélation pour des Kuop autres que 11 et 12. Pour cela, on considère les valeurs de référence celles données par l'abaque: paramètres pseudo-critiques des fractions pétrolières en fonction des températures moyennes

Remarquons aussi que cette abaque donne Tpc en fonction de Tm (température moyenne molaire) et non pas de la Tmav. on considère alors les fractions dont on connaît la densité et les températures moyennes molaire et pondérée. Les résultats sont resumés dans le tableau II-2.

Tmav (°F)	Tm (°F)	Spgr	Kuop	Tpc(°F) (abaque)	Tpc(°F) (calcul)	écart (%)
525.2	514.4	0.85	11.7063	851	855.4	0.5
523.4	510.8	0.84	11.8385	850	849.39	0.16
453.2	455	0.8042	12.064	779	774.76	0.5
466.7	466.7	0.8795	11.8968	797	793.06	0.49
563.9	565.7	0.8235	12.221	887	875.35	1.3

Tableau II-2

II-2: Généralisation de la formule pour les corps purs

Considérons les températures critiques des différents hydrocarbures des différentes famille. Nous nous proposons de trouver une formule analogue à celle développée pour les fractions pétrolières, c'est à dire de la forme de l'équation (I-1):

$T_{mav}=200^{\circ}F$ ($T_{pc}=541^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300	400*	500
Lv(cal.) (BTU/Lb)	162.97	147.97	132.97	105.1	68.9
Lv(ab.) (BTU/Lb)	165	150	132.5	107	70
écart (%)	1.23	1.35	0.35	2	1.6

$T_{mav}=250^{\circ}F$ ($T_{pc}=599^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300	400*	500*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	163.54	150.54	137.54	109.02	91.16
Lv(ab.) (BTU/Lb)	165	151	137.5	110	90
écart (%)	0.9	0.03	0.03	0.9	1.3

$T_{mav}=300^{\circ}F$ ($T_{pc}=655^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300	400*	500*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	162.44	150.77	139.1	121.8	102.87
Lv(ab.) (BTU/Lb)	162.5	150.5	137.5	122.5	100
écart (%)	0.16	0.2	1.17	0.6	2.9

$T_{mav}=400^{\circ}F$ ($T_{pc}=752^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300	400*	500*	600*	700*	750*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	162.44	150.77	139.11	124.35	109.46	90.7	62.53	41.1
Lv(ab.) (BTU/Lb)	160	152	140	125	110	90.5	62.5	42.5
écart (%)	1.6	1.7	1.8	0.52	0.5	0.22	0.1	3.3

Tableau III-1: Résultats des calculs pour $Ku_{op}=11$

(*): valeurs corrigées par le facteur α

$T_{mav}=200^{\circ}F$ ($T_{pc}=516^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300*	400*	500*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	154.98	139.98	119.02	93	53
Lv(ab.) (BTU/Lb)	155	140	117.5	94.76	40
écart.(%)	0.2	0.2	1.29	1.8	25

$T_{mav}=250^{\circ}F$ ($T_{pc}=570^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300*	400*	500*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	151.99	138.99	121.97	103.42	75.65
Lv(ab.) (BTU/Lb)	152	140	123	105	75.69
écart.(%)	0.01	0.04	0.83	1.5	3.7

$T_{mav}=300^{\circ}F$ ($T_{pc}=624^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300*	400*	500*	600*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	148.6	136.94	125.27	107.23	87.13	53
Lv(ab.) (BTU/Lb)	150	140	125	105	87.5	40
écart.(%)	0.93	2.1	0.21	2.2	0.42	25

$T_{mav}=400^{\circ}F$ ($T_{pc}=728^{\circ}F$)

T (°F)	100	200	300*	400*	500*	600*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	142	132	122	112	95.45	77.63
Lv(ab.) (BTU/Lb)	142.5	135	125	112.5	97	77.5
écart.(%)	0.2	2.2	2.4	0.44	1.6	0.16

Tableau (III-2)

Résultats des calculs pour Kuop

(*): valeurs corrigées par le facteur α

n-Hexane

T(°F)	100	200	300	350*	400*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	152.15	134.3	107.4	92	73
Lv(ab.) (BTU/Lb)	155	135	110	92.5	75
écart (%)	1.8	0.5	2.69	0.6	2.7

n-Heptane

T(°F)	100	200	300*	400*	450*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	152.9	138.8	118	93.6	76.1
Lv(ab.) (BTU/Lb)	155	140	120	92.5	75
écart (%)	1.32	1.15	1.7	1.2	1.5

n-Octane

T(°F)	100	200	300*	400*	500*
Lv(cal.) (BTU/Lb)	152.25	139.5	122.5	103.9	75
Lv(ab.) (BTU/Lb)	155	137.5	120	102.5	72
écart (%)	1.8	1.4	2.1	1.4	5

Tableau III-2:

Résultats des calculs pour quelques n-paraffines

(*): valeurs corrigées par le facteur α

nombre de carbone	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂	nC ₁₃
Teb(°F)	69	98.5	125.6	150.7	174	195.8	216.3	236.5
Tc(°F)	455	512	565	612	655	690.8	725.9	760
Tc(ab.)	451.14	512.9	565.3	611.46	652.93	695	730	767
écart (%)	0.85	0.06	0.05	0.09	0.3	0.6	0.6	0.98

nombre de carbone	nC ₁₄	nC ₁₅	nC ₁₆	nC ₁₇	nC ₁₈	nC ₁₉	nC ₂₀	nC ₂₁
Teb(°F)	253.5	272.7	286.5	305.8	318	336	350	366
Tc(°F)	788.4	820.3	843.1	874.9	894.9	924.3	947.2	973.3
Tc(ab.)	800	825.5	852.5	885	905	930	955	980
écart (%)	1.44	0.6	1.1	1.1	1.1	0.6	0.8	0.7

nombre de carbone	nC ₂₂	nC ₂₄	nC ₂₆	nC ₂₈	nC ₃₀
Teb(°F)	378	403	423	442	458
Tc(°F)	992.8	1033.5	1066	1096.9	1123
Tc(ab.)	997.5	1035	1067.5	1095	1125
écart (%)	0.50	0.14	0.14	0.18	0.17

Tableau (II-3)

Résultats des calculs pour les n-paraffines

nombre de carbone	5	6	7	8	9	10	11	12
Teb(°F)	30.1	63.7	92.8	121.6	145	172	189	213
Tc(°F)	390.8	459.9	523.9	521.6	525.8	675	705.13	746.9
Tc(ab.)	385	465	525	580	626	675	705	745
écart (%)	1.5	1.09	0.25	0.27	0.02	0	0	0.2

13	14	15	16	17	18	19	20	21
232.8	251.1	268.5	284.9	300.06	314.65	328.5	342.5	355
779.3	811.72	840.9	868.2	893.3	917.4	940	960	983.6
780	812	840	867.5	890	915	935	963	980
0.09	0.34	0.1	0.08	0.37	0.26	0.55	0.31	0.36

Tableau (II-3-suite)

Résultats des calculs pour les oléfines

nombre de carbone	6	7	8	9	10	11	12	13
Teb(°F)	176.18	231.12	277.13	318.59	369.09	401.83	438.9	474.8
Tc(°F)	541.6	604.8	653.1	694.14	741.8	771.6	804.6	835.78
Tc(ab.)	545	602.5	650	592.5	740	770	805	837.5
écart (%)	0.61	0.38	0.48	0.24	0.24	0.21	0.05	0.2

14	15	16	17	18	19	20
507.9	539.6	568.20	595.76	621.68	646.16	669.2
864	890.76	914.57	937.24	958.47	978.34	996.93
865	892.5	915	937.5	960	980	995
0.1	0.2	0.05	0.03	0.16	0.17	0.19

Tableau II-3 (suite)

Résultats des calculs pour les albyls benzène

nombre de carbone	6	7	8	9	10	11	12	13
Teb(°F)	177.44	213.44	266.72	311	356.9	398.7	436.46	472.82
Tc(°F)	531.9	570.38	632.84	675.94	718.35	755.45	789.98	818.6
Tc(ab.)	536	570.15	636	670	708.6	745	776	806
écart (%)	0.76	0.04	0.49	0.94	1.3	1.4	1.6	1.6

14	15	16	17	18	19	20	21	22
506.48	538.7	567.86	595.76	622.2	647.42	671	694	716
846.36	872.5	880.31	918.06	938.87	958.5	976.8	994.51	1011.36
833	860	879.4	900.7	922	940.9	977	991.4	1005.8
1.6	1.4	0.09	1.8	1.8	1.8	0.02	0.3	0.55

23	24	25	26	27	28	29	30
736	756	774	792	810	826	840	856.04
1026.61	1041.8	1055.4	1069.01	1082.56	1094.6	1105.04	1117.03
1018.4	1031	1041.8	1054.4	1068.8	1072.4	1083.2	1094
0.8	1.05	1.3	1.38	1.27	2.02	1.97	2.06

Tableau (II-3 suite)

Résultats des calculs pour les albyls cyclohexane

$$T_c = (\alpha * T_{eb} + \beta) + (T_{eb})^{1/3}$$

-Nous avons calculé α et β pour les familles suivantes:
Paraffines, Oléfines, Naphtènes, et aromatiques. On trouve:

	α	β
Paraffines	0.049252	76.075822
Oléfines	0.047952	80.1787
Naphtènes	0.0328	89.565
aromatiques	0.0352	90.42

Interprétation des résultats:

Dans les tableaux (II-3), nous avons calculé les températures critiques pour les 4 familles à savoir : les n-paraffines, les n-oléfines, les Naphtènes et les aromatiques.

Les valeurs expérimentales des naphtènes ont été prises de l'A.P.I. projet 44. Pour les autres familles, les valeurs expérimentales sont lues sur l'abaque. Cette abaque ne nous donne pas pas les valeurs pour un nombre d'atomes de carbones supérieur à 20.

-Nous remarquons que les valeurs calculées concordent avec les valeurs expérimentales (erreur moyenne < 1%).

Chapitre III

- ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LE CALCUL DE LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

III-1 Introduction.

Nous nous proposons dans le présent paragraphe, d'établir une formule générale donnant la chaleur latente de vaporisation.

Notre but est que cette formule soit :

a/ générale : s'applique indifféremment aussi bien pour les corps purs, pour les mélanges de corps purs et que pour les fractions pétrolières.

b/ simple d'utilisation : C'est à dire ne nécessitant pas beaucoup de paramètres et en plus facilement manipulable (nous choisirons la forme linéaire).

c/ S'applique dans le plus large intervalle de température possible, c'est à dire très près du point critique.

III-2 Etablissement de la formule L_v vs T pour les fractions pétrolières

III-2-1 Principe de la méthode-résultats :

Considérons les abaques de Maxwell, enthalpie vs température à différentes T_{mav} et pour $Kuop = 11$ et 12 .

La forme des courbes est la suivante :

Nous avons remarqué qu'entre $T = 0^\circ F$ et $T = 0.7 T_c$, la forme de la courbe est régulière, c'est à dire on peut écrire :

$$L_v = H^v - H^l = aT + b$$

et ce pour T_{mav} et $Kuop$ fixés.

Pour $Kuop = 11$, nous avons établi les valeurs des coefficients a et b pour les différentes T_{mav} . Les résultats sont résumés dans le tableau ci - dessous :

$Kuop = 11$

T_{mav} ($^\circ F$)	a	b
200	- 0.15	180
250	- 0.13	177.5
300	- 0.12	175
400	- 0.1	170
500	- 0.09	165
600	- 0.085	160
800	- 0.06	145

Ensuite, nous avons corrélé a et b en fonction de la température T_{mav} et nous avons trouvé.

$$a = \frac{-20}{T_{mav}} - 0.05 \quad (\text{III-1-1})$$

$$b = \frac{5000 b_0}{\sqrt{T_{mav}}} \quad (\text{III-1-2})$$

$$\text{avec } b_0 = c \ln T_{mav} - d \quad (\text{III-1-3})$$

$$c = 0.246 \quad d = 0.8$$

* Elaboration de la corrélation pour $Kuop = 12$

Nous avons refait exactement la même démarche pour $Kuop=12$. Nous avons trouvé alors pour les valeurs de a et b :

$$a = \frac{-20}{T_{mav}} - 0.05 \quad (\text{III-2-1})$$

$$b = \frac{5000 b_0}{\sqrt{T_{mav}}} \quad (\text{III-2-2})$$

$$\text{où } b_0 = 0.1836 \ln T_{mav} - 0.492 \quad (\text{III-2-3})$$

* Corrélation pour le $Kuop$ compris entre 11 et 12 :

Maxwell suggère une interpolation linéaire pour $Kuop$ compris entre 11 et 12. Ce qui nous permet d'écrire :

$$b_0 = c \ln T_{\text{mav}} - d$$

$$\text{avec } c = 0.9324 - 0.0624 * \text{Kuop} \quad (\text{III-3-1})$$

$$d = 4.188 - 0.308 * \text{Kuop} \quad (\text{III-3-2})$$

$$L_v = at + b$$

$$a = \frac{-20}{T_{\text{mav}}} - 0.05$$

$$b = \frac{5000}{\sqrt{T_{\text{mav}}}} * (c \ln T_{\text{mav}} - d)$$

$$\text{où } c = 0.9324 - 0.6224 * \text{Kuop}$$

$$d = 4.188 - 0.308 * \text{Kuop}$$

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau (III-1) pour $\text{Kuop} = 11$ et (III-2) pour $\text{Kuop} = 12$.

III-2-2 Interprétation des résultats :

Nous remarquons que les écarts sont bons (écarts < 3 %). Mais à mesure que nous nous approchons du point critique, les valeurs deviennent très loin de la réalité.

Nous pouvons alors situer la limite d'application de notre corrélation à $0.7 T_c$.

Le travail suivant consiste à l'établissement de la corrélation pour les différentes familles d'hydrocarbures.

III-3 Etablissement de la formule pour les normales paraffines :

Les abaques de Maxwell relatives aux n-paraffines ont la même forme que celles des fractions pétrolières.

Nous avons cherché alors une approche analogue à l'équation (III-4). Les calculs ont conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} L_v &= at + b \\ a &= \frac{-20}{T_{eb}} - 0.05 \\ b &= \frac{5000}{\sqrt{eb}} (0.18434 \ln T_{eb} - 0.5004) \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

L_v en BTU/lb

T_{eb} et t en $^{\circ}\text{F}$

Nous remarquons que pour les n-paraffines, nous n'avons pas besoin du $Kuop$ (et par conséquent la $Spgr$). Les résultats de calcul pour les différentes paraffines sont résumés dans le tableau (III-3).

Interprétation

On remarque que les écarts sont faibles ($\epsilon_{\max} = 3\%$).

Mais ceci n'est valable que pour des températures au dessous de 0.7 T_c environ. Au delà de ce point, les écarts deviennent très importants.

III-4 Combinaison de la formule $L_v = aT + b$ avec la règle de Maxwell

La règle de Maxwell s'énonce ainsi

Un composé inconnu (corps pur, mélange ou fraction pétrolière) a la même chaleur latente de vaporisation qu'une normale-paraffine ayant la même T_{eb} et la même pression réduite que le composé considéré.

Mathématiquement, on peut écrire :

$$L_v * MM = L_{vP} * MMP \quad (III-6)$$

où

L_v , MM : chaleur latente de vaporisation (BTU/Lb) et masse molaire (Lb/g mole) du composé considéré.

L_{vP} , MMP : chaleur latente de vaporisation (BTU/Lb) et masse molaire (Lb/g mole) de la normale paraffine ayant le même T_{eb} et le même P_r .

* Nous supposons à priori l'idée suivante : la connaissance de la pression critique n'est pas nécessaire. Nous supposons aussi qu'il n'est pas non plus nécessaire que les deux composés (inconnu et n-paraffine) aient la même pression réduite.

i) Détermination de la paraffine correspondante :

$$GT_{eb} = \left[25.7^a - \left(\frac{80.1}{32.5} + 9.63 \right)^2 \right]^{1/2} = 22.6709$$

$$GT_{eb} = 25.85 - 0.5 NP \implies NP = 6$$

La n-paraffine est l'Hexane normale.

La masse molaire de la n-paraffine est 86 g = MMP

ii/ Détermination de la chaleur latente de vaporisation de la n-paraffine à 176.2⁰F. On applique l'équation (III-5) :

$$a = \frac{-20}{176.2} - 0.05 = -0.1635$$

$$b_0 = 0.18434 \ln 176.2 - 0.5004 = 0.4529$$

$$b = \frac{5000 b_0}{\sqrt{T_{eb}}} = 170.61 p$$

$$\implies Lv (nC_e) = -0.1635 * 176.2 + 170.61 = 141.78 \text{ BTU/Lb}$$

iii/ Détermination de la valeur latente de vaporisation du Benzène à 176.2⁰F.

$$Lv = \frac{MMP}{MM} Lv (nC_e)$$

$$= \frac{86}{78} * 141.78 = 165.19 \text{ BTU/Lb}$$

Dans les tables, on lit $L_v = 169.3$ BTU/Lb Ecart = 2.4 %

2/ : Cas d'une fraction pétrolière.

Soit un Gas-oil dont le $T_{\text{nav}} = 536^{\circ}\text{F}$ (280°C) et $MM=214\text{g}$

i/ Paraffine correspondante :

$$GT_{\text{eb}} = 18.09 \implies NP = 16 \implies MMP = 226$$

ii/ L_v de la paraffine

$$a = \frac{-20}{536} - 0.05 = -0.09$$

$$b = 144.27$$

$$\text{d'où } L_{vP} = 98.4533 \text{ BTU/Lb.}$$

$$\text{iii/ } L_v \text{ du Gas-oil : } L_v = \frac{226}{214} * 98.4533 = 103.97 \text{ BTU/Lb}$$

$$\text{Valeur réelle} = 108 \text{ BTU/Lb} \implies \text{écart} = 1.4 \%$$

Nous avons utilisé cette méthode pour les aromatiques et les naphthènes à 25°C et à la température d'ébullition.

Les résultats obtenus sont exposés dans les tableaux suivants:

Composé	C6	C7	C8	C10	C11	C12	C13	C14
T _{eb} (°F)	177.33	213.69	269.22	357.70	398.6	496.46	473	506.6
Lv (T _{eb}) (BTU/Lb)	153.76	140.16	133.76	120.94	115.79	111.11	107	103.15
Lv réelle (BTU/Lb)	154.08	138.42	132.66	118.29	114.07	109.71	106.12	102.12
écart T _{eb} (%)	0.2	1.2	0.8	2.2	1.5	1.27	0.82	1.00
Lv (25°C) BTU/Lb	171.487	160.35	158.66	151.83	149.34	147.022	145.22	143.38
Lv (25°C) réelle	168.858	154.93	155.18	153.77	153.58	153.42	153.29	153.18
écart (%) (25°C)	1.5	3.5	2.2	1.26	2.7	4.17	5.26	6.3

Composé	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22
T _{eb} (°F)	538.7	567.86	595.76	622.22	647.42	671	694.4	716
Lv (T _{eb}) (BTU/Lb)	99.68	96.36	93.32	90.51	87.91	85.46	83.26	81.15
Lv réelle (BTU/Lb)	99.6	112.8	94.08	91.42	89.1	86.97	84.8	82.87
écart T _{eb} (%)	0.08	-	0.7	0.99	1.33	1.7	1.8	2
Lv (25°C) BTU/Lb	141.88	140.22	138.78	137.49	139.2	135.02	134.41	-
Lv (25°C) réelle	153.08	153	152.92	152.85	156.46	152.74	152.7	-
écart (%) (25°C)	7.3	8.3	8.9	10	-	-	-	-

Tableau III-4-1
 Résultats des calculs pour
 les naphtènes (alkyls-cycloHexane)

Composé	C6	C7	C8	C10	C11	C12	C13	C14
T _{eb} (°F)	176.2	231.1	277.14	361.9	401	439	474.98	507.9
Lv (T _{eb}) (BTU/Lb)	165.2	153.64	142.93	127.03	120.85	115.57	110.906	106.58
Lv réelle (BTU/Lb)	169.45	156.21	145.8	126	119.8	114.44	110.45	106.1
écart T _{eb} (%)	2.5	1.7	1.9	0.8	0.87	0.98	0.41	0.45
Lv (25°C) BTU/Lb	177.79	184.08	170.41	159.93	156.11	153.18	150.723	148.3
Lv (25°C) réelle	177.39	186.2	171.2	160.92	160.05	159.33	158.7	158.21
écart ₀ (%) (25°C)	0.22	1.25	0.46	0.61	2.4	3.8	5.1	5.7

Composé	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22
T _{eb} (°F)	539.6	568.2	595.76	621.7	646.3	669.2	690.8	712.4
Lv (T _{eb}) (BTU/Lb)	102.71	100.07	95.73	92.67	85.84	807.1	84.7	82.47
Lv réelle (BTU/Lb)	103.23	99.05	96.98	95.2	92.84	90.65	88.75	87.01
écart T _{eb} (%)	0.5	1.0	1.28	2.6	3.2	3.8	4.5	5.7
Lv (25°C) BTU/Lb	146.3	144.17	142.37	140.7	139.2	137.7	136.3	135.3
Lv (25°C) réelle	157.7	157.37	157.03	154.73	156.46	156.21	156	155.8
écart ₀ (%) (25°C)	7.2	8.3	9.3	10	-	-	-	-

Tableau III-4-1

Résultats des calculs pour
les aromatiques (alkyls-Benzène)

Interprétation

A 25 °C, les écarts ne sont bons que pour les hydrocarbures légers et moyens (nombre d'atomes de carbone ≤ 20). Au delà, on s'approche de l'état solide et la corrélation n'est plus applicable.

A T_{eb} , les écarts sont corrects. La corrélation est recommandée.

III-4 Extension de la formule $L_v = at + b$ pour les températures proches de la température critique :

Nous avons noté qu'aux environs de $T = 0.7 T_c$ la courbe enthalpie-température varie rapidement de telle sorte que la formule linéaire $at + b$ n'est plus applicable. Nous nous proposons dans ce paragraphe de corriger la formule en appliquant un facteur correctif.

III-4-1 Principe de la méthode-résultats :

- Considérons le facteur correctif α défini par :

$$\alpha = \frac{L_v \text{ (abaque)}}{L_v \text{ (formule)}} \quad \text{(III-8)}$$

* Considérons, en outre le n-Hexane, et trouvons une corrélation entre α et la température réduite T_r . On trouve les

résultats suivants :

T_r	Lv(ab)	Lv(formule)	α
0.5027	155	154.51	1.0058
0.7213	135	136.67	0.9878
0.8306	110	118.82	0.92577
0.8524	105	115.255	0.91102
0.8743	97.5	111.686	0.87298
0.89617	90	108.124	0.8324
0.93989	75	100.97	0.74273
0.96174	62.5	97.41	0.6416

Remarque :

La température critique du n Hexane est $T_c=455^{\circ}F=915^{\circ}R$

Les températures réduites sont exprimées en $^{\circ}R/^{\circ}R$.

Nous avons trouvé la corrélation suivante :

$$1 - \alpha = \frac{e^{T_r - 1.6235}}{(2 + T_r)^1} \quad (\text{III-9})$$

Appliquons ce facteur pour les autres corps purs et les fractions pétrolières. Les résultats sont résumés dans le tableau (III-1) et (III-2) déjà cités.

Interprétation des résultats :

Il s'avère que le facteur α s'applique aussi bien pour les autres paraffines que pour les facteurs pétroliers.

Nous avons ainsi étendu la formule $L_v = f(T)$ au point critique.

Cependant, il faut noter que si la température est très proche de la température critique ($T = 0.95 T_c$) l'écart devient considérable (25 %).

Chapitre IV

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LE CALCUL DE LA MASSE MOLAIRE

IV-1 : Principe de la méthode-résultats

Considérons l'équation (III-7) : $LV = \frac{MMP}{MM} LVP$

D'autres part, considérons les équations (III-4) et
(III-5) :

$$LV = at + b$$

$$LVP = at + bp$$

$$\text{avec } b = \frac{5000}{\sqrt{T_{\text{mav}}}} b_0$$

$$b_p = \frac{5000}{\sqrt{T_{\text{eb}}}} b_{p0}$$

* Comme le composé inconnu et le n-paraffine ont le même
température d'ébullition, $T_{\text{mav}} = T_{\text{eb}}$.

$$(III-7) \text{ devient : } \frac{MM}{MMP} = \frac{LVP}{LV} = \frac{at + bp}{at + b}$$

$$\text{et pour } t = 0^0F : \frac{MM}{MMP} = \frac{b_p}{b} = \frac{b_0}{b_{p0}}$$

$$\text{avec } b_0 = c \ln T_{mav} - d$$

$$c = 0.9324 - 0.0624 * Kuop$$

$$d = 4.188 - 0.308 * Kuop$$

$$b_{p0} = 0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004$$

On peut écrire alors :

$$MM = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004}{c \ln T_{mav} - d} MMP$$

$$c = 0.9324 - 0.0624 * Kuop$$

$$d = 4,188 - 0.308 * Kuop$$

(IV-1)

$$\text{- Notons par } F = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - d}{c \ln T_{mav} - d}$$

l'équation (IV-1) devient :

$$MM = F \cdot MMP \quad (IV-2)$$

On pourra ainsi énoncer la règle suivante :

La masse molaire d'un composé inconnu (corps pur mélange ou fraction pétrolière) est égale à celle de la normale paraffine ayant la même température d'ébullition que le composé considéré, multipliée par un facteur tel que :

$$F = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004}{c \ln T_{mav} - d}$$

avec $c = 0.9324 - 0.0624 * Kuop$

$d = 4.188 - 0.308 * Kuop$

Exemples de calcul :

Exemple 1 :

Une fraction pétrolière dont $T_{mav} = 300^{\circ}F$ et $Spgr = 0.7389$ ($60^{\circ}API$)

i) $Kuop = 12.35047 \implies c = 0.16173 \quad d = 0.3845$

d'où : $bo = 0.5384$

ii) Paraffine dont $T_{eb} = T_{mav} = 300^{\circ}F = 148.89^{\circ}C$:

$6 T_{eb} = 21.41 \implies n = 2 * (25,85 - 6 T_{eb}) = 8,87 \simeq 9$

$\implies MMP = 14 * n_p + 2 = 128 \text{ g.}$

$$\text{iii) } b_{p0} = 0.18434 \ln 300 - 0.5004 = 0.55103$$

$$\text{d'où : MM} = \frac{0.55103}{0.5384} * 128 = 131 \text{ g}$$

Sur abaque, on lit MM = 132 g, écart = 0.7 %.

Exemple 2 :

Un hydrocarbure pur : Naphtalène. $T_{eb} = 218^{\circ}\text{C} = 442.4^{\circ}\text{F}$,

$$d = 1.01$$

$$\cdot \text{Kuop} = 9.4125$$

$$\cdot C = 0.345059 \quad d = 1,288946 \quad \implies b_0 = 0.798894$$

$$\cdot b_{p0} = 0.61498 \quad \implies F = b_{p0}/b_p = 0.76979$$

$$\cdot T_{eb} = 218^{\circ}\text{C} \quad \implies 6 T_{eb} = 19,8386 \quad \implies N_p = 12$$

$$\cdot \text{MMP} = 14 * 12 + 2 = 170 \text{ g}$$

$$\text{d'où MM (naphtalène)} = 170 * 0.76979 = 130.86 \text{ g}$$

$$\text{Valeur réelle} = 128 \text{ g} \implies 2 \%$$

Exemple 3 :

Mélange de deux hydrocarbures purs de familles différentes :

Soit le mélange équimolaire suivant :

$$\text{n-Hexane} = T_{eb} = 69^{\circ}\text{C} \quad d = 0.659$$

$$\text{tétradécyl-cyclohexane} : T_{eb} = 355.15^{\circ}\text{C} \quad d = 0.8253$$

$$\cdot \text{densité moyenne} : d_{\text{moy}} = 0.74215$$

• température d'ébullition moyenne :

$$T_{eb\text{moy}} = 212.075^{\circ}\text{C} = 413.735^{\circ}\text{F}$$

. d'où $Kuop = 12.75789$

. $T_{eb} = 212.075 \text{ } ^\circ\text{C} \implies 6 T_{eb} = 19.9873$

$\implies n = 11.725 \implies MMP = 166.15 \text{ g.}$

. $C = 0.1363077, d = 0.25857 \implies b_0 = 0.5627$

. $b_{p0} = 0.61029 \implies F = b_{p0}/b_0 = 1.08457$

d'où MM (mélange) = 180.2 g

MM (réelle) = 0.5 MM (n Hexane) + 0.5 MM (tétradécyl-cyclohexane)
= 183,26

l'écart est 1.7 %

Les trois exemples précédents montrent que la formule est applicable pour les fractions pétrolières, pour les corps purs et pour les mélanges.

Dans le tableau (IV-1), nous avons résumé les résultats des calculs de la masse molaire en fonction du $Kuop$ et de la T_{mav} pour les fractions pétrolières.

Les valeurs notées dans le tableau par MM (abaque), sont tirées de l'abaque masse molaire en fonction de la T_{mav} à différents degrés $^\circ\text{API}$ [1].

densité ($^{\circ}$ API)	10	20	30
T _{mav} ($^{\circ}$ F)	540	354.76	212.6
MM (calculée)(g)	179.03	119.63	89.48
MM (abaque) (g)	184	125	87
écart (%)	2.7	3.3	2.8

Kuop = 10

densité ($^{\circ}$ API)	10	20	30	40	50
T _{mav} ($^{\circ}$ F)	871	624.45	635.22	287.57	170.69
MM (calculée)(g)	400.8	234	164.12	117.2	82.79
MM (abaque) (g)	390	239	162	118	83
écart (%)	2.8	1.7	1.3	0.7	0.23

Kuop = 11

Tableau IV-1 : Résultats des calculs pour les fractions pétrolières

Interprétation

Nous remarquons que la corrélation s'applique mieux pour $Kuop = 11$ et $Kuop = 12$. En effet, dans l'établissement de cette corrélation, nous avons utilisé les chaleurs latentes de vaporisation des fractions pétrolières pour ces valeurs du $Kuop$.

Pour $Kuop = 10$, les écarts sont acceptables (environ 3 %), alors que pour $Kuop = 13$, seules les valeurs relatives aux températures moyennes et faibles (au dessous de $500^{\circ}F$) sont bonnes.

D'autre part, on remarque que pour toutes les valeurs du $Kuop$, les écarts sont grands au delà de $T_{mav} = 750^{\circ}F$. Ceci est dû au fait qu'à cette température la paraffine normale correspondante est solide, or dans la formule donnant la masse molaire, nous avons utilisé la n-paraffine liquide.

- DETERMINATION DES CHALEURS SPECIFIQUES MASSIQUES VAPEURS
ET LIQUIDES DES FRACTION PETROLIERES :

V-1- Principe de la méthode :

Considérons la corrélation sur l'enthalpie de vaporisation :

$$L_v = at + b$$

$$\text{où } a = \frac{-20}{T_{\text{mav}}} = -0.05$$

$$b = \frac{5000 b_0}{\sqrt{T_{\text{mav}}}} ; b_0 = c \ln T_{\text{mav}} - d$$

- Soient une T_{mav} et un $Kuop$ fixés, et dérivons l'équation

$$\frac{dL_v}{dt} = a = \frac{-20}{T_{\text{mav}}} = -0.05$$

$$\text{- Or } L_v = H^v - H^l \implies \frac{dL_v}{dt} = \frac{dH^v}{dt} - \frac{dH^l}{dt}$$

$$\text{Or par définition } c_p^v = \frac{dH^v}{dt} \text{ et } c_p^l = \frac{dH^l}{dt}$$

Où c_p^v : chaleur spécifique massique en phase vapeur.

C_p^l : chaleur spécifique massique en phase liquide.

$$\text{d'où } \frac{dLv}{dt} = C_p^v - C_p^l = a$$

$$C_p^l - C_p^l = \frac{-20}{T_{\text{mav}}} - 0.05 \quad (\text{V-1})$$

V-2 Calcul de la chaleur spécifique massique vapeur C_p^v
pour les fractions pétrolières

Pour mieux exploiter l'équation (V-1), nous nous proposons dans ce paragraphe de calculer la C_p^v des fractions pétrolières en fonction de la température et du Kuop.

Les valeurs expérimentales sont tirées de l'abaque : C_p^v en fonction de la température à différents Kuop et pour des pressions sous 1 atm.

Nous trouvons les corrélations suivantes :

$$C_p^v = 0.0526 * \sqrt{C_1^2 - (0.019t - C_2)^2} + C_3 \quad (\text{V-2})$$

Où C_1 , C_2 et C_3 sont des constantes qui dépendent du Kuop. Nous trouvons :

	Kuop = 10	Kuop = 11	Kuop = 12	Kuop = 13
C_1	28.6	31	33.6	35.5
C_2	55.42576	57.72862	61.21	62.19
C_3	- 43.3	- 43.3	- 44.9	- 44.1

Les résultats des calculs utilisant des corrélations comparés aux données expérimentales, sont résumés dans le tableau ci - après (tableau V-1).

V-2-Détermination de la chaleur spécifique liquide :

En utilisant la formule (V-1) :

$$C_p^v - C_p^l = \frac{-20}{T_{mav}} + 0.05 \quad (V-3)$$

Cette formule signifie que pour un corps pur, un mélange de corps purs ou une fraction pétrolière, la chaleur spécifique massique en phase liquide est égale à la chaleur spécifique massique vapeur à la même température, incrémentée d'un terme qui ne dépend que de la température d'ébullition.

Dans le tableau (V-2), nous avons utilisé cette formule pour les corps purs des familles suivantes : n-paraffines, Naphtènes (alkyls-cyclohexane) et aromatiques (alkyls-Benzène).

Dans ce tableau, la température est choisie égale à 20°C (température ambiante) car les données expérimentales [2] s'y réfèrent.

Remarque :

- Pour les n-paraffines, nous avons introduit le facteur F défini plus haut.

Composé	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
C _p ¹ (cal)	0.41129	0.3872	0.36	0.402	4143	4222	4269
C _p ¹ (exp)	0.364	0.4039	0.399	0.4178	4284	4366	4431
écart %)	11	4.3	4.2	3.7	3.29	3.28	3.72

C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21
41276	43630	4407	44508	4488	45266	4.5569	45798	46012
44	4518	4584	4622	455	4685	47113	4735	4735
3.8	3.93	3.86	3.71	3.58	3.38	3.27	3.27	3.27

C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
4622	4642	4662	468	4942	4736	4753	4689	0.4781
4776	47938	4810	4825	4839	4851	4837	4875	4885
3.22	3.16	3.08	3.0	2.13	2.38	2.28	3.8	2.11

Tableau V-2
Résultats des calculs
pour les alkyls-Benzène à 20⁰C

Composé	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
C _p ¹ (cal)	0.4693	0.4659	0.451	4722	4662	46116	46498
C _p ¹ (exp)	0.4396	0.4509	0.459	46603	4712	4755	4791
écart %)	6.75	3.3	1.8	1.327	1.07	3.03	2.96

C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21
46498	46963	46763	46788	47094	47206	47362	47522	4768
4822	4848	4870	483	49075	4923	4936	4949	49605
3.57	3.12	3.98	4.3	4.11	4.1	4.06	3.98	3.88

C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
47818	4796	481	0.4823	4836	4849	4862	0.488	4482
497	4980	499	0.4996	5003	5010	5016	5022	497
3.8	3.7	3.58	3.47	3.55	3.22	3.08	10.8	10

Tableau V-2
Résultats des calculs
pour les alkyls-cyclohexane
à 20 C

Composé	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
C _p ¹ (cal)	58273	586	5242	5552	5486	5368	5386
C _p ¹ (exp)	5469	5423	539	5349	5345	5329	5317
écart %)	6.5	8.7	4.68	3.5	2.63	0.7	1.3

C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
5429	5438	5772	5523	5565	5617	56736	52754	5382
5306	5297	529	5282	5276	52708	527	52612	5254
2.3	2.7	3.4	4.55	5.4	6.5	7.7	0.2	2.4

C21	C22	C23	C24	C25
5329	5437	5491	5558	56841
5258	52516	5248	5246	5243
1.3	3.5	4.6	5.76	6.98

Tableau V-2
Résultats des calculs
pour les n-paraffines à 20⁰C

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.40	0.49	0.54	0.59	0.64	0.68	0.725
C _p ¹ (ab)	0.408	0.506	0.555	604	0.653	0.7027	0.75
écart %)	1.96	3.1	2.7	2.3	1.99	3.2	3.3

Kuop = 10 T_{max} = 200⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.35	0.44	0.49	0.54	0.59	0.63	0.675
C _p ¹ (ab)	0.34	0.438	0.486	0.5336	0.581	0.6289	0.649
écart %)	2.3	0.4	0.8	1.19	1.51	0.18	0.01

Kuop = 10 T_{max} = 400⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.333	0.4233	0.473	0.523	0.573	0.613	0.658
C _p ¹ (ab)	0.33	0.4246	0.471	0.518	0.564	0.611	0.647
écart %)	0.9	0.29	0.49	1.03	1.6	0.4	0.2

Kuop = 10 T_{max} = 600⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.325	0.415	0.465	0.515	0.565	0.605	0.65
C _p ¹ (ab)	0.3224	0.414	0.46	0.506	0.551	0.597	0.6425
écart %)	0.8	0.2	1.17	1.77	2.5	1.34	1.16

Kuop = 10 T_{max} = 800⁰F

Tableau V-3 : Résultats des calculs chaleurs
spécifiques (BTU/LB⁰F) pour les fractions pétrolières
liquides

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.475	0.53	0.59	0.64	0.69	0.74	0.78
C _p ¹ (ab)	0.4529	0.506	0.56	0.613	0.67	0.72	0.77
écart %)	4.97	4.7	5.4	4.3	3.4	2.7	0.7

Kuop = 11 T_{max} = 200⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.425	0.48	0.54	0.59	0.64	0.69	0.73
C _p ¹ (ab)	0.432	0.484	0.536	0.588	0.639	0.692	0.743
écart %)	1.67	0.8	0.73	0.3	0.02	0.25	1.83

Kuop = 11 T_{max} = 400⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.392	0.447	0.507	0.557	0.607	0.657	0.697
C _p ¹ (ab)	0.44	0.468	0.518	0.569	0.62	0.67	0.72
écart %)	6	4.5	2.2	2.18	2.11	2.05	3.3

Kuop = 11 T_{max} = 600⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.4	0.455	0.515	0.565	0.615	0.665	0.705
C _p ¹ (ab)	0.405	0.456	0.505	0.595	0.605	0.654	0.704
écart %)	1.5	0.1	1.8	1.78	1.68	1.6	0.11

Kuop = 11 T_{max} = 800⁰F

Tableau V-3: suite

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.49	0.58	0.63	0.69	0.74	0.795	0.84
C _p ¹ (ab)	0.499	0.56	0.616	0.674	0.732	0.7905	0.87
écart %)	1.8	3.57	2.2	2.37	1.1	0.6	3.45

Kuop = 12 T_{max} = 200⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.44	0.53	0.58	0.64	0.69	0.745	0.79
C _p ¹ (ab)	0.47	0.532	0.588	0.645	0.701	0.761	0.83
écart %)	6.3	0.37	0.38	0.8	1.57	2.1	4.8

Kuop = 12 T_{max} = 400⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.43	0.52	0.57	0.63	0.68	0.735	0.78
C _p ¹ (ab)	0.44	0.522	0.5733	0.633	0.684	0.74	0.81
écart %)	2.3	0.3	0.3	0.5	0.7	0.67	2.5

Kuop = 12 T_{max} = 600⁰F

T (°K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.415	0.505	0.555	0.615	0.665	0.72	0.765
C _p ¹ (ab)	0.4128	0.4994	0.553	0.607	0.661	0.714	0.83
écart %)	0.2	1.1	0.36	1.3	0.6	0.8	7.6

Kuop = 12 T_{max} = 800⁰F

Tableau V-3: suite

T (⁰ K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.57	0.63	0.69	0.745	0.80	0.85	0.905
C _p ¹ (ab)	0.5477	0.61	0.674	0.7373	0.8	0.87	0.942
écart %)	3.7	3.0	2.3	1.04	0	2.3	4.4

Kuop = 13 T_{max} = 200⁰F

T (⁰ K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.52	0.58	0.64	0.695	0.75	0.8	0.85
C _p ¹ (ab)	0.5213	0.5823	0.643	0.704	0.765	0.82	0.88
écart %)	0.24	0.3	0.5	1.2	1.9	9.2	3.7

Kuop = 13 T_{max} = 400⁰F

T (⁰ K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.503	0.563	0.6233	0.678	0.753	0.783	0.83
C _p ¹ (ab)	0.511	0.5711	0.6312	0.694	0.751	0.811	0.88
écart %)	1.5	1.36	1.24	2.2	2.3	3.4	5.6

Kuop = 13 T_{max} = 600⁰F

T (⁰ K)	100	200	300	400	500	600	700
C _p ¹ (cal)	0.495	0.555	0.615	0.67	0.725	0.775	0.825
C _p ¹ (ab)	0.487	0.545	0.633	0.6614	0.720	0.777	0.835
écart %)	1.64	1.83	2.8	1.3	0.75	0.25	1.1

Kuop = 13 T_{max} = 800⁰F

Tableau V-3: suite

Dans le tableau (V-3), nous avons calculé les chaleurs spécifiques des fractions pétrolières liquides et ce pour :

- Les fractions légères ($T_{\text{mav}} = 200^{\circ}\text{F}$)
- Les fractions moyennes ($T_{\text{mav}} = 400^{\circ}\text{F}$ et $T_{\text{mav}} = 600^{\circ}\text{F}$)
- Les fractions lourdes ($T_{\text{mav}} = 800^{\circ}\text{F}$).
- Tous les calculs sont faits pour $Kuop = 10, 11, 12$ et 13 .

les données expérimentales sont tirés de l'abaque : C_p^1 en fonction de la température et le $Kuop$ [6].

Interprétation des résultats.

Nous remarquons que pour les corps purs, des plus légers jusqu'aux plus lourds, les écarts ne dépassent pas 4 %. Sauf que quelques paraffines ont des écarts supérieurs à cette valeur (nC_6 , nC_{17} , nC_{18}).

Aussi, à partir du nC_{24} , les paraffines deviennent solides et la corrélation ne s'applique plus.

Nous remarquons aussi le fait d'introduire le facteur F pour les normales paraffines,. En effet, la formule donnant C_p^v (équation V-2) a été établie pour les fraction pétrolières.

Pour les fractions pétrolières, la corrélation s'applique mieux (écarts généralement inférieurs à 2 %), sauf pour $Kuop = 11$ et $T_{\text{mav}} = 200^{\circ}\text{F}$ où les écarts sont de l'ordre de 5 %.

Conclusion

Nous avons établi dans cette partie un fait important : la différence entre les chaleurs spécifiques liquides et vapeur d'un corps pur ou une fraction pétrolière est une constante ne dépend que de la température d'ébullition.

Nous avons alors exploité cette formule pour calculer la chaleur spécifique vapeur des fonctions pétrolières puis de déduire la chaleur spécifique liquide des hydrocarbures des différentes familles.

Les écarts trouvés sont généralement inférieurs à 4 % pour les corps purs et de l'ordre de 2 % pour les fractions pétrolières.

Nous avons aussi remarqué que pour les n-paraffines, il faut introduire le facteur F. Autrement dit, la corrélation s'applique d'une part aux corps purs non paraffiniques et fractions pétrolières, et d'autre part elle doit être modifiée pour les paraffines.

Chapitre VI

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LA DETERMINATION DE LA PRESSION CRITIQUE DES CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

VI-1 Principe de la méthode-résultats :

Considérons les abaques de Maxwell [1]
(enthalpie en fonction de la T_{mav} et du $Kuop$).

Ces abaques donnent les pressions pseudo-critiques
à chaque T_{mav} et à chaque $Kuop$:

$T_{mav} (^{\circ}K)$	200	250	300	400	500	600	800
K = 11	36	34.5	32.5	27.6	23	19.2	13.6
K = 12	30.5	28	26.5	22	18.5	15	11

Tableau VI-1

pression pseudo critique des fraction pétrolières en
fonction de la T_{mav} pour K = 11 et K = 12

Nous proposons la corrélation suivante :

$$\ln \frac{T_{Pc} (^{\circ}R)}{P_{Pc}} = aT_{mav} + b$$

où $T_{Pc} (^{\circ}R)$: température pseudo-critique exprimée en $^{\circ}R$.

P_{Pc} : pression pseudo-critique exprimée en atm.

a et b sont des constantes fonctions du Kuop.

Kuop = 11 a = 0.002445 b = 2.81284

Kuop = 12 a = 0.002522 b = 2.97446

Les résultats des calculs pour Kuop = 11 et Kuop = 12 sont résumés dans le tableau suivant :

$T_{mav} (^{\circ}F)$	200	250	300	400	500	600	800
P_{Pc} (cal)	36.8	34.5	32.14	27.54	23.4	19.68	13.6
P_{Pc} (ab)	36.0	34.5	32.5	27.6	23	19.2	13.6
écart (%)	2.3	0	1.09	0.5	0.99	2.5	0

Kuop = 11

$T_{mav} (^{\circ}F)$	200	250	300	400	500	600	800
P_{Pc} (cal)	30.9	28	27	22.13	18.507	15.5	11.38
P_{Pc} (ab)	30.5	28	26.5	22	18.5	15	11
écart (%)	1.32	0	1.99	0.6	0.7	3.56	3.5

Kuop = 12

* On remarque que les écarts sont corrects (erreur maximale = 3.5 %). La plupart des écarts sont inférieurs à 1 %.

Pour généraliser la corrélation pour des Kuop différents de 11 et 12, nous effectuons une interpolation linéaire des coefficients a et b en fonction du Kuop, nous trouvons :

$$a = 7.6876 * 10^{-5} * Kuop + 0.00159949$$

$$b = 0.16162 * Kuop + 1.03502$$

Dans le tableau suivant, nous effectuons les calculs pour différentes T_{mav} et différentes densités. Nous comparons aussi les résultats avec les valeurs données par l'abaque : PP_c en fonction de la T_{mav} et de la densité [2].

$T_{mav} (^{\circ}F)$	100	150	200	250	300	400
Kuop	10.305	10.746	11.153	11.533	11.9	12.54
PPc (cal)	41.75	33.7	26.88	21.26	16.72	10.21
PPc (ab)	43	33.5	26.8	21	16.3	10
écart (%)	2.9	0.8	0.3	1.25	2.5	2.1

densité = 0.85

$T_{mav} (^{\circ}F)$	100	150	200	250	300	350	400
Kuop	10.95	11.42	11.85	12.25	12.63	12.99	13.32
PPc (cal)	36.63	29.28	23.1	18.09	14.09	10.92	8.44
PPc (ab)	36.1	29	22.9	18	14	11	8.5
écart (%)	1.5	0.97	0.91	0.5	0.6	0.6	0.6

densité = 0.8

$T_{mav} (^{\circ}F)$	150	200	250	300	350	400
Kuop	10.14	10.53	10.89	11.228	11.54	11.85
PPc (cal)	38.2	30.74	24.53	19.46	15.36	12.09
PPc (ab)	39.2	30.8	24.6	19.2	15.1	12
écart (%)	2.5	0.17	0.27	1.35	1.8	0.76

densité = 0.9

Tableau VI-2: Résultats des calculs pour les fractions pétrolières

$T_{\text{mav}} (^{\circ}\text{F})$	200	250	300	350	400
Kuop	9.97	10.31	10.63	10.94	11.22
PPc (cal)	34.7	27.87	22.28	17.73	14.06
PPc (ab)	35	27.8	21.9	17.4	13.9
écart (%)	0.95	0.27	1.76	1.93	1.17

densité = 0.95

$T_{\text{mav}} (^{\circ}\text{F})$	50	100	150	200	250
Kuop	11.13	11.678	12.18	12.64	13.07
PPc (cal)	39	31.58	24.94	19.46	15.07
PPc (ab)	39	31.6	25	19.8	15.1
écart (%)	0	0	0.22	1.72	0.22

densité = 0.75

Tableau VI-2 (suite)

Interprétation :

* Nous remarquons que les écarts sont très bons: une seule valeur supérieure à 2 %, la plupart des autres valeurs sont inférieures à 1 %.

* Nous remarquons aussi que le Kuop prennent des valeurs de 10 jusqu'à 13. Ce qui montre que la corrélation s'applique pour tous les Kuop.

Conclusion :

* Pour les fractions pétrolières, la pression pseudo-critique peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$\ln \frac{P_{pc}}{T_{pc} (^{\circ}R)} = a T_{mav} + b \quad (VI - 1)$$

$$a = - 7.6876 \cdot 10^{-5} * Kuop - 1.5995 \cdot 10^{-3} \quad (VI -1-1)$$

$$b = - 0.16162 * Kuop - 1.03502 \quad (VI -1-2)$$

VI-2 Généralisation de la corrélation pour les corps purs :

Supposons d'abord que la formule (VI-1) soit applicable pour les corps purs et trouvons les coefficients a et b pour les familles suivantes : paraffines, naphtènes (Alkyls-cyclohexane) et

aromatiques (alkyls - Benzène). Nous trouvons alors les valeurs suivantes :

famille	paraffines	aromatiques	Naphtènes
a	$2.8834 * 10^{-3}$	$3.067 * 10^{-3}$	$2.672 * 10^{-3}$
b	2.997395	2.59202	2.872495

* Les résultats des calculs sont résumés dans les tableaux (VI-3), (VI-4) et (VI-5) correspondant respectivement aux paraffines, aux aromatiques et aux naphtènes.

Les valeurs des pressions critiques réelles sont tirées de l'A.P.I project 44 [4].

Interprétation :

Pour les paraffines : les écarts sont inférieurs à 2 % dans la majorité des cas, et ce pour le nombre d'atomes de carbones inférieur à 22. Au delà de cette valeur, les écarts deviennent importants.

Pour les aromatiques, les écarts sont toujours inférieurs à 4 % (sauf pour C₆ et C₁₁ où l'écart est égal à 4.6 %), et ce pour un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 22. Au delà de cette valeur, les écarts deviennent très importants.

Pour les naphtènes, les écarts sont très bons (inférieurs à 2 % dans tous les cas; sauf pour les C₂₈, C₂₉ et C₃₀ où l'écart est inférieur à 2.5 %). La seule anomalie est celle

pour le cyclohexane où l'écart est important (13 %).

Conclusion

La formule (VI-1) peut être utilisée de la façon suivante :

Pour les fractions pétrolières et les mélanges de corps purs, elle donne de très bons résultats quelque soit le T_{nav} et quelque soit le K_{uop} .

Pour les paraffines, cette formule peut être utilisée du C_5 jusqu'à C_{22} avec de très bonnes approximations.

Pour les aromatiques, la formule s'applique du C_6 (Benzène) jusqu'à C_{22} .

Pour les naphthènes : la formule s'applique mieux, et peut être utilisée du C_7 jusqu'à C_{30} .

n	5	6	7	8	9	10
T _{eb} (°F)	96.9	155.7	209.2	258.2	303.4	345.2
P _c (cal)	29.73	30.07	27.29	24.7	22.61	20.92
P _c (réelle)	29.73	29.7	27	24.54	22.38	20.76
écart (%)	0	1.15	1.08	0.78	1.05	0.78

11	12	13	14	15	16	17
384.4	424.9	455.72	488.3	519.44	548.24	575.78
19.4	17.786	16.67	15.56	14.54	13.66	12.864
20.37	18	17	16	15	14	13
1.05	1.18	1.93	2.77	3.03	2.36	1.04

18	19	20	21	22	23	24
602.06	627.08	650.84	-	-	-	-
12.14	11.48	10.89	9.99	9.38	8.8	8.28
12	11	11	10.35	9.85	9.4	8.98
1.16	4.4	0.97	3.6	5.05	6.8	8.5

Tableau VI-3-1

Résultats des calculs pour
les n-paraffines

n	6	7	8	9	10	11
T _{eb} (⁰ F)	176.18	231.12	277.13	318.59	369.08	401.23
P _c (cal)	45.7	39.23	35.62	32.52	29	26.63
P _c (réelle)	47.9	40.55	35.62	32	28.45	25.7
écart (%)	4.6	3.2	0	1.6	1.9	4.6

12	13	14	15	16	17	18
438.98	474.8	507.92	539.6	568.2	595.76	621.68
24.63	22.61	20.87	19.32	18.01	16.83	15.77
23.5	21.7	20.1	18.7	17.6	16.5	15.6
4.8	4.2	3.86	3.3	2.35	1.98	1.13

19	20	21	22	23	24	25
646.16	669.2	690.8	712.4	732.2	752	770
14.84	14	13.27	12.54	11.94	11.35	11.3
14.8	14	13.3	12.7	10.5	9.4	8.9
0.27	0	0.25	1.09	13.7	20.8	27

Tableau VI-3-2

Résultats des calculs pour les
aromatiques (alkyls-Benzène).

n	6	7	8	9	10	11
T _{eb} (°F)	177.3	212.95	266.72	314.15	357.76	398
P _c (cal)	34.92	32.97	30	27.45	25.22	23.23
P _c (réelle)	40.2	34.26	30	27.7	25.4	23.2
écart (%)	13	3.7	0	0.89	0.7	0.15

12	13	14	15	16	17	18
436.46	472.82	506.48	567.68	567.86	595.76	622.22
21.509	19.945	18.5	16.3	16.02	15.35	14.49
21.4	19.8	18.4	16.3	16	15.26	14.45
0.51	1.3	0.99	0	0.1	0.56	0.27

19	20	21	22	23	24	25
647.42	671.84	694.04	716	735.98	755.96	773.96
13.71	13.02	12.374	11.91	11.27	10.78	10.358
13.72	13.06	12.46	11.787	11.41	10.96	10.53
0.05	0.3	0.7	1.08	1.27	1.62	1.62

26	27	28	29	30
791.96	808.16	825.998	840.02	856
9.950	9.58	9.214	8.927	8.61
10.13	9.77	9.43	9.11	8.82
1.7	1.98	2.33	2.09	2.4

Tableau VI-3-3

Résultats des calculs pour les naphtènes
(alkyls-cyclohexane)

CHAPITRE VI

ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION POUR LA DETERMINATION DE LA TENSION DE VAPEUR

VI-1: Méthode pour les n-paraffines:

Considérons l'équation (III-5):

$$Lv=at+b$$

où

$$a = \frac{-20}{T_{mav}} - 0.05$$

et

$$b = \frac{5000}{\sqrt{T_{mav}}} (0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004)$$

Considérons l'équation de Clapeyron ():

$$\frac{dT_v}{dT} = \frac{LV}{T\Delta V}$$

$\Delta V = V_g - V_l$: différence entre les volumes molaires gazeux et liquide.

Nous ferons, en outre les approximations suivantes:

a) le volume liquide est négligeable devant le volume

gazeux i.e $\Delta V \approx V_g$.

b) le gaz obéit à la loi des gaz parfaits.

$$PV_g = RT$$

Dans l'équation (), T_v est exprimée en atmosphères, T en Kelvin, V en litres et LV en Cal/mole. Donc il faut convertir les unités de LV , t et t_{mav} dans l'équation (III-5).

L'intégration de l'équation () donne alors:

$$\begin{aligned} T_v &= a T(k) - \frac{5}{9} (459.4a - b) \\ &= a T(k) + B \end{aligned} \quad (VI-1)$$

où $B = -\frac{5}{9} (459.4 a - b)$

L'intégration de l'équation de Clapeyron, utilisant l'équation (III-5) donne alors:

$$\boxed{\ln T_v = \frac{MM}{R} \left\{ a \ln \frac{T}{T_{eb}} - B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}} \right) \right\}} \quad (VI-2)$$

où MM : masse molaire (g)

R : constante des gaz parfaits $R=1.987$

T : température en Kelvin

T_{eb} : température d'ébullition en Kelvin.

$$a = \frac{-20}{T_{eb}(^{\circ}F)} - 0.05$$

$$B = -\frac{5}{9} (459.4 a - b)$$

$$b = \frac{5000}{\sqrt{T_{eb} (^{\circ}F)}} (0.18434 \ln T_{eb} (^{\circ}F) - 0.5004)$$

Du fait des deux approximations citées plus haut, la formule (VI-2) ne donne pas de bons résultats. Ceci nous amène à Chercher un terme correctif.

Pour celà, appelons T_v la valeur de tension de vapeur lue sur les tables et T_{vo} celle trouvée par la relation (VI-2)

Pour la même paraffine, nous trouvons:

$$T_v - T_{vo} = C_0 * t (^{\circ}F) + C_1$$

En faisant les calculs du C6 au C20 nous trouvons:

$$C_0 = \text{cste} = -0.0025$$

$$C_1 = 0.605 * N - 0.3004$$

N : Nombre d'atomes de carbone

Conclusion:

Pour les normales paraffines, nous avons :

$$T_v = T_{vo} - 0.0025 + 0.605 * N - 0.3004$$

(VI-3)

Les résultats des calculs pour les n-paraffines allant du C6 au C20 sont résumés dans le tableau (VI-1)

Interprétation des résultats:

-Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont très faibles (1% en général). Cependant il est à remarquer que :

a/ Pour les pressions très faibles (0.01 atm), les écarts sont importants (6 à 10%).

b/ Pour les paraffines lourdes, les écarts ne sont pas aussi bons que pour les légers. Ces écarts restent cependant inférieurs à 5%

VI-2- Généralisation de la formule pour les autres familles d'hydrocarbures:

Nous avons démontré (ég.III-7) que:

$$Lv = \frac{MMP}{MM} Lvp$$

où Lv, MM : sont respectivement la chaleur latente de vaporisation et la masse molaire du composé.

Lvp, MMP : chaleur latente et masse molaire de la n-paraffine ayant la même température d'ébullition que le composé considéré:

En combinant avec l'équation (VI-1), nous aurons:

$$\text{Ln } T_v = \frac{\text{MMP}}{\text{MM}} \frac{\text{MM}}{\text{R}} \left\{ a \text{ Ln } \frac{T}{T_{\text{eb}}} - B \left(\frac{1}{T} - \frac{T}{T_{\text{eb}}} \right) \right\}$$

d'où:

$$\text{Ln } T_v = \frac{\text{MMP}}{\text{R}} \left\{ a \text{ Ln } \frac{T}{T_{\text{eb}}} - B \left(\frac{1}{T} - \frac{T}{T_{\text{eb}}} \right) \right\} \quad (\text{VI-4})$$

cette équation signifie que la tension de vapeur d'un hydrocarbure est égale à celle de la n-paraffine ayant la même température d'ébullition.

Introduisons le terme correctif défini plus haut.

Nous aurons:

$$T_v = T_{v0} * 14.7 - 0.0025 * t + 0.605 * N - 0.3004 \quad (\text{VI-5})$$

T_v : exprimée en psi

t : en °F

N : nombre d'atomes de carbones de la n-paraffine correspondante.

Remarque :

Les formules (VI-4) et (VI-5) sont valables quelque soit la famille considérée. Elles se rapportent à la paraffine ayant la même température d'ébullition.

La procédure est la suivante:

- i/ Connaissant la T_{eb} ($^{\circ}C$), on calcule la G_{Teb} (éq.)
- ii/ L'équation (), donne $N = (25.85 - G_{Teb}) * 2$
- iii/ $MMP = 14 * N + 2$
- iv/ on remplace ces paramètres dans les équations (VI-4) et (VI-5).

VI-3- Application de la formule pour les mélanges

Nous nous proposons de simuler trois fractions pétrolières:

(a) fraction légère: mélange n-Hexane (30% molaire), cyclohexane (40% molaire) et benzène (30% molaire)

(b) fraction moyenne: mélange n-dodécane (30% molaire), hexyl-benzène (30% molaire) et hexyl-cyclohexane (40% molaire)

(c) fraction lourde : mélange n-octadécane (30% molaire), dodécyl-benzène (30% molaire) et dodécyl-cyclohexane (40% molaire)

Ayant la tension de vapeur de chaque constituant, la tension de vapeur du mélange est:

$$T_{vm} = \sum_{i=1}^3 T_{vi} * x_i$$

x_i : fraction molaire du constituant i .

Calculons la tension vapeur du mélange par la formule (VI-5). Nous utilisons la température moyenne molaire :

$$T_m = \sum_{i=1}^3 T_{ebi} \cdot x_i$$

Dans l'annexe, nous avons résumé les résultats des calculs pour les mélanges considérés.

Interprétation:

Les écarts sont généralement de l'ordre de 1% . Donc la corrélation s'applique bien pour les mélanges ou les fractions pétrolières. La température d'ébullition requise et la température moyenne molaire.

Conclusion:

Dans cette partie, nous avons établi une corrélation calculant la tension de vapeur des corps purs des différentes familles. Cette formule se base sur la connaissance de la masse molaire et du nombre d'atomes de carbone de la n-paraffine ayant la même température d'ébullition que le composé considéré.

Nous avons appliqué la formule pour trois mélanges simulants des fractions pétrolières. Les résultats s'avèrent satisfaisants.

Comme la formule est générale, nous présentons ci-joint un abaque tension de vapeur-température pouvant être utilisé pour les corps purs, mélanges et fractions pétrolières. Il suffit de se placer sur la courbe ayant la température d'ébullition du composé (T_m pour les mélanges) et on lit directement la tension de vapeur

Chapitre VII

DETERMINATION DU VOLUME CRITIQUE DES HYDROCARBURES

VII-1 Principes de la méthode :

Dans les chapitres précédents, nous avons donné une expression reliant la température critique et la pression critique. Or les propriétés critiques sont reliées entre elles par la loi des gaz réels :

$$P_c V_c = Z_c R T_c \quad (\text{VII-1})$$

où Z_c : facteur de compressibilité critique

R : constante des gaz parfaits

d'après l'équation précédente on a :

$$\frac{T_c}{V_c} = \frac{V_c}{R Z_c}$$

où

$$\ln \frac{T_c}{V_c} = \ln V_c - \ln R Z_c$$

$$\implies \ln V_c = \ln \frac{T_c}{V_c} + \ln R Z_c$$

d'autre part, d'après l'équation (VI-1)

$$\ln \frac{T_c}{V_c} = aT_{eb} + b$$

donc :

$$\ln V_c = aT_{eb} + b + \ln RZ_c \quad (\text{VII-2})$$

Connaissant les valeurs de a et b pour chaque famille, nous nous proposons de trouver une relation entre le nombre de carbone et le terme $\ln RZ_c = \ln V_c - a T_{eb} - b$

Les résultats des calculs sont résumés dans les tableaux (VII-1) à (VII-3).

VII-2- Résultats des calculs

* Cas des paraffines :

Les valeurs expérimentales ont été prises de l'A.P.I project 44 [4].

Nous avons trouvé la formule suivante :

$$\ln RZ_c = - 0.0244282 * n + 3.144306 \quad (\text{VII-3})$$

Les résultats de cette équation sont donnés dans le tableau (VII-1).

Les écarts sont bons (inférieurs à 1 %) du C7 à C20.

Pour le n-hexane, l'écart est moins bon (3.96 %).

* Cas des aromatiques :

Les valeurs expérimentales du C₆ à C₂₀ sont tirées de l'A.P.I project 44 [4].

Nous avons trouvé l'équation suivante :

pour $n \geq 12$

$$\ln RZ_c = - 0.012024 * n + 3.18064$$

pour $n \leq 12$

(VII-4)

$$\ln RZ_c = 0.955$$

Les résultats sont donnés dans le tableau (VII-2).

Nous remarquons que tous les écarts sont inférieurs à 2 %. Sauf pour le Benzène (écart = 6 %).

Nous pouvons dire alors que la corrélation s'applique bien pour les aromatiques du C₇ à C₂₀.

* Cas des naphtènes (alkyls-cyclohexane) :

Les valeurs des volumes critiques n'étant pas disponibles, nous avons utilisé, pour valeurs réelles, les volumes critiques calculés à partir de la méthode de Lydersen [3].

Nous avons trouvé l'équation suivante :

$$\ln RZ_c = - 0.0111745 * n + 3.018296$$

(VII-5)

Nous remarquons d'après les résultats du tableau (VII-3) que les écarts sont généralement inférieurs à 1 %. Sauf

pour le C₂₉ et le C₃₀ où les écarts sont de 2.9 % mais restent toujours appréciables.

Conclusion :

Pour le calcul du volume critique des hydrocarbures purs, nous proposons l'équation générale de type.

$$\ln V_c = a T_{eb} + b + \ln RZ_c$$

Les coefficients a et b sont donnés dans le chapitre (VI) pour chaque famille.

Le terme $\ln RZ_c$ est corrélé en fonction du nombre d'atomes de carbone. Nous avons obtenu alors les équations (VII-3), (VII-4) et (VII-5) citées plus haut.

Les domaines de validité des corrélations sont les suivants :

Pour les n-paraffines : la corrélation s'applique du C₆ à C₂₀ avec des écarts inférieurs à 1 %, sauf pour l'Hexane (écart = 3.9 %).

Pour les aromatiques : la corrélation s'applique du C₇ à C₂₀ avec des écarts inférieurs à 2 %.

Pour les naphtènes : La corrélation s'applique du C₆ à C₃₀ avec des écarts à 1 %, sauf pour les C₂₉ et C₃₀ où l'écart atteint 2.9 %.

Toutefois, il faut remarquer que les valeurs réelles ont été considérées en tant que valeurs données par la méthode de Lydersen ; donc il faudra tenir compte des erreurs dues à cette dernière méthode.

n	6	7	8	9	10	11	12	13
V _c (réelle)	4.14	5.158	5.90	6.931	7.96	8.8	9.9	11
ln RZ _c	2.893	2.544	2.553	2.989	2.955	2.955	2.959	2.955
V _c (cal)	4.4	5.21	6	6.81	7.95	8.79	8.85	10.97
écart (%)	6.3	1.02	0.16	1.67	0.1	0.1	0.43	0.25

n	14	15	16	17	18	19	20	21
V _c (réelle)	12	13	14	15	16	17	18	
ln RZ _c	2.94	2.923	2.909	2.894	2.879	2.865	2.85	
V _c (cal)	12	13.07	14.09	15.15	16.21	17.26	18.3	
écart (%)	0	0.5	0.67	1.02	1.3	1.57	1.7	

Tableau VII-2

Résultats des calculs
pour les aromatiques (alkyls-Benzène)

n	6	7	8	9	10	11	12	13
V _c (réelle)	4.97	5.85	6.745	7.63	8.52	9.4	10.29	11.7
ln RZ _c		2.93	2.929	2.925	2.919	2.909	2.903	2.88
V _c (cal)		5.9	6.745	7.57	8.41	9.3	10.15	11.06
écart (%)		0.8	0	0.69	1.2	1.3	1.3	1.0

n	14	15	16	17	18	19	20	21
V _c (réelle)	12.06	12.95	13.83	14.72	15.61	16.49	17.38	18.27
ln RZ _c	2.87	2.854	2.842	2.8303	2.818	2.806	2.795	2.78
V _c (cal)	11.97	12.9	13.79	14.69	15.59	16.46	17.37	18.27
écart (%)	0.8	0.38	0.32	0.2	0.09	0	0	0

22	23	24	25	26	27	28	29	30
19.15	20.04	20.93	21.81	22.7	23.59	24.47	25.36	2.62
2.77	2.764	2.753	2.745	2.736	2.730	2.726	2.714	2.70
19.6	19.99	20.85	21.63	22.4	23.18	24.04	24.68	2.547
0	0,27	0.38	0.84	1.1	1.73	1.77	2.7	2.9

Tableau VII-3
 Résultats des calculs
 pour les Naphtènes (alkyls-cyclohexane)

Conclusion générale

Notre travail constitue une contribution dans l'étude des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières.

Nous pouvons orienter nos recherches sur deux axes

Le premier est constitué par la détermination de la température d'ébullition des hydrocarbures purs par la méthode de la contribution des groupes.

Nous avons créé à cet effet une fonction auxiliaire notée G_{Teb} ; ensuite, nous avons calculé les contributions de groupes de quatre familles d'hydrocarbures :

n-paraffines, n-oléfines, Alkyls-Benzène et Alkyls-cyclohexane.

Nous invitons les chercheurs concernés à déterminer par la méthode citée les contributions de groupes pour les autres hydrocarbures. Ainsi, on pourra faire un logiciel permettant de calculer la température d'ébullition de n'importe quel hydrocarbure dont on connaît la structure, et vice versa.

Le deuxième axe est basée sur l'exploitation des abaques enthalpie - température de Maxwell. Dans ce cadre, nous avons établi des corrélations calculant la chaleur latente de vaporisation, la température et la pression pseudo-critique, la masse molaire, la chaleur spécifique et enfin la tension de vapeur.

Les corrélations établies pour les fractions pétrolières

n	6	7	8	9	10	11	12	13
V _c (réelle)	5.83	6.92	7.89	8.78	9.66	10.5	11.4	12.157
ln RZ _c	3.2472	2.985	2.984	2.9254	2.9	2.87	2.847	2.8116
V _c (cal)	6.16	6.84	7.89	877.1	9.6561	10.55	11.45	12.34
écart (%)	3.96	1.1	0	0.09	0.06	0.5	0.45	1.5

n	14	15	16	17	18	19	20	21
V _c (réelle)	13.056	14	15	16	16.6	17.47	18	17.79
ln RZ _c	2.785	2.769	2.755	2.74	2.644	2.68	2.6415	
V _c (cal)	13.23	14.12	14.97	15.82	16.65	17.47	18.25	19.03
écart (%)	1.50	1.33	0.88	1.1	0.3	0	1.4	3.8

Tableau VII-1
 Résultats des calculs
 pour les n-paraffines